

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS

CENTRO DE CIÊNCIAS E TECNOLOGIAS PARA SUSTENTABILIDADE

PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIAS DOS MATERIAIS

Patricia dos Santos Araújo

**PROPRIEDADES E APLICAÇÕES DE REVESTIMENTOS DE ÓXIDOS
METÁLICOS OBTIDOS POR OXIDAÇÃO ELETROLÍTICA A PLASMA E
DOPAGEM ANÓDICA UTILIZANDO RESÍDUO DE LAMA VERMELHA**

Sorocaba

2023

Patricia dos Santos Araújo

**PROPRIEDADES E APLICAÇÕES DE REVESTIMENTOS DE ÓXIDOS
METÁLICOS OBTIDOS POR OXIDAÇÃO ELETROLÍTICA A PLASMA E
DOPAGEM ANÓDICA UTILIZANDO RESÍDUO DE LAMA VERMELHA**

Tese apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Ciências dos Materiais para obtenção do título de Doutora em Ciências dos Materiais.

Orientação: Prof. Dr. Francisco Trivinho-Strixino.

Coorientação: Prof. Dr. Vagner Romito de Mendonça.

Financiamento: Capes

Sorocaba

2023

Araújo, Patricia dos Santos

Propriedades e aplicações de revestimentos de óxidos metálicos obtidos por oxidação eletrolítica a plasma e dopagem anódica utilizando resíduo de lama vermelha / Patricia dos Santos Araújo -- 2023.
114f.

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

Orientador (a): Francisco Trivinho-Strixino

Banca Examinadora: Adriana de Oliveira Delgado Silva, Lucia Helena Mascaro Sales, Mariana de Souza Sikora, Raphael Nagao de Sousa

Bibliografia

1. Oxidação Eletrolítica a Plasma, Fotocatálise Heterogênea, Dopagem Anódica. I. Araújo, Patricia dos Santos. II. Título.

Ficha catalográfica desenvolvida pela Secretaria Geral de Informática (SIn)

DADOS FORNECIDOS PELO AUTOR

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



UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS

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

Folha de Aprovação

Defesa de Tese de Doutorado da candidata Patrícia dos Santos Araújo, realizada em 28/06/2023.

Comissão Julgadora:

Prof. Dr. Francisco Trivinho Strúdio (UFSCar)

Profa. Dra. Adriana de Oliveira Delgado Silva (UFSCar)

Profa. Dra. Lucía Helena Mascaro Sales (UFSCar)

Profa. Dra. Mariana de Souza Sikora (UTFPR)

Prof. Dr. Raphael Nagao de Sousa (UNICAMP)

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

AGRADECIMENTO

Agradeço primeiramente a Deus. Agradeço a minha família pelo apoio durante toda minha jornada acadêmica até aqui. Sem o apoio de vocês eu não seria capaz de realizar este projeto.

Aos relacionados com o trabalho, agradeço meu orientador Prof. Dr. Francisco e meu co-orientador Prof. Dr. Vagner por todo auxílio e suporte durante esse grande desafio. Aos colegas de laboratório do grupo PPGCM.

Agradeço a CBMM por fornecer o Niobio e à Companhia Brasileira de Alumínio por fornecer a Lama Vermelha, utilizados nestes estudos.

Também agradeço a agência de fomento CAPES pela bolsa concedida.

RESUMO

A Oxidação Eletrolítica a Plasma (PEO) é uma técnica de processamento de metais, em que uma alta diferença de potencial é aplicada entre dois eletrodos, cátodo e ânodo. Durante esse processo há um fenômeno de ruptura dielétrica ocasionada quando a espessura da camada de óxido que se forma atinge um limite e faz com que surjam micro descargas por toda superfície do material que sinterizam e cristalizam o óxido formado aderido ao substrato. A camada de óxido produzida sob essas condições pode ter características, como alta resistência mecânica ou foto atividade. As condições de processamento, como composição, concentração ou temperatura do eletrólito utilizado durante a formação dos revestimentos, afetam a composição e a morfologia dos revestimentos produzidos, alterando suas propriedades. Neste trabalho são apresentados resultados do processo de tratamento de superfície do metal Nióbio nas condições sob regime de PEO. Foi utilizada uma fonte de corrente contínua em regime galvanostático e controle de temperatura do eletrólito. Também foram observadas as propriedades fotocatalíticas dos revestimentos. Os trabalhos podem ser divididos em três partes: 1) investigação da influência de diferentes eletrólitos na curva de anodização da síntese dos revestimentos de Nb_2O_5 . Os substratos de Nióbio após anodização em meio ácido ($C_2H_2O_4$ e H_3PO_4) e meio básico (KOH), foram caracterizados e testados quanto a foto atividade; 2) investigação da inserção de diferentes quantidades em percentagem de massa da Lama Vermelha em solução de $C_2H_2O_4$, durante o processo de anodização. A Lama Vermelha é um resíduo alcalino proveniente da indústria do alumínio e foi utilizada como dopante; 3) o estudo da temperatura e composição do eletrólitos nas oscilações de potencial e foto atividade dos revestimentos. Nessa etapa foram investigados a variação de temperatura do eletrólito na síntese dos revestimentos utilizando diferentes composições de eletrólitos ($C_2H_2O_4$ a 2 e $25^\circ C$, H_3PO_4 a 15 e $30^\circ C$, KOH a 15 e $25^\circ C$ e $C_2H_2O_4+1\%$ de lama a 15 e $25^\circ C$). As amostras foram caracterizadas por técnicas como microscopia eletrônica de varredura (MEV), espectroscopia por energia dispersiva (EDS), difração de raios X (DRX) e espectroscopia de refletância difusa (DRS). A eficiência fotocatalítica foi investigada utilizando testes de fotodegradação em câmara de UV com amostras imersas em solução aquosa de Azul de Metileno (MB) e Rodamina B (RhB). Durante a síntese em diferentes tipos de eletrólitos, foram observados diferentes comportamentos das curvas de temperatura e tensão (V) em função da carga (C). Como consequência as amostras apresentaram morfologia, composição química e estrutural variada de acordo como os parâmetros de síntese e adição de dopante. As amostras anodizadas com eletrólito contendo solução $0,1\text{ mol.L}^{-1}$ de $C_2H_2O_4$ e adição de lama até 0,75%, apresentaram eficiência fotocatalítica superior em comparação com outras condições estudadas. Esse resultado foi explicado pelas caracterizações destas amostras demonstrando em sua morfologia poros de tamanho e formatos regulares distribuídos por toda superfície, formação de Nb_2O_5 ortorrômbico, *band gap* estimado entre 3,12 e 3,27 eV. Após a adição da Lama Vermelha ao eletrólito, foram encontrados elementos como Al e Si nos revestimentos produzidos e a dopagem de pequena % desses elementos na superfície dos revestimentos se mostrou eficaz no aumento da velocidade de degradação do corante MB nos primeiros 60 minutos de ensaio.

Palavras-chave: Oxidação Eletrolítica a Plasma, Fotocatálise Heterogênea, Dopagem anódica, Lama Vermelha, Nb_2O_5 .

ABSTRACT

Plasma Electrolytic Oxidation (PEO) is a metal processing technique where a high potential difference is applied between two electrodes, cathode and anode. During this process there is a phenomenon of dielectric breakdown caused when the thickness of the oxide layer that forms reaches a limit and causes micro discharges to appear throughout the surface of the material that sinter and crystallize the formed oxide adhered to the substrate. The oxide layer produced under these conditions can have characteristics such as high mechanical strength or photoactivity. Processing conditions, such as composition, concentration or temperature of the electrolyte used during the formation of coatings, affect the composition and morphology of the produced coatings, altering their properties. This work presents results of the process of surface treatment of Niobium metal under PEO conditions, using a system consisting of a direct current source in galvanostatic regime and temperature control of the electrolyte. The photocatalytic properties of the coatings are also observed. The work can be divided into three parts: 1) investigation of the influence of different electrolytes on the anodizing curve of the synthesis of Nb_2O_5 coatings. Niobium substrates after anodization in acid medium ($\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4$ and H_3PO_4) and basic medium (KOH) were characterized and tested for photoactivity; 2) investigation of the insertion of different amounts in mass percentage of Red Mud in $\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4$ solution, during the anodizing process. Red Mud is an alkaline residue from the aluminium industry and was used as a dopant; 3) the study of the temperature and composition of the electrolytes in the oscillations of potential and photoactivity of the coatings. In this step, the temperature variation of the electrolyte in the synthesis of the coatings was investigated using different compositions of electrolytes ($\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4$ at 2 and 25°C, H_3PO_4 at 15 and 30 °C, KOH at 15 and 25°C and $\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4$ +1% of mud at 15 and 25°C). The samples were characterized by techniques such as scanning electron microscopy (SEM), energy dispersive spectrometry (EDS), X-ray diffraction (XRD) and diffuse reflectance spectroscopy (DRS). The photocatalytic efficiency was investigated using photodegradation tests in a UV camera with samples in contact with an aqueous solution of Methylene Blue (MB) and Rhodamine B (RhB). During the synthesis in different types of electrolytes, different behaviour of temperature and voltage curves (V) as a function of charge (C) were observed. As a consequence, the samples presented morphology and varied chemical and structural composition according to the parameters of synthesis and addition of dopant, the samples anodized with electrolyte containing 0.1 mol.L⁻¹ solution of $\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4$ and addition of sludge up to 0.75% , showed superior photocatalytic efficiency compared to other studied conditions. This result was explained by the characterizations that showed morphology with pores of regular size and shape with distribution over the entire surface, formation of orthorhombic Nb_2O_5 , band gap estimated between 3.12 to 3.27 eV. After the inclusion of the red mud to the electrolyte, elements such as Al and Si were found in the coatings produced and the doping of a small % of these elements on the surface of the coatings proved to be effective in increasing the degradation rate of the MB dye in the first 60 minutes of the test.

Keywords: Plasma Electrolytic Oxidation, Heterogeneous Photocatalysis, Anodic Doping, Red Mud, Nb_2O_5 .

LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Imagens de processos de eletrodos em eletrólise de soluções aquosas (A), representações esquemáticas dos fenômenos de transporte (B) ocorrendo durante anodização (a) e PEO com polaridade anódica (b).....	16
Figura 2: Representação do mecanismo de absorção e incorporação de partículas no revestimento de PEO em duas etapas: absorção e incorporação.	19
Figura 3: Imagens de satélite de falha em estocagem de Lama em Muri, localizado na Índia.	25
Figura 4: Esquemas com imagem A contendo diagrama de bandas para materiais (a) condutores, (b) semicondutores e (c) isolantes. Imagem B contendo representação do processo de fotocatalise heterogênea na superfície de um semicondutor.	28
Figura 5: Esquema geral – obtenção de PEO em substrato de Nióbio com diferentes tipos de eletrólitos e subsequente caracterização dos revestimentos.	30
Figura 6: Imagens do substrato de nióbio (A) antes do lixamento, (B) após o polimento e (C) bloco de polimento utilizado no refinamento da superfície antes da anodização.	31
Figura 7: Imagem do substrato de Nióbio fixado na barra de liga de solda (A) e imagem do reator com sistema de eletrodos e eletrólito com nível até a altura exposta do substrato (B)..	32
Figura 8: Imagem do sistema de anodização utilizado (A), detalhe do reator com eletrodos e mangueiras de entrada e saída de água refrigerada (B).....	33
Figura 9: Experimentos para síntese dos revestimentos de Nb ₂ O ₅ com inclusão de Lama Vermelha no eletrólito, caracterização e testes das propriedades fotocatalíticas.	34
Figura 10: Imagens com reatores contendo soluções eletrolíticas de concentração 0,1 mol.L ⁻¹ de ácido oxálico e após adição de 0,25% de Lama Vermelha.....	35
Figura 11: Esquema do sistema para ensaio de fotodegradação de solução aquosa de corante MB.....	41
Figura 12: Cronopotenciograma e análise morfológica das amostras Nb_C ₂ H ₂ O ₄ (A), Nb_H ₃ PO ₄ (B) e Nb_KOH (C). As imagens representam o comportamento da Tensão (V) em função da Carga (C) e fotografias das emissões observadas durante a fase II (a).....	43
Figura 13: Gráfico de obtenção da equação da reta e coeficiente angular da curva de Tensão x Carga da primeira fase de anodização da amostra Nb_C ₂ H ₂ O ₄	44
Figura 14: Quadro com indicadores eletroquímicos da Fase I (A), Fase II (B) e Fase III (C), coletados através das curvas de Tensão (V) versus Carga (C) das amostras Nb_C ₂ H ₂ O ₄ , Nb_H ₃ PO ₄ e Nb_KOH.	44
Figura 15: Ilustração dos pontos de coleta de dados das características consideradas como indicadores de cada fase das curvas de Tensão (V) x Carga (C).....	45
Figura 16: Micrografias superficiais (a) e transversais (b) das amostras Nb_C ₂ H ₂ O ₄ (A), Nb_H ₃ PO ₄ (B) e Nb_KOH (C).....	50

Figura 17: Difractogramas do substrato de Nióbio (A) e amostras Nb_C ₂ H ₂ O ₄ (B), Nb_H ₃ PO ₄ (B) e Nb_KOH (C).	52
Figura 18: Espectros por EDS das amostras Nb_C ₂ H ₂ O ₄ , Nb_H ₃ PO ₄ e Nb_KOH.	54
Figura 19: Espectro de reflectância difusa (A) com imagem dos revestimentos óxidos obtidos após anodização das amostras Nb_C ₂ H ₂ O ₄ (a), Nb_H ₃ PO ₄ (b) e Nb_KOH (c), gráfico de derivada de R% (B) e gráfico de Tauc para estimativa de <i>band gap</i> (C).	55
Figura 20: Gráficos de % degradação de corante após teste estático para MB (A) e Rodamina B (B).	56
Figura 21: Curvas C/C ₀ em função do tempo de fotodegradação realizados em corante MB (A) e RhB (B) da amostra preparada em solução eletrolítica de 0,1 mol.L ⁻¹ de C ₂ H ₂ O ₄ , e após vários ciclos de reuso do mesmo revestimento em contato com soluções de moléculas controle novas.	58
Figura 22: Curvas de Tensão x Carga obtidas durante tratamento de substrato de Nióbio em solução de concentração 0,1 mol.L ⁻¹ de ácido oxálico e Lama Vermelha. Amostras em triplicata de 0L, 025L, 050L, 075L e 1L.	62
Figura 23: Imagem das amostras 0L (A) e 025L durante o tratamento por anodização e suas emissões óticas. As setas indicam os locais das microdescargas observadas.	63
Figura 24: Ilustração com detalhes das curvas de Tensão (V) x Carga (C) em amostras produzidas com adição de diferentes % de adição de Lama Vermelha no eletrólito.	64
Figura 25: Gráfico com impacto da Lama Vermelha nos indicadores início da fase III- C (A), período das oscilações – V (B), n° das oscilações – s (C), frequência das oscilações - Hz (D)	65
Figura 26: Difractogramas das amostras 0L, 025L, 050L, 075L e 1L.	67
Figura 27: Gráfico com valores calculados de tamanho médio de cristalito (nm) para os revestimentos produzidos com diferentes % de adição de lama no eletrólito para o tratamento por PEO (amostras 0L, 025L, 050L, 075L e 1L).	68
Figura 28: Micrografias das amostras 0L (A), 025L (B), 050L (C), 075L (D) e 1L (E).	69
Figura 29: Micrografias transversais das amostras contendo diferentes percentuais de adição de lama (A) e gráfico das espessuras médias dos revestimentos (B).	70
Figura 30: Espectrograma por EDS das amostras de substrato de Nióbio após o tratamento por PEO em eletrólito de ácido oxálico de concentração 01 mol.L ⁻¹ e adição de diferentes percentuais de Lama Vermelha (A), gráfico com % atômicos dos elementos em cada amostra (B) e os mapas com a distribuição dos elementos para as amostras 050L e 1L (C).	71
Figura 31: Detalhe dos espectros com os picos de raios x atribuídos ao Alumínio (A) e Ferro (B), resultados calculados por EDS de % atômico do Alumínio (A) e Ferro (B).	72
Figura 32: Gráficos reflectância difusa expressos em R% (A) e cálculo estimado de <i>band gap</i> pelo método TAUC (B) das amostras contendo Lama Vermelha.	73

Figura 33: Medidas de percentual de transmitância (T%) realizadas por espectroscopia ATR – IR.	74
Figura 34: Gráficos de % degradação de corante após teste estático para MB (A) e RhB (B).	76
Figura 35: Gráfico contendo os resultados de C/C ₀ de 6h de teste de fotocatalise com 180 minutos de amostra no escuro (A) e 180 minutos de exposição à luz UVC (B).	78
Figura 36: Curvas de C/C ₀ para os 4 ciclos de fotocatalise com exposição à luz UV das amostras 0L (A) e 050L (B).	80
Figura 37: Curvas cronopotenciométricas (Tensão V x Carga – C) das amostras produzidas em diferentes tipos de eletrólito e temperaturas.	83
Figura 38: Micrografias superficiais dos revestimentos obtidos após a síntese em eletrólitos de diferentes composições e temperatura.	84
Figura 39: Diagrama com resultado de estimativa de tamanho médio de cristalito do Nb ₂ O ₅ ortorrômbico, pico em 28,2° nm (A) e difratograma das amostras produzidas em diferentes tipos de solução eletrolítica e temperaturas. Linhas tracejadas rosa indicam planos da fase Cúbica do Nb (JCPDS 36-789) e linhas tracejadas cinzas indicam planos da fase ortorrômbica do Nb ₂ O ₅ (JCPDS 27-1003).	87
Figura 40: Gráfico de barras com degradação do azul de metileno após 2h de exposição à luz UVC e em contato com amostras de Nb ₂ O ₅ produzidos em diferentes tipos e temperaturas do eletrólito.	89
Figura 41: Curva de comportamento cinético C/C ₀ (A) e – ln C/C ₀ (B) das amostras de reuso após tratamentos.	106
Figura 42: Curva de comportamento cinético C/C ₀ (A) e – ln C/C ₀ (B) do reaproveitamento das amostras reanodizadas por 10 e 5 minutos.	108
Figura 43: Micrografia de amostra de Lama Vermelha escala com 200µm e detalhe com escala 30 µm (A), imagem por EDS dos elementos encontrados na amostra de Lama Vermelha (B), percentual em massa e atômico dos elementos encontrados (C) e espectrograma com picos de intensidade da amostra de Lama Vermelha (D).	109
Figura 44: Difratograma de amostra em pó de Lama Vermelha.	110

LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Códigos dos revestimentos obtidos por oxidação eletrolítica a plasma em diferentes tipos de eletrólito.	33
Tabela 2: Códigos dos revestimentos obtidos por oxidação eletrolítica a plasma em eletrólito de ácido oxálico e adição de Lama Vermelha.	36
Tabela 3: Propriedades químicas corantes Azul de metileno (MB) e Rodamina B (RhB)	40
Tabela 4: Registro de valores de pH, condutividade e temperatura média dos eletrólitos utilizados para tratamento de substrato de Nióbio por PEO.....	49
Tabela 5: Resultados da constante de velocidade de degradação e R^2 para testes cinéticos em corantes Azul de metileno e Rodamina B.	60
Tabela 6: Quadro com indicadores eletroquímicos da fase III.....	64
Tabela 7: Valores registrados de Ph, Condutividade do eletrólito (mS/cm^2) e temperatura média ($^{\circ}C$) durante processamento por PEO.....	66
Tabela 8: Listagem dos artigos em que o Nióbio foi utilizado como substrato para para síntese de revestimentos óxidos por PEO.....	104
Tabela 9: Resultados de constante de pseudo-primeira ordem e R-quadrado após ajuste linear das curvas $-\ln(C/C_0)$ das amostras de reuso após tratamentos.....	107
Tabela 10: Resultados de constante de pseudo-primeira ordem e R^2 após ajuste linear das curvas $-\ln(C/C_0)$ das amostras reanodizadas por 10 e 5 minutos.	108

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

Abs Absorbância

CBA Companhia Brasileira Alumínio - Votorantim Metais S.A.

CBMM Companhia Brasileira de Metalurgia e Mineração

DC Corrente contínua

DRS Espectroscopia de Refletância Difusa

DRX Difração de Raios X

EDS Espectrometria de Energia Dispersiva

eV Eletrovolts

JCPDS Joint Committee on Powder Diffraction Standards

KM Kubelka-Munck

MB Azul de Metileno

MEV Microscopia Eletrônica de Varredura

ODS Objetivos Desenvolvimento Sustentável

PED Plasma Eletrolítico para Deposição

PEO Oxidação Eletrolítica a Plasma

POA's Processos Oxidativos Avançados

PVC Cloreto de Polivinila

RhB Rodamina B

UV Ultravioleta

SUMÁRIO

RESUMO.....	6
ABSTRACT	7
1 INTRODUÇÃO	11
2 OBJETIVOS	14
3 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA.....	15
3.1 SÍNTESE POR OXIDAÇÃO ELETROLÍTICA A PLASMA (PEO)	15
3.2. DOPAGEM ANÓDICA	18
3.3 NIÓBIO: CARACTERÍSTICAS DO METAL, PRODUÇÃO E APLICAÇÕES ...	21
3.5 PROCESSOS OXIDATIVOS AVANÇADOS (POA)	26
4 METODOLOGIA.....	30
4.1 SÍNTESE DOS REVESTIMENTOS DE Nb ₂ O ₅	30
4.1.1 Preparo do Substrato.....	30
4.1.2 Preparo do eletrólito	31
4.1.3 Sistema de anodização.....	32
4.1.4 Nomenclatura das amostras	33
4.2 ADIÇÃO DE LAMA VERMELHA EM ELETRÓLITO DE ÁCIDO OXÁLICO .	34
4.3 CARACTERIZAÇÕES DAS AMOSTRAS	36
4.3.1 Caracterizações morfológicas.....	36
4.3.3 Caracterização estrutural	37
4.3.4 Caracterização ótica.....	38
4.4 TESTE DAS PROPRIEDADES FOTOCATALÍTICAS	39
5 RESULTADOS E DISCUSSÕES	42
5.1 INVESTIGAÇÃO DE ELETRÓLITO BASE PARA SUBSTRATO ANODIZAÇÃO DE SUBSTRATO DE NIÓBIO	42
5.1.1 Comportamento eletroquímico durante o tratamento por PEO.....	42
5.1.2 Caracterização do eletrólito	48
5.1.3 Caracterização morfológica e química	49
5.1.4 Composição química e análise microestrutural dos revestimentos.	51
5.1.5 Propriedades óticas	54
5.1.6 Estudo da fotoatividade dos revestimentos de Nb ₂ O ₅	55
5.2 SÍNTESE E PROPRIEDADES FOTOCATALÍTICAS DOS REVESTIMENTOS DE Nb ₂ O ₅ OBTIDOS POR OXIDAÇÃO ELETROLÍTICA A PLASMA (PEO) E DOPAGEM ANÓDICA DE LAMA VERMELHA	62
5.2.1 Comportamento eletroquímico durante o tratamento por PEO.....	62
5.2.2 Características do eletrólito com adição de Lama Vermelha	66
5.2.3 Caracterização Microestrutural.....	66
5.2.4 Caracterização morfológica dos revestimentos anódicos.....	69

5.2.6 Composição Química	71
5.2.7 Caracterização ótica:.....	73
5.2.8 Avaliação das propriedades fotocatalíticas.....	75
5.3 VARIAÇÃO DA TEMPERATURA DA SOLUÇÃO ELETROLÍTICA NA SÍNTESE DE REVESTIMENTOS DE Nb ₂ O ₅	81
CONCLUSÕES.....	91
REFERÊNCIAS	94
APÊNDICE A - RESUMO DE TRABALHOS COM A UTILIZAÇÃO DE NÍOBIO COMO SUBSTRATO PARA SÍNTESE DE REVESTIMENTOS POR PEO.....	104
APÊNDICE B - ESTUDO DE DIFERENTES TRATAMENTOS PARA REUTILIZAÇÃO DO SEMICONDUTOR	106
APÊNDICE C - CARACTERIZAÇÕES DA LAMA VERMELHA	109

1 INTRODUÇÃO

A Oxidação Eletrolítica a Plasma (PEO) é uma técnica de processamento de materiais metálicos, em que uma alta diferença de potencial é aplicada entre dois eletrodos, cátodo e ânodo. Durante esse processo ocorre um fenômeno chamado ruptura dielétrica ocasionada quando a espessura da camada de óxido que se forma atinge um limite e faz com que surjam micro descargas por toda superfície do substrato que sinterizam e cristalizam o óxido formado aderido ao substrato (YEROKHIN et al., 1999). Diferentes condições de síntese, como a composição, temperatura e pH da solução eletrolítica utilizada, ou o modo de aplicação do potencial: galvanostático ou potenciostático, resultam em revestimentos cerâmicos com composições ou morfologia diferentes e conseqüentemente, propriedades diferentes (SANTOS; TRIVINHO-STRIXINO; PEREIRA, 2013). Contudo, com o intuito de otimizar algumas destas propriedades, pela alteração da estrutura e composição dos revestimentos, existe a possibilidade de adição de partículas ou íons ao eletrólito, que durante o processamento do material podem ser incorporadas e fundidas ao revestimento aderido ao substrato (LU et al., 2016b; MATYKINA et al., 2017). Quando se utiliza de íons o processo passa a ser denominado de dopagem anódica (JANAINA SOARES SANTOS, 2012; SANTOS; TRIVINHO-STRIXINO; PEREIRA, 2013; SIKORA, 2011; TRIVINHO-STRIXINO, F., 2007; TRIVINHO-STRIXINO; GUIMARÃES; PEREIRA, 2008; TRIVINHO-STRIXINO; SANTOS; SOUZA SIKORA, 2017).

Atualmente, os estudos envolvendo a síntese de revestimentos por PEO, utilizam metais como Alumínio, Titânio, Magnésio, Zircônio e suas ligas como substrato (CLYNE; TROUGHTON, 2019), mas são poucos os trabalhos que aplicam o metal Nióbio diretamente como ânodo. O produto da anodização por PEO do Nióbio metálico é o revestimento de Nb_2O_5 . Essa camada de óxido pode gerar revestimentos para diferentes aplicações, como superfícies biocompatíveis que melhoram a osseointegração (CANEPA et al., 2021; PEREIRA et al., 2018), materiais com alta resistência à corrosão (SOWA et al., 2014a, 2016) ou superfícies com óxidos semicondutores que melhoram a propriedade fotocatalítica (STOJADINOVIC et al., 2015). Por ser uma técnica economicamente viável na produção de revestimentos com alta resistência ao desgaste e boa aderência ao substrato (BAYATI et al., 2011), o processamento de substratos metálicos de Nióbio por PEO pode ser uma alternativa interessante na produção de materiais semicondutores com propriedades fotocatalíticas. O Nb_2O_5 possui energia de *band gap* na faixa de 3,1 a 4,0 eV, e absorção no espectro de luz adequado para aplicações em

fotocatálise (CHEN et al., 2007; LOPES et al., 2015). Nesse caso, o revestimento produzido por PEO é de grande interesse para a aplicação em fotocatalise heterogênea devido à maior facilidade de recuperação e reutilização do óxido semiconductor aderido ao substrato, diferente de processos semelhantes que empregam nanopartículas dispersas em meio aquosos (ORSETTI et al., 2021). Um exemplo de como o tratamento por PEO pode auxiliar na síntese de revestimentos cristalinos, com composição de fase e alta área superficial foi o estudo de Friedemann *et al.* onde foi investigada a influência do eletrólito utilizado durante o tratamento por PEO. Amostras de Ti cp grau 1 foram anodizadas, obtendo material tratado com variações em características como tamanho do cristalito e proporção de fase Anatase e Rutilo. Na amostra produzida com eletrólito de $0,5 \text{ mol.L}^{-1}$ de NaOH, foram obtidas além de proporções de fase Anatase e Rutilo, percentuais de degradação dos corante MB e RhB similares a amostra de controle utilizada (Ti P25, considerado referência devido seu alto comportamento fotocatalítico) (FRIEDEMANN et al., 2018).

Estrategicamente, o Nióbio é um mineral interessante pois é encontrado em sua maior parte, em jazidas localizadas no Brasil, Canadá e Austrália. Entre estes países, o Brasil possui a maior reserva mineral deste elemento (mais de 98% das reservas mundiais) e, conseqüentemente, possui a maior produção mundial (ALVES; COUTINHO, 2015; LOPES et al., 2015; SOUZA, R. M. F.; FERNANDES, E. F.; GUERRA, W., 2013). Estima-se que a Companhia Brasileira de Metalurgia e Mineração (CBMM), situada em Minas Gerais (estado com mais de 80% de produção de Nióbio do país), possui reservas com durabilidade de aproximadamente 400 anos (ALVES; COUTINHO, 2015). A grande participação do Brasil no fornecimento do Nióbio consumido em escala mundial faz com que seja de grande interesse aos estudos visando o desenvolvimento do material para novas aplicações, dessa forma aumentando a demanda comercial pelo metal (OLIVEIRA et al., 2023; SOUZA, R. M. F.; FERNANDES, E. F.; GUERRA, W., 2013).

Outro ponto de interesse explorado neste o trabalho é a utilização do resíduo conhecido como Lama Vermelha. Este material é proveniente do processo de extração do alumínio da bauxita. De aspecto vermelho terroso, é uma lama cáustica que contém em sua composição alto teor de óxidos de Alumínio, Ferro, Silício e em menor quantidade óxidos de Titânio, Cálcio, Sódio, Magnésio entre outros. A exata composição química da Lama Vermelha pode variar de acordo com a bauxita extraída e do processo de beneficiamento realizado (ANTUNES et al., 2012). No trabalho desenvolvido, este material foi utilizado como fonte de íons dopantes para

incorporação durante a síntese em revestimentos de Nb_2O_5 , gerando óxidos semicondutores dopados e com propriedades diferenciadas. No Brasil existe um grande volume de lama estocada em barragens, representando diversos riscos à população e ao meio ambiente (SOTTOVIA, 2015). Devido a sua composição química, há o potencial de aplicação da Lama Vermelha no eletrólito durante processamento de revestimentos para o tratamento anódico de metais por síntese eletrolítica (ANTUNES et al., 2012, 2014; SOTTOVIA et al., 2014). A utilização deste rejeito para esse propósito pode indicar uma alternativa lucrativa para sua aplicação e remediação.

O tema central deste trabalho é a união do método de síntese de revestimentos cerâmicos por PEO em substratos de Nb com a dopagem anódica utilizando a Lama Vermelha como fonte de íons, e sua posterior aplicação como fotocatalisadores heterogêneos. Este estudo teve como objetivo investigar a produção de revestimentos de óxidos anódicos obtidos por PEO em substratos de Níobio em diferentes parâmetros de tratamento, com e sem a Lama Vermelha. A primeira parte do estudo explora a utilização de eletrólitos com diferentes composições na obtenção revestimentos de Nb_2O_5 . A segunda parte investiga a adição de diferentes quantidades de resíduo de Lama Vermelha na solução eletrolítica. A eficiência fotocatalítica é explorada e comparada em ambas as partes. Para propor algumas explicações sobre os efeitos observados nos diferentes revestimentos preparados, a resposta eletroquímica, na forma de curvas de anodização, foi registrada durante o processo de tratamento anódico. Foram realizadas caracterizações morfológicas, de composição química, microestrutura e cálculo estimado de *band gap* dos revestimentos semicondutores produzidos. Foram alcançadas conclusões sobre a natureza dos diferentes materiais preparados e como eles influenciam nas propriedades fotocatalíticas.

2 OBJETIVOS

O objetivo geral é estudar a produção de revestimentos de óxidos metálicos obtidos por Oxidação Eletrolítica a Plasma, a dopagem anódica utilizando Lama Vermelha e as propriedades fotocatalíticas das amostras sintetizadas.

Os objetivos específicos do trabalho são:

- Investigar diferentes composições de eletrólitos na síntese por PEO de Nb_2O_5 .
- Utilizar o resíduo de Lama Vermelha na solução eletrolítica como elemento dopante.
- Caracterizar e identificar a influência das condições de processamento na morfologia, composição química, microestrutura e estimativa de *band gap* dos revestimentos obtidos em substrato de Nióbio.
- Estudar as propriedades fotocatalíticas dos revestimentos de Nb_2O_5 produzidos e a influência da inclusão de elementos da Lama Vermelha nessa propriedade.

3 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

Para as revisões ou discussões desenvolvidas na fundamentação teórica foram levados em consideração os temas importantes para o entendimento e discussão do trabalho em questão. É evidente que o tema possui uma vasta quantidade de informações como referencial teórico, porém algumas questões foram priorizadas, como conceitos básicos do processo de anodização PEO, o processo de fotocatalise, informações relevantes sobre os materiais a serem utilizados e sua sinergia com as técnicas acima descritas.

3.1 SÍNTESE POR OXIDAÇÃO ELETROLÍTICA A PLASMA (PEO)

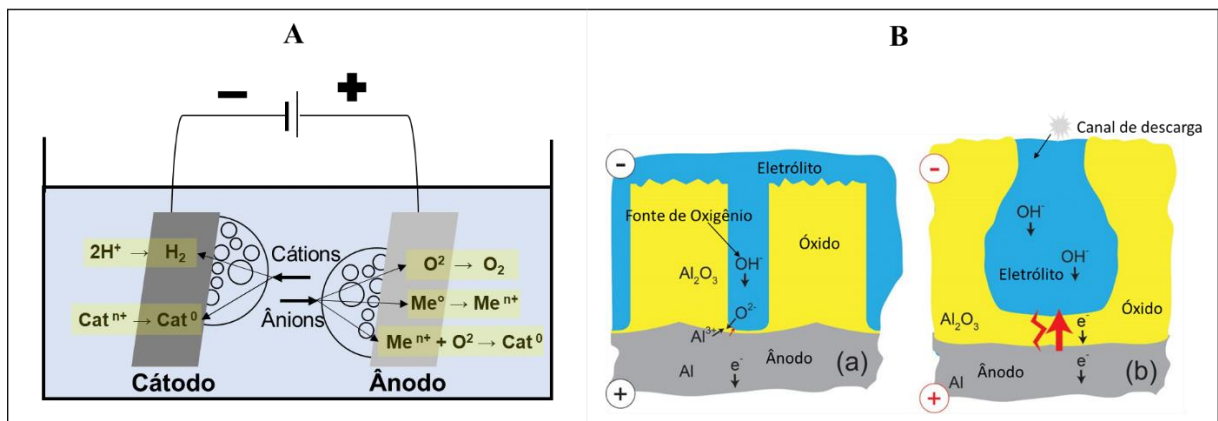
O processo de obtenção de revestimentos por PEO (*Plasma Electrolytic Oxidation*), que pode ser denominado (YEROKHIN et al., 1999) como plasma eletrolítico para deposição (PED), permite a síntese de óxidos anódicos, espessos, uniformes e fortemente aderidos ao substrato metálico, sem que o mesmo seja submetido a um sistema com alta complexidade de equipamentos ou utilização de altas temperaturas de processo (CLYNE; TROUGHTON, 2019). É um método de eletrólise em soluções aquosas (Figura 1-A) em que é aplicada uma diferença de potencial entre dois eletrodos, sendo o ânodo como o substrato de interesse para o tratamento, imersos em uma solução eletrolítica aquosa (YEROKHIN et al., 1999). A diferença entre o PEO e um processo de anodização convencional é a utilização de tensões (V) mais altas, ou seja, a aplicação de alto potencial elétrico entre a amostra (eletrodo positivo, ânodo) e o cátodo. Com o crescimento do revestimento e aumento da espessura do óxido formado, ocorre a ruptura dielétrica, que pode ser observada através das microdescargas na superfície do eletrodo de trabalho (CLYNE; TROUGHTON, 2019). Durante a anodização convencional, a oxidação ocorre através do transporte contínuo de íons, e a reação de oxidação ocorre no ânodo, pois os íons OH^- chegarão a ele através do eletrólito e dentro de uma fina camada de óxido, sendo uma fonte do oxigênio necessário (Figura 1-B). No PEO ocorre uma combinação de átomos de metal e oxigênio ou íons dentro do canal de descarga. O fluxo de elétrons através do óxido pode ser limitado por uma taxa relativamente lenta de chegada dos íons OH^- , a qual garante que o campo elétrico através da camada de óxido atinja um nível suficiente para a formação de descarga por plasma (Figura 1-B).

Através do perfil de tensão-corrente característico de um processo de anodização, Yerokhin e seus colaboradores descreveram o mecanismo de formação do plasma eletrolítico, nos sistema metal-eletrólito e formação do óxido por PEO (YEROKHIN et al., 1999). Ao

observar o comportamento de acordo com a variação de tensão, no momento em que o potencial aumenta, o filme passivo obtido no início com potencial elétrico mais baixo é dissolvido dando lugar a um mais poroso. Com o campo elétrico intenso o suficiente, ocorre a ruptura dielétrica, aparecendo pequenas centelhas que, com uma diferença de potencial mais elevada, transformam-se em microarcos, ocorrendo liberação de gás e formação do filme óxido cristalino. Durante a ruptura dielétrica o aumento da corrente elétrica é limitado pela ação dos gases reacionais (O_2 ou H_2) sobre a superfície do eletrodo, até o momento em que o eletrodo é envolvido pelo envelope de plasma, que é formado pela vapor gasoso. Esse fenômeno de ionizado pode ser visualizado através da emissão das faíscas e bolhas gasosas. (YEROKHIN et al., 1999)

O plasma modifica a eletrólise por processos térmicos, de difusão, novas reações e transporte de macropartículas. Esse mecanismo facilita a produção de camadas de óxido mais espessas, estruturas de maior dureza e alta cristalinidade, pois as descargas liberam grandes quantidades de calor, que promovem a cristalização no material óxido circundante (CLYNE; TROUGHTON, 2019; YEROKHIN et al., 1999).

Figura 1: Imagens de processos de eletrodos em eletrólise de soluções aquosas (A), representações esquemáticas dos fenômenos de transporte (B) ocorrendo durante anodização (a) e PEO com polaridade anódica (b).



Fonte: Adaptado de YEROKHIN et al., 1999 e CLYNE; TROUGHTON, 2019.

Devido a utilização de voltagens mais elevadas, a ocorrência de ruptura dielétrica no óxido que se forma sobre o ânodo e conseqüentemente as micro descargas (faíscas) em sua superfície (WANG et al., 2013; YEROKHIN et al., 1999), há uma alta temperatura no canal de descarga da ordem de 10^3 a 10^4 K e pressão de 10^2 a 10^3 MPa. Durante a formação do revestimento há a dissolução do óxido e a evolução do oxigênio, formando estruturas únicas e complexas. Os fortes campos elétricos presentes nas zonas de faísca contribuem para a

migração dos íons em direção à superfície do metal e a evaporação do solvente e a cristalização dos componentes eletrolíticos facilitam a incorporação das espécies iônicas presentes no banho de eletrolítico na camada de óxido formada sobre o substrato (SOWA et al., 2014b).

Alguns parâmetros experimentais podem ser controlados durante a síntese por PEO, como a densidade de corrente o qual define a taxa de crescimento do revestimento (YEROKHIN et al., 1999). A técnica pode ser operada utilizando fontes de corrente contínua ou alternada, sendo que a escolha interfere na natureza das descargas e consequentemente na eficácia do processo e qualidade do revestimento resultante. Outro parâmetro de influência é a seleção da composição do eletrólito. Este pode ser soluções ácidas ou alcalinas e permite a movimentação das espécies químicas, sendo o principal mecanismo de transporte de oxigênio (Figura 1-B). Parkhutik e Ikonopisov comentam e dão a magnitude geral da intensidade do campo elétrico, o qual pode gerar transporte iônico na “solução sólida do óxido” (IKONOPISOV, 1977; PARKHUTIK, V.P.; ALBELLA; MARTÍNEZ-DUART, 1992). Isso faz com que o óxido formado tenha muitos defeitos substitucionais e vacâncias. Ao desligar-se a fonte de energia elétrica, o campo elétrico cessa, e o transporte iônico “congela” como no exemplo da síntese de ZrO por PEO (TRIVINHO-STRIXINO, F., 2007). Para amostras preparadas por PEO se realizado o *annealing*, os defeitos estruturais de vacâncias de oxigênio são eliminados e afetam as propriedades do óxido. Além da composição, fatores como condutividade, que afeta o fluxo de corrente e o pH podem influenciar a sua microestrutura e propriedades do óxido anódico (CLYNE; TROUGHTON, 2019; ROGOV; SHAYAPOV, 2017).

Os revestimentos de óxidos metálicos processados através do PEO, de modo geral, são mais complexos e espessos em comparação aos produzidos por anodização convencional. Eles também são resistentes e fortemente aderidos ao substrato metálico proporcionando uma maior resistência ao desgaste (CLYNE; TROUGHTON, 2019). O óxido anódico obtido por PEO é formado dentro do plasma à medida que ele esfria e colapsa. O plasma condensa o material como líquido, que é injetado sob alta pressão local, nos poros formados anteriormente na superfície livre e solidificado novamente, fazendo com que haja uma maior formação de porosidade (10-20%) com estrutura complexa. O revestimento de PEO é continuamente reconstruído em toda a sua espessura pela formação das descargas elétricas que ocorrem enquanto o óxido está crescendo, tornando o material mais resistente ao desgaste. Os poros formados podem ser importantes na formação de material com maior área de superfície

específica, característica necessária em aplicações como biomedicina e fotocatalise (CLYNE; TROUGHTON, 2019).

O PEO é utilizado principalmente em ligas de Alumínio, Titânio e Magnésio, que também são conhecidos como metais válvulas, e são metais leves que quando na presença de oxigênio, possibilitam a formação de um óxido passivo em sua superfície (RIZWAN et al., 2018; WALSH et al., 2009). Outros materiais vem sendo estudados: Estanho (HE et al., 2011), Zircônio (SANTOS et al., 2014), Nióbio (PEREIRA et al., 2018) e o Tântalo (MONTERO; FERNÁNDEZ; ALBELLA, 1987). A técnica eletrolítica vem se destacando por ser utilizada em escala industrial, pois permite o revestimento interno e externo de peças de qualquer geometria e tamanho, além de não utilizar materiais nocivos ao meio ambiente (SOTTOVIA, 2015). Por outro lado, essa demanda por maior aplicabilidade e propriedades específicas pode se deparar com algumas restrições para o uso de PEO. A técnica é normalmente empregada para obtenção de propriedades específicas e as condições de síntese variam de acordo com a aplicação almejada (LU et al., 2016b). Uma forma de se obter melhores propriedades dos revestimentos produzidos por PEO é através da dopagem anódica, a qual será discutida na próxima subseção.

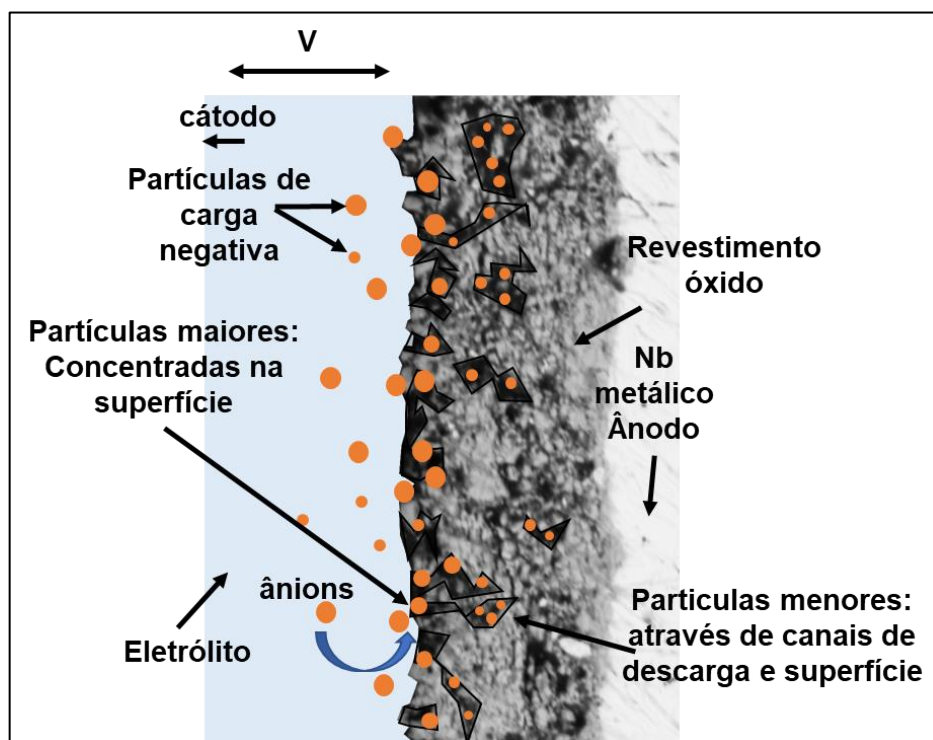
3.2. DOPAGEM ANÓDICA

A dopagem anódica como um método eletroquímico para inserção de íons dopantes em revestimentos óxidos, foi desenvolvida e citada pela primeira vez em um grupo de pesquisa na UFSCar da cidade de São Carlos (BENSADON et al., 1999; SIKORA, 2011) através de dopantes inseridos em revestimentos de ZrO. A dopagem é realizada através da adição dos íons diretamente à solução eletrolítica e estes são introduzidos no revestimento durante o processo de anodização e a formação do óxido anódico (SIKORA, 2011). A técnica é utilizada para modificar a estrutura, composição e propriedades dos revestimentos (LU et al., 2016b), possui baixo custo e possibilita a dopagem de materiais com diferentes íons e quantidades de dopante (SIKORA, 2011; TRIVINHO-STRIXINO, F., 2007).

Geralmente os eletrólitos utilizados na formação dos revestimentos em metais contêm silicatos, fosfatos, fluoreto ou aluminatos, resultando em material de variada composição, morfologia ou microestrutura. As condições de processamento por PEO como o intenso campo elétrico possibilitam o transporte de íons e a migração dos elementos contidos na solução eletrolítica para o óxido sendo incorporados em sua estrutura cristalina (LU et al., 2016b;

SANTOS; TRIVINHO-STRIXINO; PEREIRA, 2013). Os elementos que são introduzidos através do eletrólito na forma de solução ou suspensões sólidas, podem ser incorporados no revestimento de três modos: (a) dentro do óxido principal, formando um óxido misto, (b) como um óxido segregado ou (c) como algum outro tipo de inclusão (CLYNE; TROUGHTON, 2019). Ainda sobre o mecanismo de incorporação de partículas, os poros obtidos durante a formação dos revestimentos podem ser considerados um caminho para a absorção dos íons ou partículas (LU et al., 2016b). Uma possibilidade de transferência das partículas do eletrólito para o revestimento óxido, demonstrada com a Figura 2, é a inserção das partículas em duas etapas, a absorção e incorporação. A absorção ou deposição das partículas carregadas negativamente, ocorre antes do potencial de ruptura, com tendência de as menores partículas penetrarem mais profundamente no revestimento em comparação às maiores. Essas partículas podem ser incorporadas de forma reativa ou inerte dependendo do material e dos parâmetros utilizados durante o processo de PEO (LU et al., 2015, 2016a, 2016b).

Figura 2: Representação do mecanismo de absorção e incorporação de partículas no revestimento de PEO em duas etapas: absorção e incorporação.



Fonte: adaptado de (LU et al., 2016a)

A adição de novos componentes ao eletrólito pode afetar a resposta elétrica do processo de PEO, como por exemplo, durante a anodização de ligas de Mg em corrente constante. Neste caso, ocorreu a redução da taxa de aumento de potencial na presença de partículas de Al_2O_3 ,

implicando em menor taxa de crescimento do revestimento óxido devido a fusão do MgO com Al_2O_3 para a formação do composto MgAl_2O_4 (LI; LUAN, 2012). Outra influência relacionada a introdução de partículas, é o efeito na microestrutura e morfologia dos revestimentos de PEO. Um exemplo é a redução de número ou tamanho de poros (LU et al., 2016b). Em um estudo de filmes produzidos por PEO a partir da liga de Mg AM60B, utilizando uma solução aquosa contendo Titânio em eletrólito de fosfato alcalino, demonstrou-se a formação de revestimento com menor porosidade em comparação à amostra produzida sem dopante (LIANG; HU; HAO, 2007). No exemplo da produção por anodização galvanostática de revestimentos de ZrO_2 dopados com Nb, foi demonstrado que a maior concentração de dopante utilizado, influenciou no aumento do diâmetro médio de poros, além de ocorrer a segregação de fases com precipitação de óxido de Nióbio (SANTOS; TRIVINHO-STRIXINO; PEREIRA, 2013). Outro trabalho em que foram investigadas as propriedades estruturais e de fotoluminescência de revestimentos de ZrO_2 dopados com íons Eutrópio (III), observou-se aumento do tamanho de cristalito em 65% para revestimento contendo Eu em comparação ao não dopado, devido a deformação isotrópica ocorrida com a incorporação dos íons de Eu (III) na matriz do revestimento óxido (TRIVINHO-STRIXINO; GUIMARÃES; PEREIRA, 2008).

A alteração das propriedades dos revestimentos pela técnica de dopagem anódica pode proporcionar desempenho superior como propriedades mecânicas e novas funcionalidades como propriedades antimicrobianas, hidrofobicidade ou propriedades fotocatalíticas (LU et al., 2016b). Como exemplo, pode-se observar o aumento da dureza (de 150 HV para 375 HV) do revestimento de PEO na liga de Mg após a adição de nanopartículas de Al_2O_3 , explicado pelo aumento da fase MgAl_2O_4 (WANG et al., 2014b). As propriedades antimicrobianas foram investigadas em revestimentos de Al_2O_3 dopados com íons de cobre. Os filmes dopados com Cu apresentaram Cu^{2+} e Cu^+ distribuídos na superfície do revestimento óxido, demonstrando alta atividade antimicrobiana (6,58) para as bactérias gram-negativas E. coli (SANTOS et al., 2023). Em uma proposta com a incorporação de agentes antimicrobianos por dopagem anódica, foi realizado o estudo com a observação dos efeitos do tempo de anodização e adição de prata para o tratamento do substrato de Al por PEO. Foi observado que a prata foi depositada de forma homogênea no revestimento óxido, com maior % de adição em amostras tratadas com menor tempo de anodização (TRIVINHO-STRIXINO et al., 2023b).

A síntese de revestimentos dopados produzidos por PEO com o objetivo de melhorar a performance desses materiais em aplicações fotocatalíticas também é descrita na literatura, são

exemplos a dopagem de revestimentos de TiO_2 com íons de S (GORDILLO-DELGADO et al., 2019), Nb (ORSETTI et al., 2022), Eu^{3+} (STOJADINOVIĆ et al., 2016), Tb^{3+} (STOJADINOVIĆ et al., 2018b) e Fe (STOJADINOVIĆ et al., 2018a), além outros exemplos de revestimentos de MgO dopados com nanopartículas de TiO_2 (LI et al., 2012) e Nb_2O_5 dopados com óxidos de Al, P e Si (WU et al., 2022). Pode-se destacar o trabalho onde foi investigada a dopagem de filmes de Al_2O_3 com Nb_2O_5 através da adição de sal de Nióbio no eletrólito, nesse caso o objetivo foi utilizar um substrato de alumínio de baixo custo para obtenção de revestimento óxido, que após a dopagem e formação de estrutura cristalina de Nb_2O_5 , demonstraram resultados significativos de degradação do corante RhB. Outro estudo foi a dopagem de revestimentos de TiO_2 com íons de Ce e Nb, através da adição de sal de oxalato de nióbio e pó de óxido de cério no eletrólito. Os revestimentos obtidos apresentaram variação de tamanho de poros e conseqüentemente área superficial de acordo com o tempo de tratamento, propriedades que influenciaram no desempenho da fotodegradação do corante MB e Metformina.

3.3 NIÓBIO: CARACTERÍSTICAS DO METAL, PRODUÇÃO E APLICAÇÕES

O elemento Nióbio (Nb), identificado na tabela periódica pelo número atômico 41, pertence ao grupo 5B, possui massa atômica 92,90638 u e por possuir apenas um isótopo estável, sua massa atômica foi determinada com grande precisão. Possui coloração esbranquiçada, variando para cinza prateado quando polido e azulada quando exposto ao ar por longo período (ALVES; COUTINHO, 2015; LOPES et al., 2015; PEREIRA, B. L., 2015; SOUZA, R. M. F.; FERNANDES, E. F.; GUERRA, W., 2013). O elemento possui propriedades físico-químicas semelhantes ao Tântalo e isso faz com que os mesmos sejam encontrados juntos na natureza através do mineral Columbita, dificultando sua separação. Sua separação é possível pelo método de hidrometalurgia que permite isolar a substância Pentóxido de Nióbio (Nb_2O_5) do restante dos componentes do mineral (ALVES; COUTINHO, 2015; SOUZA, R. M. F.; FERNANDES, E. F.; GUERRA, W., 2013).

O metal é extraído de minerais como piroclorita e columbita. No caso da piroclorita que contém aproximadamente 3% de Nb_2O_5 , em primeiro lugar é realizado um processo de enriquecimento por flutuação, a seguir o material reage com alumínio, obtendo como produto oxigênio e ferronióbio (substância com maior valor agregado contendo Nb). No caso da obtenção de Nióbio puro, é acrescida uma etapa de refinação por feixe de elétrons (SOUZA, R. M. F.; FERNANDES, E. F.; GUERRA, W., 2013). Esse metal varia seu comportamento

químico de forma que quando puro apresenta características metálicas, porém, na forma de Nb_2O_5 , se apresenta com características ácidas e, em baixa valência, com características básicas. Os revestimentos produzidos pela anodização do Nióbio possuem alta constante dielétrica, alta tensão de ruptura dielétrica e se produzida em baixa tensão, adquirem baixa cristalinidade (EL-MAHDY, 1997; PEREIRA, B. L., 2015).

No Brasil, o Nióbio é utilizado na indústria siderúrgica para obtenção e exportação da liga de ferro nióbio. Contudo, o país necessita investir em pesquisa e desenvolvimento com o objetivo de obter novas tecnologias e maior rendimento financeiro com a venda de uma cartela de produtos com maior valor agregado. Uma forma interessante é a transformação do Nb metálico em óxidos e um exemplo de área de estudo em potencial é a fotocatalise heterogênea (LOPES et al., 2015), visto que o óxido de Nióbio possui propriedades consideradas importantes para se tornar um bom catalisador, como estabilidade química e absorção no espectro de luz adequado. As propriedades catalíticas dos óxidos de Nióbio são melhoradas com maiores áreas superficiais e adição de elementos como Si, Al, Mg e Ti, enquanto sua alta seletividade ainda é mantida (LOPES et al., 2015; NOWAK; ZIOLEK, 1999; ZIOLEK, 2003; ZIOLEK; SOBCZAK, 2017). Essas características podem ser obtidas através do processamento por PEO com dopagem anódica.

Dentre os trabalhos em que os autores utilizaram o Nióbio como substrato para síntese de revestimentos óxidos por PEO, em uma pesquisa realizada nas bases de dados do *Web of Science* e *Google Scholar* foram verificados ao todo 31 trabalhos experimentais (o resumo contendo as referências citadas é apresentado no apêndice A) e um Review (BABAEI; FATTAH-ALHOSSEINI; CHAHARMAHALI, 2020) que aborda o tema de PEO em Nb. As palavras chaves utilizadas foram: Nb, *Niobium*, Nióbio, Nb_2O_5 , *Plasma Electrolytic Oxidation*, *Microarc Oxidation*, *Dielectric Breakdown*, *Anodic Spark Oxidation*. A maioria dos trabalhos relacionados, utilizaram como eletrólito soluções contendo H_3PO_4 (FREITAS; EIRAS; BULHÕES, 2004; HABAZAKI et al., 2008; SOWA et al., 2014a), H_2SO_4 (DIAMANTI et al., 2016; EL-MAHDY, 1997, p.; GOMES et al., 1991), sais de Sódio, Cálcio e Magnésio ou soluções contendo mistura desses materiais (CANEPA et al., 2021; PEREIRA et al., 2018; QUINTERO et al., 2019; SOWA; SIMKA, 2018). Há exemplos pontuais do uso de soluções de CH_3COOH (MARCOLIN et al., 2018), HF (KIM, HYEON-GI et al., 2012), PBS (pH ajustado para 7,4) (NORLIN; PAN; LEYGRAF, 2006), $C_6Fe_2O_{12}$, $C_4H_6CoO_4$ (RUDNEV et al., 2020), K_2SiO e KOH (SOWA et al., 2014b). Os processos de síntese podem ser realizados no

modo galvanostático (com densidades de corrente variando de 0,05 a 200 mA.cm⁻²), potenciostático (20 a 500V) ou pulsado. Foram encontrados exemplos de revestimentos dopados com partículas de MgB₂ (ALIASGHARI et al., 2019), SiC (GE et al., 2017b), Eu³⁺, Sm³⁺ (STOJADINOVIC; VASILIC, 2016), Cu (ROKOSZ, K.; HRYNIEWICZ, T., 2017), Fe e Co (RUDNEV et al., 2020), mas a maioria dos trabalhos que utilizaram dopantes, o fizeram com Ca, P e Mg com o objetivo de obtenção de materiais com propriedades superiores para aplicações em implantes cirúrgicos (PEREIRA et al., 2017, 2018; SOWA et al., 2016; SOWA; SIMKA, 2018). A análise de corrosão e bioatividade para o uso dos revestimentos obtidos por tratamento de Nb por PEO na área biométrica é a aplicação mais estudada. Existem outros exemplos como estudo para materiais semicondutores, catalíticos, capacitores, materiais ferromagnéticos ou apenas os estudos da influência de parâmetros de síntese como concentração e temperatura de eletrólito, propriedades físico-químicas e luminescência dos óxidos anódicos.

Devido as características do Nb₂O₅, os revestimentos possuem o potencial de uso como material fotocatalítico heterogêneo. No entanto, apenas Stojadinovic e seus colaboradores realizaram estudos utilizando esse material. São os exemplos dos artigos publicados em 2015 de revestimentos produzidos com eletrólito com ácido fosfórico (STOJADINOVIC et al., 2015) e em 2022 com revestimentos de Nb₂O₅ dopados com Al, Si ou P (WU et al., 2022). No primeiro trabalho, os autores verificaram a atividade fotocatalítica, medida pela degradação de laranja de metila, dos revestimentos de Nb₂O₅ obtidos, que aumentou com o tempo de anodização devido a maior concentração de defeitos de vacância de oxigênio, de acordo com as medições de fotoluminescência. No segundo as diferentes composições de eletrólitos possibilitaram controle da morfologia e composição (elementos e fases) dos filmes anódicos, através das diferentes características das descargas obtidas para os diferentes parâmetros. As amostras produzidas em eletrólito contendo Silício obtiveram atividade fotocatalítica e resistência a corrosão superiores. Esse levantamento demonstra a oportunidade e o potencial de exploração com novos estudos de condições diferentes de síntese e propriedades de revestimentos produzidos por PEO em substratos de Nióbio.

3.4 LAMA VERMELHA: CARACTERÍSTICAS, PROPRIEDADES CATALÍTICAS E SUA APLICAÇÃO EM PROCESSOS ELETROLÍTICOS.

No mundo todo são produzidos em torno de 120 a 150 milhões de tonelada de Lama Vermelha (DAS, BIKASHBINDU; MOHANTY, KAUSTUBHA, 2019; SWAIN; AKCIL;

LEE, 2022). O Brasil é o terceiro produtor de alumina que é um subproduto utilizado na produção do alumínio primário, possuindo um papel relevante na geração desse resíduo (ABAL, 2020). A obtenção da alumina a partir do minério bauxita é feita através do processo Bayer desenvolvido em 1888 por Karl Josef Bayer. Consiste na utilização de hidróxido de sódio para a dissolução do silicato de alumínio e o processo Bayer é composto de quatro etapas principais: digestão, clarificação, precipitação e calcinação (KHAIRUL, MA; ZANGANEH, JAFAR; MOGHTADERI, BEHDAD, 2019). Durante a etapa de clarificação é separado por sedimentação, o resíduo conhecido como Lama Vermelha (SOTTOVIA, 2015), que é um resíduo insolúvel de granulação fina e com alta alcalinidade (pH 10 a 12,5) (KHAIRUL, MA; ZANGANEH, JAFAR; MOGHTADERI, BEHDAD, 2019; RESENDE, 2012; WANG; ANG; TADÉ, 2008).

A Lama Vermelha que anteriormente era considerada um resíduo sem utilidade e apenas estocado em barragens, têm sido objeto de estudos e pesquisas com o objetivo de buscar aplicações alternativas e ambientalmente mais seguras, reduzindo custos, volume de estocagem e riscos ambientais (KHAIRUL, MA; ZANGANEH, JAFAR; MOGHTADERI, BEHDAD, 2019; SILVA FILHO; ALVES; DA MOTTA, 2007). A Figura 3 demonstra uma imagem de satélite com as consequências de falha em estocagem do resíduo. Dessa forma as discussões sobre a questão da economia circular da Lama Vermelha é um tema que vem sendo abordado (NAYKODI; PATANKAR; THORAT, 2023; SWAIN; AKCIL; LEE, 2022) e dentre as aplicações mais comuns, são encontrados processos para separação e extração de metais da lama (WANG et al., 2022), a utilização como insumo para construção, corretivo para solos, adsorvente para remoção de poluentes (metais pesados, fosfatos, nitrogênio), corantes, tratamento de solos contaminados (SILVEIRA et al., 2021). No entanto, nenhuma dessas aplicações foram economicamente atrativas para a total utilização do resíduo. Dessa forma, com o objetivo de mudar esse cenário, há uma grande necessidade de soluções simples, porém inovadoras, como por exemplo a utilização da lama para captação de gás carbônico que promove a neutralização do resíduo, permitindo a redução de emissões do gás no ciclo de produção do alumínio. (GALEMBECK; BARBOSA; SOUSA, 2009; WANG; ANG; TADÉ, 2008). Os desafios são grandes, mas percebe-se cada vez mais que o setor industrial entende a problemática ambiental e tem buscado, junto a institutos e centros de pesquisa, soluções inovadoras para equacionar essa questão.

Figura 3: Imagens de satélite de falha em estocagem de Lama em Muri, localizado na Índia.



Fonte: (PATANGIA et al., 2023)

A composição química da Lama Vermelha apresenta uma mistura de óxidos insolúveis na forma de partículas finas (GALEMBECK; BARBOSA; SOUSA, 2009; WANG; ANG; TADÉ, 2008), geralmente constituídos de óxidos de ferro, alumínio, silício, sódio, cálcio e titânio, dispersos em um meio altamente alcalino (ANTUNES et al., 2012; GALEMBECK; BARBOSA; SOUSA, 2009). Essa composição favorece seu uso no processamento de revestimentos para proteção de metais por processos de síntese eletrolítica (ANTUNES et al., 2012, 2014), como por exemplo o estudo utilizando o resíduo para o tratamento de superfícies de liga de alumínio com oxidação eletrolítica à plasma (SOTTOVIA, 2015). Estudos mais recentes utilizam a Lama Vermelha na produção de revestimentos, como o trabalho utilizando o método de *sputtering* de implantação iônica e deposição por imersão em plasmas em aço, revestimentos onde elementos originados da lama, como Si, Fe e Al (ANTUNES et al., 2014) são incorporados a um substrato metálico. Outro exemplo foi a obtenção de revestimentos (com espessura em $8,9 \pm 3,3 \mu\text{m}$) depositados sobre alumínio (SOTTOVIA et al., 2014). Nesse trabalho, os autores analisaram o desempenho mecânico dos revestimentos buscando uma maior resistência dos materiais. Contudo, após a revisão realizada, não foram observados trabalhos avaliando as propriedades fotocatalíticas dos revestimentos obtidos por PEO em contato com a lama.

No que diz respeito a processos catalíticos, a Lama Vermelha possui características morfológicas e estruturais, além de conter elementos químicos específicos, que faz com que seu uso em diferentes processos de catálise seja interessante do ponto de vista inovador e tecnológico (AL-FAKIH et al., 2023). No caso da Lama Vermelha há o potencial devido à presença significativa do óxido de ferro no resíduo, que possibilita sua utilização como catalisador em processos que envolvem a química Fenton (MA et al., 2015; RESENDE, 2012; WANG; ANG; TADÉ, 2008). A maior parte das lamas produzidas no mundo possui coloração

vermelho-tijolo, devido à presença significativa da hematita ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$) (RESENDE, 2012). A hematita é um semicondutor utilizado em reações de oxidação/redução (CORNELL, R. M.; SCHWERTMANN, U., 2003). Outros óxidos encontrados na lama também são conhecidos por sua atividade catalítica, como o dióxido de titânio (TiO_2) usado em reações de cetonação e fotocatalise. Os óxidos de alumínio, silício, cálcio e sódio, também podem ser empregados como catalisadores ativos ou para suportes catalíticos (RESENDE, 2012).

Estudos sobre o uso da Lama Vermelha como catalisador foram realizados comprovando seu potencial em trabalhos como degradação de compostos orgânicos voláteis (HALÁSZ et al., 2005), degradação de cloreto de polivinila (PVC) em óleos combustíveis (YANIK et al., 2001), e de organoclorados (ORDÓÑEZ; DÍEZ; SASTRE, 2002). No caso de processos oxidativos avançados (POA), reagente Fenton e fotocatalise heterogênea, que são considerados como métodos promissores para a remediação de solos e águas residuais contendo poluentes orgânicos não-biodegradáveis, é investigado o uso da Lama Vermelha pelo fato do material ser fonte de íons de ferro e de TiO_2 (SILVA FILHO; ALVES; DA MOTTA, 2007).

O emprego da Lama Vermelha neste trabalho tem o objetivo de agregar as características descritas, como a presença de íons de Al, Fe e Si, e verificar se a dopagem anódica em processo PEO contendo o resíduo melhora as propriedades fotocatalíticas do Nb_2O_5 presente nos revestimentos de Nb.

3.5 PROCESSOS OXIDATIVOS AVANÇADOS (POA)

Devido a extensão do assunto, optou-se em focar esta sessão no estudo a aplicação dos revestimentos semicondutores produzidos por PEO e como estes atuam em Processos Oxidativos Avançados (POA's), especificamente a fotocatalise heterogênea, processo que envolve reações redox que ocorrem na superfície de semicondutores induzidas pela radiação. Esses processos atraem interesse por apresentarem simplicidade operacional e elevada eficiência na degradação de compostos orgânicos tóxicos e persistentes, características importantes para o tratamento de efluentes industriais (DA SILVA; LANSARIN; MORO, 2013).

A grave poluição ambiental e o esgotamento dos recursos de combustíveis fósseis surgem como dois grandes obstáculos ao desenvolvimento sustentável da sociedade no século XXI. O exemplo da indústria de tingimento de tecidos, que libera poluentes orgânicos não biodegradáveis no ecossistema, representa uma grave ameaça ao meio ambiente. (WANG et

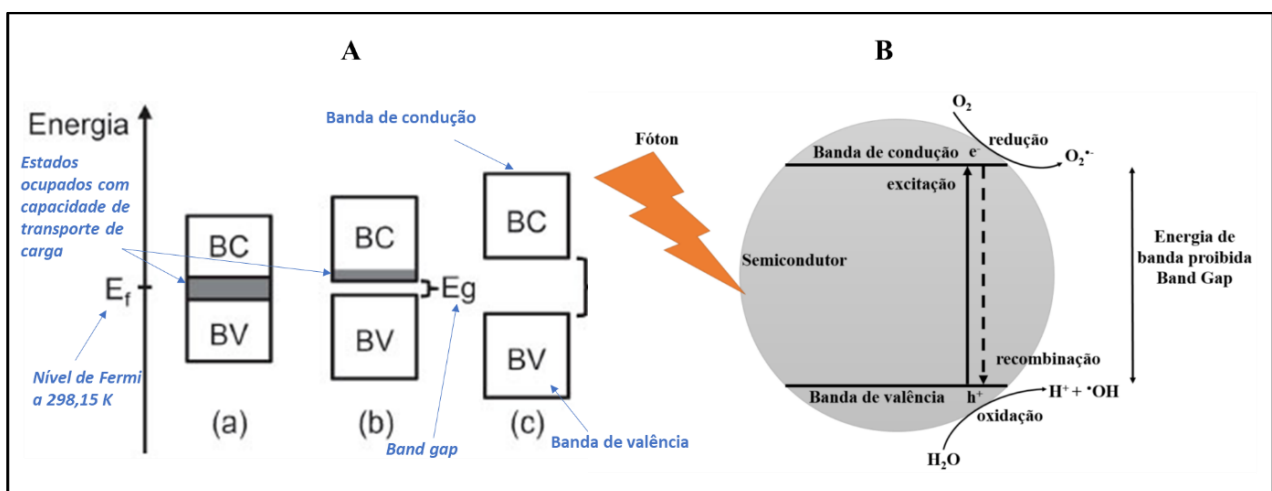
al., 2014a; ZHOU et al., 2015). Devido esse cenário atual, observa-se no contexto estratégico, iniciativas sustentáveis globais utilizadas para minimizar os problemas causados pela industrialização e crescimento populacional, como a criação dos objetivos de desenvolvimento sustentável (ODS) que fazem parte da agenda 2030 da ONU (IPEA, 2019). Entre as 17 ODS's que possuem o foco na superação de desafios para um crescimento sustentável, existe a de número 6 com metas e diretrizes para garantir disponibilidade, manejo sustentável da água e saneamento para todos. No contexto acadêmico, os pesquisadores têm feito esforços significativos para desenvolver materiais e sistemas avançados baseados em processos limpos que exploram a degradação fotocatalítica de poluentes, além de outras iniciativas como fotorredução de CO₂ em combustíveis energéticos, e eletrólise da água para produção de hidrogênio (GE et al., 2017a).

Processos oxidativos avançados, também conhecidos como POA's, são processos de oxidação onde radicais hidroxila são gerados, atuando como agentes oxidantes químicos. A elevada reatividade do radical hidroxila possibilita a reação com uma grande variedade de compostos orgânicos, se tornando interessante para tratamento biológico de substâncias tóxicas como o exemplo de tratamento de solo e águas subterrâneas (CHIRON et al., 2000).

O radical hidroxila reage com as moléculas contidas no efluente através de reações que podem ser de adição eletrofílica, abstração de hidrogênio ou transferência de elétrons. Esse processo transforma os contaminantes em moléculas mais simples como CO₂, H₂O e sais inorgânicos. Os POA's são classificados como sistemas homogêneos ou heterogêneos, conforme a ausência ou presença de catalisadores na forma sólida. Por exemplo, os nanotubos de TiO₂ são classificados como catalisadores heterogêneos, pois caracterizam-se pela reação realizada na interface do semicondutor, este não fazendo parte da fase da mistura reacional (IBHADON; FITZPATRICK, 2013; MOURÃO et al., 2009). Dessa forma, a aplicação de semicondutores na fotocatalise vem se mostrando como um método eficiente na descontaminação de poluentes orgânicos e inorgânicos em efluentes por meio de POA's (BREZOVÁ et al., 1995) desde o trabalho que demonstrou a fotólise da água em hidrogênio e oxigênio induzido por TiO₂ (FUJISHIMA; HONDA, 1972). Este estudo atraiu a atenção ao processo de fotocatalise heterogênea como uma tecnologia “verde” e sustentável para a degradação de espécies tóxicas e não biodegradáveis nas fases gasosa e líquida em limpezas ambientais, tratamento de água potável, aplicações industriais e de saúde. (IBHADON; FITZPATRICK, 2013; PARRINO et al., 2019).

Sobre os mecanismos do processo de fotocatalise, de modo geral, estes envolvem o uso de fótons para desencadear reações catalíticas em sólidos semicondutores, através da ativação do semicondutor por luz solar ou artificial (DA SILVA; LANSARIN; MORO, 2013). Para a reação fotocatalítica ocorrer, é necessário que o fotocatalisador tenha um intervalo de banda e potenciais de borda adequados das bandas de condução e valência (ZHOU et al., 2015). Assim como pode ser visualizado na Figura 4-A, do ponto de vista da estrutura atômico/molecular dos semicondutores, há um gap entre a banda de condução (CB) e a banda de valência (VB) na estrutura de bandas do material (WETCHAKUN, KHATCHARIN; WETCHAKUN, NATDA; SAKULSERMSUK, SUMET, 2019). O processo fotocatalítico (figura 4-B) ocorre com base na energia suficiente obtida a partir da absorção da radiação luminosa igual ou superior à energia do gap da banda proibida de semicondutor. Isso levará à excitação e transferência de elétrons da banda de valência para a banda de condução, resultando em vacâncias (buracos) na banda de valência. O par gerado “elétron-buraco” é denominado estado éxciton, então ocorre a reação com aceptores de elétrons, como O_2 adsorvido na superfície do catalisador ou dissolvido em água e redução ao ânion radical superóxido ($O_2^{\cdot-}$). Enquanto isso, os buracos tendem a oxidar diretamente nas moléculas orgânicas ou reagir com o grupo hidroxila e oxidar no radical hidroxila ($OH\cdot$). Os radicais resultantes são capazes de promover reações de oxidação para mineralizar poluentes orgânicos (IERVOLINO et al., 2020; PANG et al., 2014). Esse processo pode ser visto na representação da Figura 4-B

Figura 4: Esquemas com imagem A contendo diagrama de bandas para materiais (a) condutores, (b) semicondutores e (c) isolantes. Imagem B contendo representação do processo de fotocatalise heterogênea na superfície de um semicondutor.



Fonte: adaptado de (BACCARO; GUTZ, 2018; PISSOLITO, 2021)

O material utilizado para fotocatalise heterogênea deve possuir como características a alta fotoatividade, estabilidade contra corrosão, ser quimicamente inerte e economicamente viável (IERVOLINO et al., 2020; PARRINO et al., 2019). Por se tratar de uma tecnologia com objetivos sustentáveis, o uso da energia solar como ativador do processo de fotocatalise é uma questão importante, dessa forma o desenvolvimento dos dispositivos busca a eficiência no uso da luz visível em adição à luz UV (WETCHAKUN, KHATCHARIN; WETCHAKUN, NATDA; SAKULSERMSUK, SUMET, 2019). Para tanto podem ser usadas estratégias como dopagem do semicondutor (TADIĆ et al., 2016), sensibilização por corante (YOUSSEF et al., 2018) e acoplamento semicondutor ou heterojunção p-n (SABRI; HABIBI-YANGJEH; KHATAEE, 2022). O processo fotocatalítico envolve a absorção ótica com a produção dos portadores de carga, a migração dos portadores para a superfície do material e reação das espécies reativas de oxigênio e/ou portadores de carga com as espécies adsorvidas, ocorrendo dessa forma a degradação do poluente. As estratégias para melhoria dos materiais visam otimizar esses processos e um exemplo prático além da ampliação da absorção à luz solar, já citado, é a redução de recombinação dos portadores, aumentando a eficiência de reação das espécies ativas (ANAYA-RODRÍGUEZ et al., 2023; WETCHAKUN, KHATCHARIN; WETCHAKUN, NATDA; SAKULSERMSUK, SUMET, 2019).

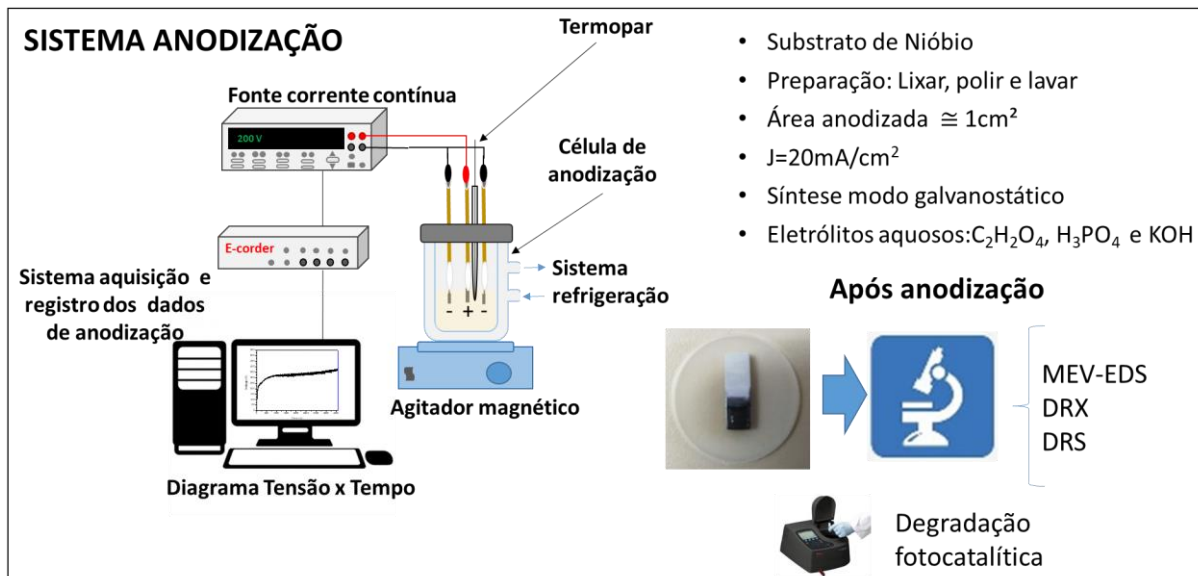
A síntese dos semicondutores pode ser realizada através de processos como coprecipitação, combustão em solução, precipitação, sol-gel, precursores poliméricos, método hidrotérmico ou solvotérmico, hidrólise por spray/pirólise por spray de chama, além da possibilidade da deposição ou imobilização das partículas em diferentes substratos (KUMAR et al., 2015; LOPES et al., 2015; MAZZANTI et al., 2021; WETCHAKUN, KHATCHARIN; WETCHAKUN, NATDA; SAKULSERMSUK, SUMET, 2019). Após a síntese, os fotocatalisadores se apresentam em formato de pós ou nanopartículas a serem suspensos em meio aquoso ou também como revestimentos finos. (IERVOLINO et al., 2020; PARRINO et al., 2019). As nanopartículas ou pós possuem como vantagem uma alta área superficial, porém podem formar aglomerados, além da necessidade de uma etapa de recuperação após o tratamento de água, o que pode aumentar o custo do processo. Esse fato favorece o crescimento de estudos com a utilização de revestimentos aplicados a fotocatalise, em especial através do PEO devido sua versatilidade e vantagens relacionadas a síntese já citadas nesse trabalho. (FATIMAH et al., 2022; STOJADINOVIC, STEVAN; RADIĆ, NENAD; VASILIC, RASTKO, 2022).

4 METODOLOGIA

4.1 SÍNTESE DOS REVESTIMENTOS DE Nb_2O_5

A exploração dos parâmetros de síntese em diferentes eletrólitos e a obtenção de revestimentos cerâmicos a partir do Nb por PEO podem ser resumidos de acordo com o esquema geral (Figura 5). A seguir, cada etapa é descrita com maiores detalhes.

Figura 5: Esquema geral – obtenção de PEO em substrato de Nióbio com diferentes tipos de eletrólitos e subsequente caracterização dos revestimentos.

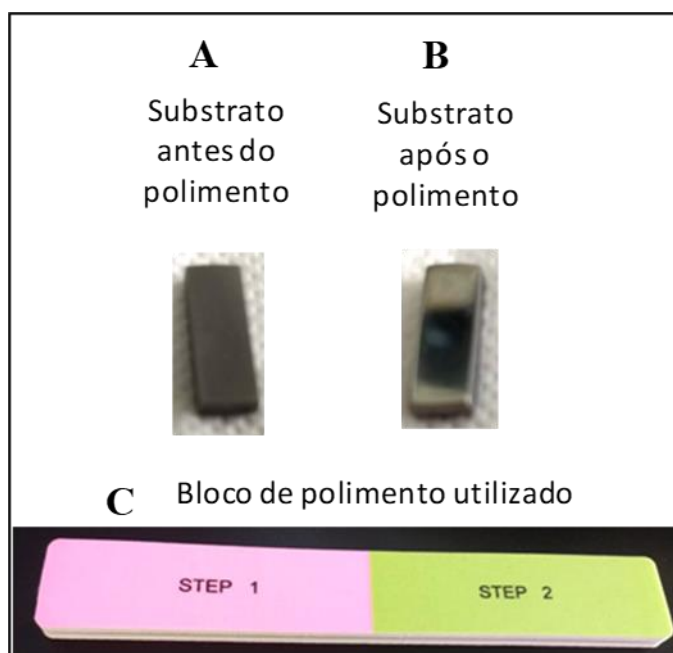


Fonte: Próprio Autor

4.1.1 Preparo do Substrato

O substrato de Nióbio de 99,5% foi fornecido pela Companhia Brasileira de Metalurgia e Mineração (CBMM). As amostras de Nióbio com 2 mm de espessura passaram por processo de corte a plasma em fragmentos de 15 x 5 mm (Figura 6-A). Após o corte das amostras é realizado polimento mecânico com lixas #100, #220, #400, #600, #800, #1000 e #1200. Em seguida é realizado o polimento (Figura 6-B) com bloco de polir (Figura 6-C) e limpeza posterior com álcool etílico PA.

Figura 6: Imagens do substrato de nióbio (A) antes do lixamento, (B) após o polimento e (C) bloco de polimento utilizado no refinamento da superfície antes da anodização.



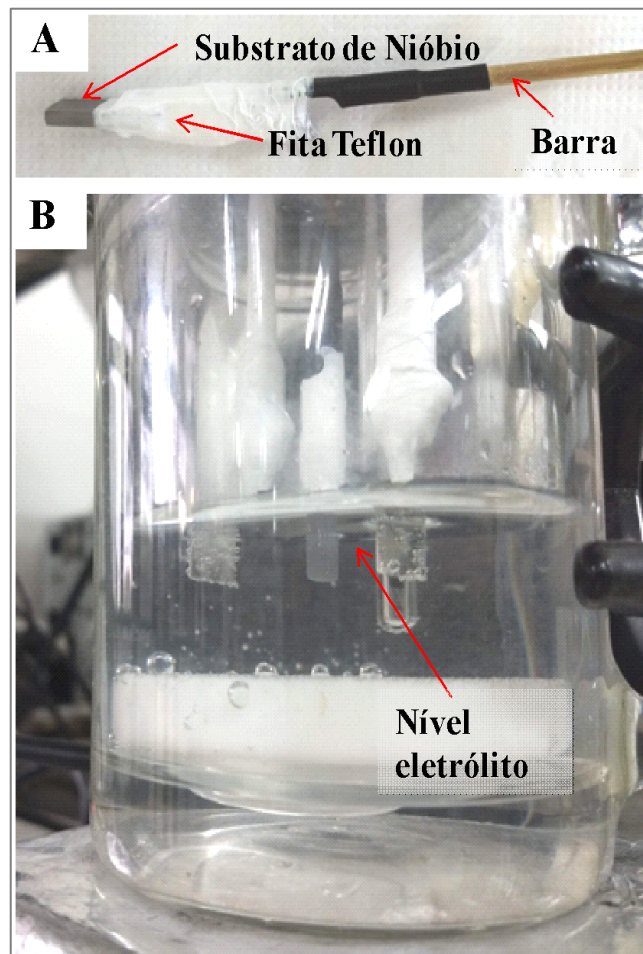
Fonte: Próprio autor

4.1.2 Preparo do eletrólito

Para efeito de comparação, os experimentos foram realizados utilizando 3 eletrólitos com composições distintas, sendo dois de caráter ácidos e um de caráter básico. Dentre os eletrólitos ácidos foram utilizados o ácido oxálico ($C_2H_2O_4$ Marca Sigma-Aldrich) e o ácido fosfórico (H_3PO_4 Marca Fluka analytical). Para o eletrólito básico foi utilizado o Hidróxido de potássio (KOH Marca Neon). Com o objetivo de evitar possíveis mudanças químicas devido tempo de armazenagem (CLYNE; TROUGHTON, 2019) foram utilizados eletrólitos recém-preparados para cada anodização.

Foram preparadas soluções aquosas contendo $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ de concentração do reagente ácido ou básico a ser utilizado. O eletrólito foi inserido no reator até a altura máxima de exposição do substrato preparado na haste metálica (Figura 7-A), antes da fita de teflon (Figura 7-B), com o volume de 60 mL de solução. A temperatura foi controlada em 15°C utilizando um equipamento de banho termostático que circula o líquido refrigerante ao redor do reator. Durante o procedimento de anodização o eletrólito foi mantido sob agitação constante.

Figura 7: Imagem do substrato de Nióbio fixado na barra de liga de solda (A) e imagem do reator com sistema de eletrodos e eletrólito com nível até a altura exposta do substrato (B).



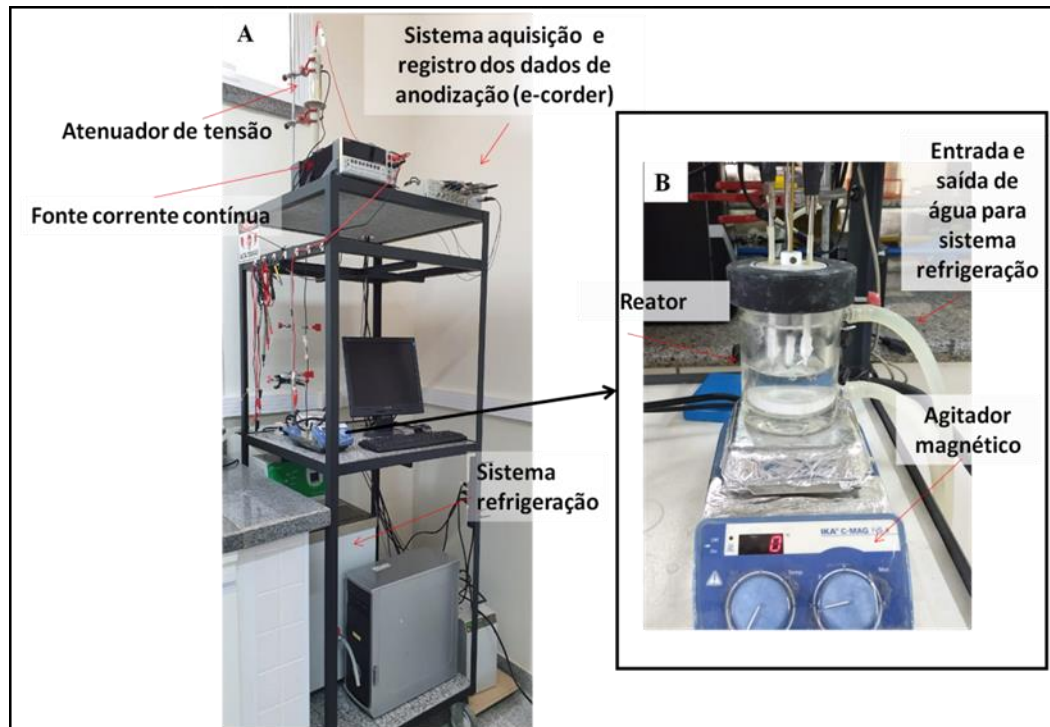
Fonte: Próprio autor

4.1.3 Sistema de anodização

O processamento do filme de óxido por plasma eletrolítico foi realizado no modo galvanostático em sistema de anodização (Figura 8-A) composto por fonte DC com capacidade máxima de tensão e corrente de 1100 V e 21 mA (potência máxima de 21 Watts), registradores de sinais (conversor analógico AD-DA, e-corder 410 Edaq-Q) conectados ao computador para registro dos cronopotenciogramas e atenuadores de tensão. Diferente de outros trabalhos, essa configuração permite o registro das curvas de anodização durante o processo de tratamento, o que traz maior clareza sobre os processos que estão ocorrendo. A reação de eletrólise ocorreu em reator com camisa de vidro para banho termostatizado com dois contra-eletrodos de platina (Figura 8-B). O contato entre o eletrodo e o substrato metálico foi isolado utilizando fita de teflon e a área de exposição da amostra delimitada em aproximadamente 1 cm^2 (Figura 7-A). Foi utilizado a densidade de corrente de 20 mA.cm^{-2} em todas as anodizações. Na etapa de

investigação de eletrólitos com diferentes composições (capítulo 5.1), as amostras foram anodizadas por 70 minutos.

Figura 8: Imagem do sistema de anodização utilizado (A), detalhe do reator com eletrodos e mangueiras de entrada e saída de água refrigerada (B).



Fonte: Próprio autor

4.1.4 Nomenclatura das amostras

Para facilitar a apresentação e discussão dos resultados, as amostras dos revestimentos produzidos foram nomeadas com códigos de acordo com o tipo de eletrólito utilizado no processamento por oxidação eletrolítica a plasma. Esses códigos estão descritos na Tabela 1 abaixo:

Tabela 1: Códigos dos revestimentos obtidos por oxidação eletrolítica a plasma em diferentes tipos de eletrólito.

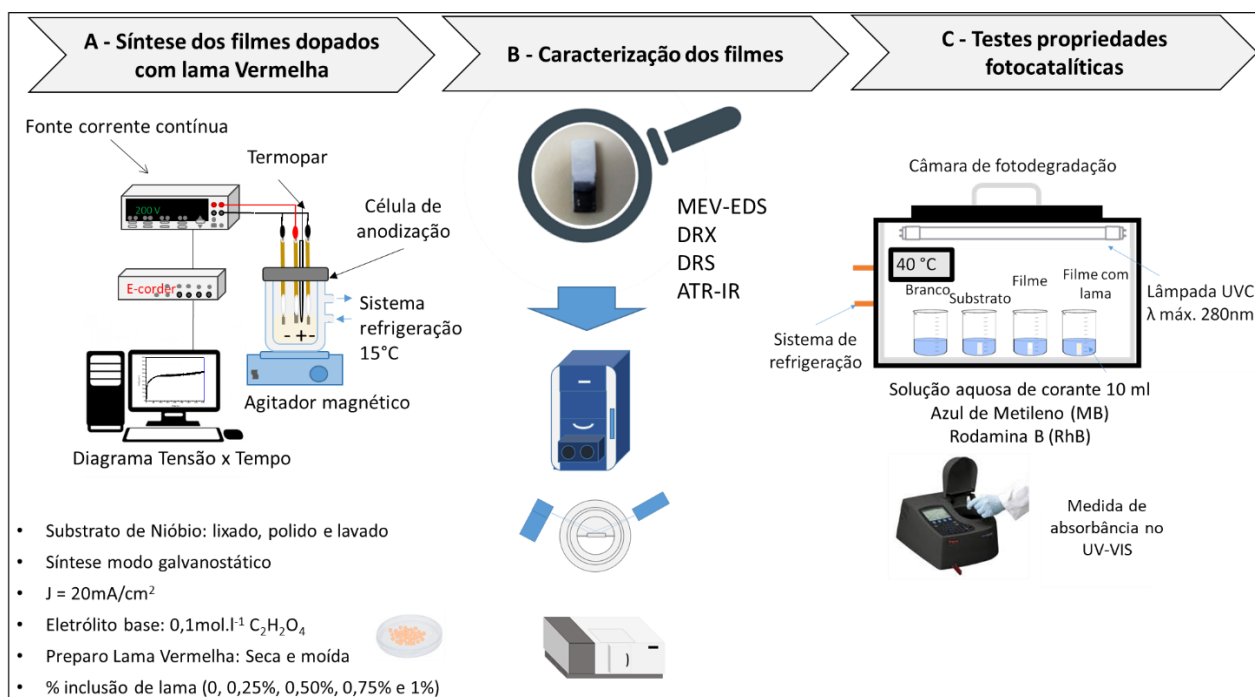
Substrato	Tipo eletrólito	Código amostra
Nióbio	Ácido Oxálico	Nb_C ₂ H ₂ O ₄
Nióbio	Ácido Fosfórico	Nb_H ₃ PO ₄
Nióbio	Hidróxido de Potássio	Nb_KOH

Após os primeiros resultados obtidos foram realizados novos testes com diferentes condições de temperatura, agitação e tempos de anodização (capítulo 5.3). Os detalhes específicos desses experimentos, como objetivos, parâmetros utilizados e nomenclatura serão descritos durante a apresentação e discussão dos resultados nas respectivas seções.

4.2 ADIÇÃO DE LAMA VERMELHA EM ELETRÓLITO DE ÁCIDO OXÁLICO

Os experimentos realizados para a síntese dos revestimentos de Nb_2O_5 dopados com Lama Vermelha e investigação de suas propriedades fotocatalíticas (capítulo 5.2), foram realizados conforme os passos descritos na Figura 9.

Figura 9: Experimentos para síntese dos revestimentos de Nb_2O_5 com inclusão de Lama Vermelha no eletrólito, caracterização e testes das propriedades fotocatalíticas.

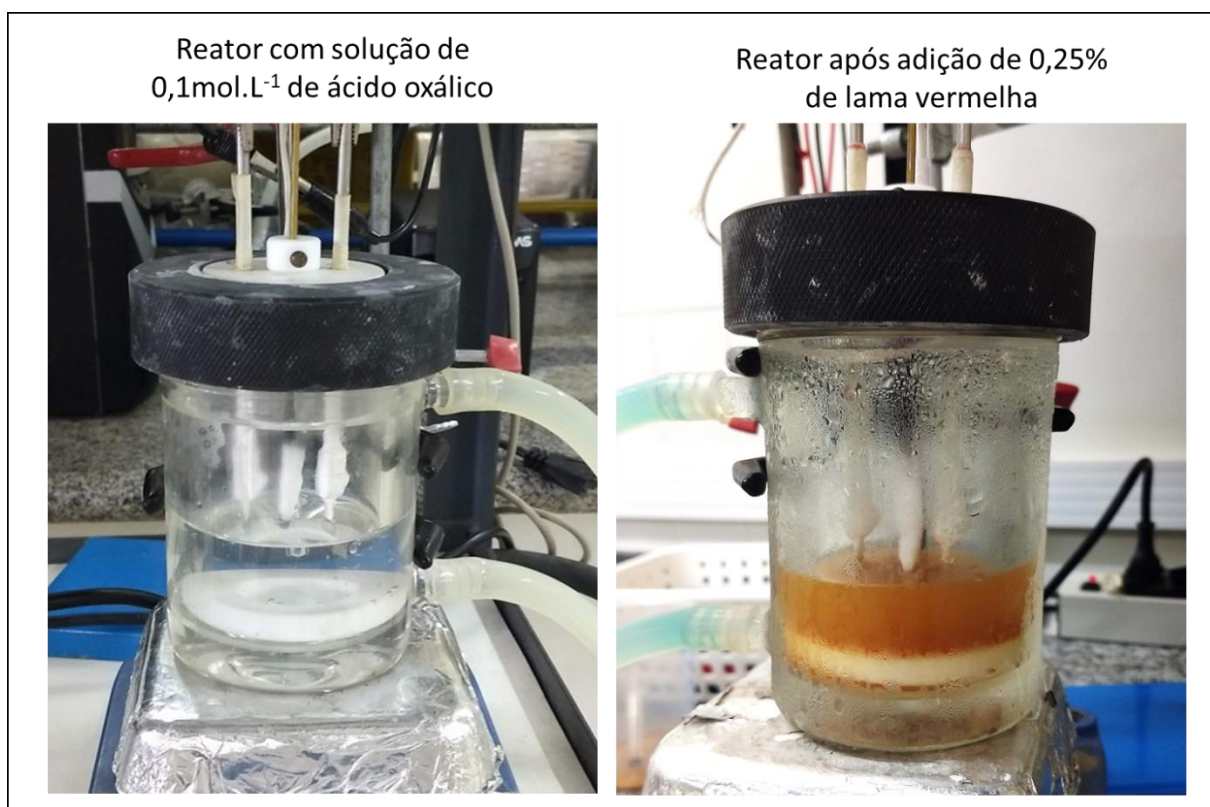


Fonte: Próprio Autor

A amostra de Lama Vermelha foi obtida por doação pela empresa CBA – Votorantim Metais S.A. localizada na cidade de Alumínio-SP. Para sua utilização durante a anodização, uma amostra de aproximadamente 50g da Lama Vermelha foi previamente seca em estufa à 100°C por 3 horas. Após a secagem a amostra foi pulverizada em almofariz com pistilo e armazenada em tubo Falcon para uso nos experimentos. O eletrólito base foi composto de solução aquosa de ácido oxálico ($\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4$), de concentração $0,1 \text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$. A solução foi utilizada com no máximo 1 dia de armazenagem.

A Lama Vermelha é um resíduo insolúvel (SOUZA; ANTUNES; CONCEIÇÃO, 2013). Devido essa característica, não foi possível obter uma solução ao adicioná-la ao eletrólito base. Portanto foram realizados os testes com a lama em suspensão durante a anodização. A Figura 10 contém as imagens dos reatores contendo apenas a solução eletrolítica de base e imagem após a adição de Lama Vermelha na solução.

Figura 10: Imagens com reatores contendo soluções eletrolíticas de concentração $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ de ácido oxálico e após adição de 0,25% de Lama Vermelha.



Fonte: Próprio autor

Para a realização dos experimentos contendo Lama Vermelha no eletrólito, foram adicionadas diferentes quantidades do resíduo em percentual de massa pelo volume da solução de eletrólito base. Além da amostra em branco ou 0% de lama, foram produzidas amostras em eletrólitos contendo 0,25%, 0,50%, 0,75% e 1% em massa de lama.

O tempo de anodização foi de 60 minutos e os demais procedimentos experimentais para síntese dos revestimentos em eletrólito de ácido oxálico e Lama Vermelha, foram os mesmos descritos no item 4.1.3 deste trabalho. As amostras foram produzidas em triplicata e com o objetivo de auxiliar na apresentação e discussão dos resultados, os diferentes revestimentos obtidos foram nomeados com códigos correspondentes as condições de processamento de acordo com a Tabela 2.

Tabela 2: Códigos dos revestimentos obtidos por oxidação eletrolítica a plasma em eletrólito de ácido oxálico e adição de Lama Vermelha.

Adição de Lama (%)	Código amostra
0	0L
0,25	025L
0,50	050L
0,75	075L
1	1L

4.3 CARACTERIZAÇÕES DAS AMOSTRAS

O substrato de Nióbio, a Lama Vermelha utilizada como adição, o eletrólito e as amostras obtidas após a síntese por PEO, foram caracterizados para se obter informações de composição química, morfologia, estrutura cristalina e estimativa de energia de *band gap*. Nos revestimentos produzidos a caracterização tem por objetivo a análise da influência dos parâmetros de processamento nos diferentes resultados obtidos.

4.3.1 Caracterizações morfológicas.

Com o objetivo de analisar diferentes estruturas obtidas durante a síntese dos revestimentos, em resposta as variações de parâmetros. Foram analisadas: porosidade (densidade, formato e distribuição), espessura e outras formações como trincas ou rachaduras. Foi utilizado o microscópio eletrônico de varredura (MEV) de bancada, marca Hitachi, modelo TM 3000 com acessório de análise elementar por espectrômetro de raios x por energia dispersiva (EDS), do laboratório situado no Finep 2 na UFSCar campus Sorocaba. Durante a análise, o ponto de interesse nas amostras foi selecionado e o mesmo observado em várias ampliações, de 500x a 4.000x. Foi usada a tensão de 15kV.

O tratamento das imagens por ImageJ também foi utilizado para estimar as medidas de espessura dos revestimentos nas micrografias da amostra em posição transversal. Para essa análise foi realizado o desbaste das amostras com disco abrasivo. O embutimento foi realizado a frio em resina epóxi cristal 2001 da marca *Redelease*. A superfície da amostra embutida foi lixada manualmente com a sequência 120, 220, 400, 600, 1000 e 1200 mesh, foi realizada a rotação de 90 ° no sentido de lixamento a cada troca de lixa e utilizado água destilada para minimizar o aquecimento. O polimento foi realizado com pano de feltro e pasta de polir número 2 da marca Radnaq.

4.3.2. Caracterizações químicas

A caracterização química com determinação dos elementos encontrados nas imagens das micrografias foi realizada através do espectrômetro de raios x por energia dispersiva (EDS) da marca Bruker modelo Quantax 70 acoplado ao MEV situado na UFSCar campus Sorocaba. O tempo de análise utilizado para gerar os espectros dos elementos foi de 260s em modo Analy (maior taxa de aceleração dos elétrons do equipamento).

As análises por FT-IR foram realizadas com o objetivo de identificar alterações nos grupos químicos dos revestimentos utilizando o equipamento marca Thermo scientific modelo Summit Pró localizado no FINEP 1 da UFSCar Sorocaba. As medidas foram realizadas no modo ATR, com resolução de 4 cm^{-1} , na região de 4000 a 400 cm^{-1} e 32 varreduras.

4.3.3 Caracterização estrutural

As características estruturais das amostras foram observadas nos difratogramas obtidos através da medição em difratômetro de raios x (DRX). Foi utilizado o equipamento modelo XRD-6100 Shimadzu, com tubo A-45-Cu ($\lambda = 1,5418 \text{ \AA}$), a 40 kV e 30 mA. Para os revestimentos obtidos em diferentes tipos de eletrólitos, os ensaios foram realizados no modo *Thinfilm* com tempo fixo. O intervalo de ângulo 2θ de 10 a 80° , o ângulo θ fixado em 10° , passo de 0.02° por 2,4 segundos.

Para a estimativa do tamanho de cristalito foi utilizado a equação de Scherrer (HOLZWARHTH; GIBSON, 2011). De forma geral essa equação relaciona o tamanho do cristalito na direção perpendicular aos planos de uma determinada rede (representados pelos índices de Miller hkl) com informações como comprimento de onda do raios x (λ), largura à meia altura do pico de difração da amostra de interesse (β_m) e do padrão de silício utilizado para calibrar o equipamento (β_s), de acordo com a equação 1 abaixo:

$$D = \frac{0,9 \lambda}{(\sqrt{\beta_m - \beta_s}) \cos \theta}$$

Equação 1

Para a caracterização da amostra de Lama Vermelha foi utilizado o equipamento na configuração para pó. A medição foi realizada no modo contínuo, com intervalo de ângulo 2θ de 10 a 90° . A velocidade foi de $0,50$ (deg/min). Quanto aos revestimentos anodizados contendo diferentes concentrações de Lama Vermelha, os ensaios foram realizados no modo

Thinfilm com tempo fixo. O intervalo de ângulo 2θ de 10 a 80 °, o ângulo θ de 10°, passo de 0,03 ° por 5 segundos.

4.3.4 Caracterização ótica.

A caracterização foi realizada para estimativa do valor de energia de *band gap* dos revestimentos de óxidos produzidos. Para as medidas foi utilizado o espectrofotômetro UV-VIS-NIR 3600 Plus 750 do fabricante Shimadzu, localizado na UFSCar, campus Sorocaba Laboratório de Materiais do Finep 3. O equipamento possui acessório de esfera integradora e foi utilizado no modo de espectroscopia de reflectância difusa (DRS). A amostra opaca foi analisada nos comprimentos de onda de 200 a 700 nm. Com as medidas foram obtidos os espectros de reflectância difusa, os dados foram tratados para estimativa do valor de energia de *band gap*, utilizando as equações de transformada de *Kubelka-Munck* (KM) e cálculo pelo modelo Tauc, conforme as equações 2, 3 e 4 (PARRINO et al., 2019; VARGAS; NIKLASSON, 1997).

$$KM = \frac{(100-R(\%))^2}{2xR(\%)} = \frac{k}{s}, \quad \text{Equação 2}$$

Nessa equação 2, KM é reflectância de *Kubelka-Munk*, R é a reflectância difusa obtida a partir das medidas com os espectros de reflectância, k é o coeficiente de absorvidade e s é o coeficiente de espalhamento. Considera-se o coeficiente de espalhamento constante e igual em todas as amostras, assim $KM \approx k$.

$$(\alpha hv)^{\frac{1}{n}} = \beta(hv-Eg), \quad \text{Equação 3}$$

Na Equação 3, α é o coeficiente de absorção, hv é a energia (h é a constante de Planck em J.s e v é a velocidade da luz em $m.s^{-1}$), n é 0,5 para banda direta que é a interação de duas partículas entre um elétron e um fóton (permitida, que depende das regras de seleção de dipolo associadas ao sistema), β é o parâmetro de band tailing e Eg seria a energia de banda gap em unidade e eletrovolts (eV)

$$(KM x hv)^{\frac{1}{n}} = \beta(hv - Eg), \quad \text{Equação 4}$$

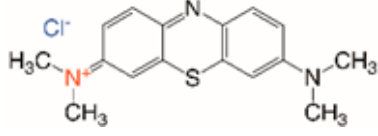
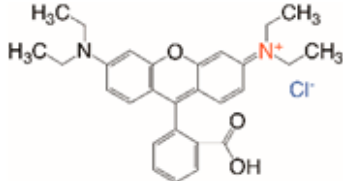
Onde α de coeficiente de absorção é substituído por KM (na equação 4) que é a reflectância de *Kubelka-Munk*. Vale ressaltar que esse método utilizado possibilita estimar o gap ótico do material, porém este não é igual ao gap eletrônico (diferença de energia entre o

máximo da banda de valência e o mínimo da banda de condução), sendo considerado apenas uma aproximação. Fatores como energias de ligação de éxciton, transições d-d, absorções e emissões de fônons, centros de cor podem complicar a interpretação dos espectros UV-Vis. Outras limitações devem ser observadas com atenção, como configurações experimentais que podem interferir em reprodutibilidade do resultado, além da forma como se determina o intervalo de banda e estimativa da linha tangente à inclinação dos dados de absorção, devido sua subjetividade (CHEN; DINH; MILLER, 2013). Nesse trabalho, após os cálculos foi realizada a extrapolação de uma reta perpendicular à curva obtida, até a intersecção do eixo das abscissas, onde foi possível estimar os valores de energia de *band gap* dos revestimentos formados, pelo comportamento linear do gráfico.

4.4 TESTE DAS PROPRIEDADES FOTOCATALÍTICAS

As propriedades fotocatalíticas dos revestimentos obtidos foram investigadas por ensaios de fotodegradação de moléculas modelo. Os revestimentos após o tratamento por PEO foram imersos em um béquer contendo 10 ml da solução de diferentes corantes. Com o objetivo de avaliar a interação do semicondutor com diferentes moléculas contaminantes, foram utilizados os corantes Azul de Metileno (MB) da marca Neon e o corante Rodamina B (RhB), ambos em solução aquosa de concentração $2,5 \text{ mg.L}^{-1}$. Os corantes podem ser classificados de acordo com sua estrutura química, cor ou aspectos de uso e em relação às reações de fotodegradação, também são classificados usando sua carga molecular após a dissociação em aplicações de base aquosa. Os corantes MB e RhB estão entre as moléculas modelos de uso mais comuns em estudos de fotocatalise e são do tipo catiônicos, ou seja, contêm grupos funcionais catiônicos que podem se dissociar em íons carregados positivamente em uma solução aquosa, interagindo com fotocatalisadores (CHIU et al., 2019). A Tabela 1 contém algumas propriedades químicas dos corantes utilizados.

Tabela 3: Propriedades químicas corantes Azul de metileno (MB) e Rodamina B (RhB)

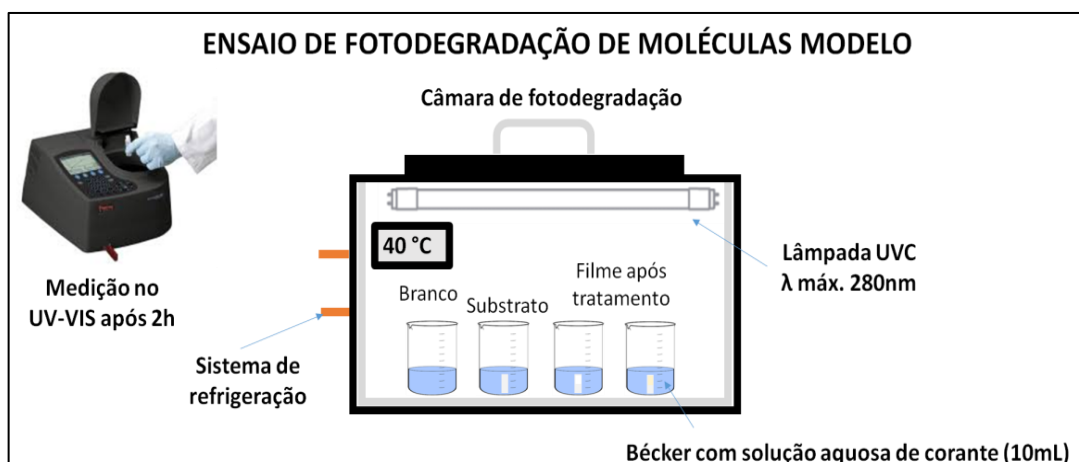
Corante	Peso molecular (Mw)	Estrutura	λ_{\max} (nm)
MB	799,81		664
RhB	479,02		553

Fonte: (CHIU et al., 2019)

Para os testes foram utilizados dois fotoreatores similares de acordo com o esquema da Figura 11. O primeiro reator fica localizado no laboratório de pesquisa do Instituto Federal, campus Itapetininga, é composto por uma caixa de madeira vedada para impedir a entrada de luz do ambiente, de 6 lâmpadas com radiação no UVC ($\lambda < 254$ nm), controle de temperatura por termômetro e sistema de refrigeração por serpentinas com banho termostático. O controle de temperatura foi mantido em 40°C. A concentração do corante foi acompanhada por espectrofotometria UV-Vis, após o período de exposição à luz UVC utilizando espectrofotômetro FEMTON 600S também localizado no Instituto Federal, campus Itapetininga. As medidas foram realizadas no comprimento de onda referente ao MB 664 nm e a Rodamina B 553 nm. O segundo reator fica localizado na UFSCar, campus Sorocaba, no laboratório de materiais, este composto por 3 lâmpadas UVC e sistema de resfriamento por *cooler*. Nesse caso foram realizadas medidas da temperatura que se mantiveram menor que 35°C durante todos os ensaios. As medidas de absorvância foram realizadas no espectrofotômetro UV-VIS-NIR 3600 do fabricante Shimadzu, também localizado na UFSCar, campus Sorocaba.

Para efeito de comparação, além das amostras produzidas por PEO, foram realizadas medidas com o substrato de Nióbio sem tratamento e apenas a solução de corante sem amostra de filme ou substrato no béquer.

Figura 11: Esquema do sistema para ensaio de fotodegradação de solução aquosa de corante MB.



Fonte: Próprio Autor

Inicialmente para avaliar as melhores condições de experimento e se as amostras possuíam fotoatividade, foram realizados testes estáticos com as amostras produzidas em eletrólitos de $C_2H_2O_4$, H_3PO_4 e KOH . Estes testes se caracterizam por deixar as amostras imersas no béquer contendo solução de corante e expostas a luz UV durante 2 horas. Após os primeiros resultados, para as amostras com maior fotoatividade, foram realizados testes de cinética de degradação com retirada das amostras do reator a cada 20 minutos durante 2 horas e a cada 30 minutos após esse período. Para avaliação da adsorção as amostras foram mantidas durante 2 horas dentro do reator sem exposição à luz.

Para os testes estáticos foram realizadas as medidas de absorbância das soluções e calculado o percentual de degradação do azul de metileno de acordo com a Equação 5:

$$\% \text{ Degradação}_{\text{Azul Metileno}} = \left(\frac{Abs_{inicial} - Abs_{após\ 2h}}{Abs_{inicial}} \right) * 100$$

Equação 5

Os dados obtidos com os testes cinéticos foram calculados com base na lei de Lambert-Beer (SWINEHART, 1962) e na lei de velocidade das reações (ATKINS, P.; PAULA, J., 2008). As equações utilizadas serão apresentadas na seção de resultados e discussões.

5 RESULTADOS E DISCUSSÕES

Nesse capítulo são apresentados os resultados obtidos com o trabalho experimental. Na primeira seção (5.1) está descrito a investigação da utilização de diferentes tipos de eletrólitos e sua influência na resposta eletroquímica, características morfológicas, composição química, microestrutura e fotoatividade dos revestimentos de Nb₂O₅ produzidos sob regime de Oxidação Eletrolítica a Plasma (PEO). Na segunda seção (5.2) são apresentados os resultados obtidos com a inclusão de resíduo de Lama Vermelha na solução eletrolítica de 0,1 mol.L⁻¹ de ácido oxálico bem como a observação das características obtidas nos revestimentos produzidos. Por fim a seção 5.3 contém os resultados da exploração de diferentes temperaturas de controle da solução eletrolítica, na síntese dos revestimentos de Nb₂O₅.

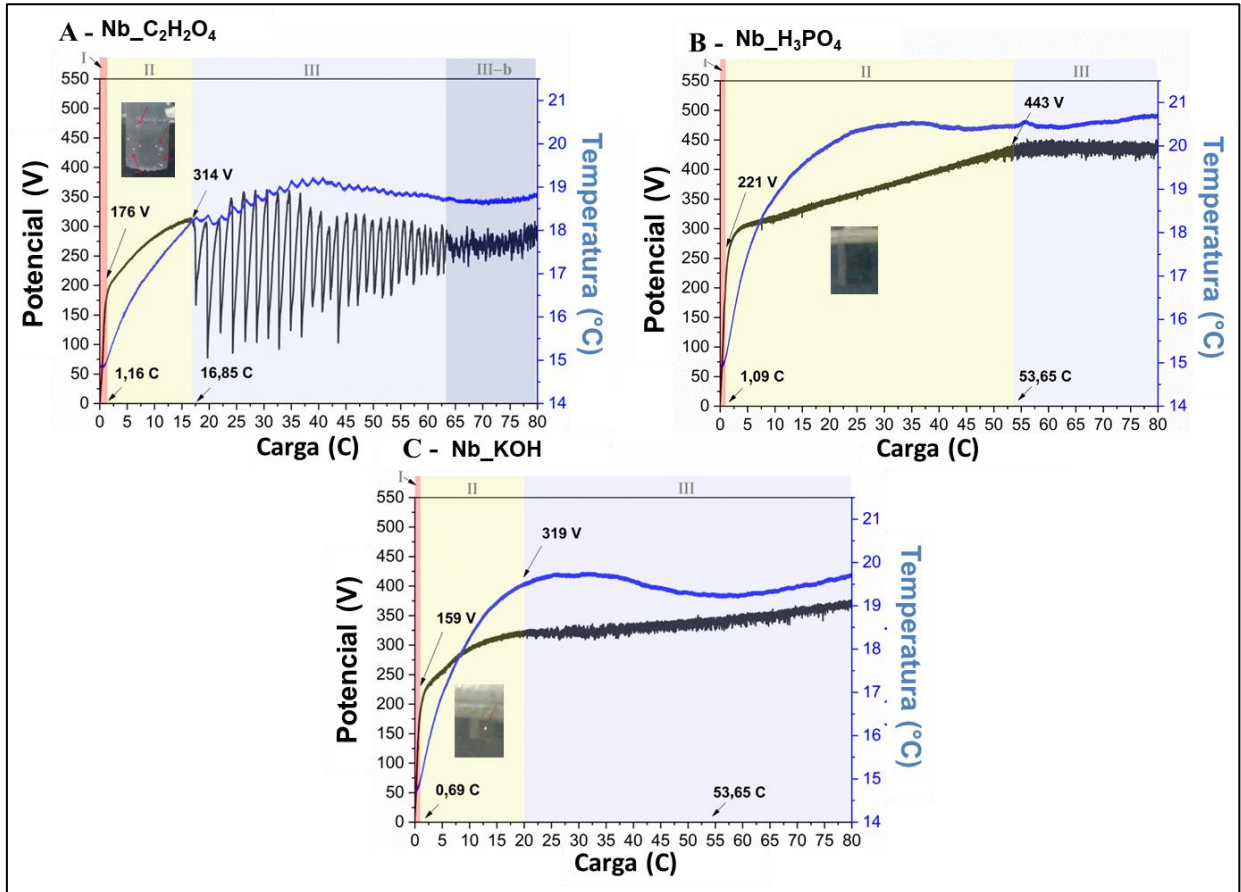
5.1 INVESTIGAÇÃO DE ELETRÓLITO BASE PARA SUBSTRATO ANODIZAÇÃO DE SUBSTRATO DE NIÓBIO

Nessa seção estão os resultados obtidos com os experimentos que tinham por objetivo explorar a obtenção de plasma eletrolítico em substrato de Nióbio comparando 3 tipos de eletrólitos diferentes (soluções aquosas de C₂H₂O₄, H₃PO₄ e KOH).

5.1.1 Comportamento eletroquímico durante o tratamento por PEO.

Os substratos de Nióbio foram tratados utilizando uma fonte de alimentação de corrente contínua, no modo galvanostático. Nesse modo o valor de corrente aplicada se mantém fixo (o *set-up* é realizado de acordo com a densidade de corrente escolhida para o experimento). Nessa condição a tensão aplicada irá variar ao longo do processo de anodização em razão da espessura de óxido (camada resistiva) que se forma sobre o metal condutor durante o processo. O comportamento da tensão (V) pode ser observado em função do tempo expresso em segundos ou da carga expressa em Coulomb (C). Nesse trabalho foi escolhida a opção de registrar a tensão em função da carga com o objetivo de facilitar eventuais comparações com resultados produzidos em diferentes densidades de corrente. A Figura 12 contém os cronopotenciogramas obtidos durante a anodização do Nióbio em diferentes eletrólitos com taxa de aquisição de dados para obtenção das curvas de anodização de 40Hz.

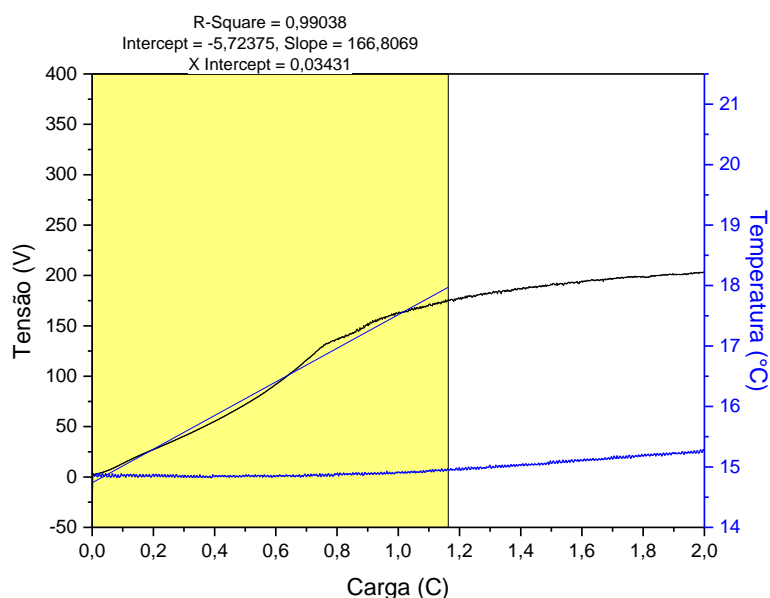
Figura 12: Cronopotênciograma e análise morfológica das amostras Nb_C₂H₂O₄ (A), Nb_H₃PO₄ (B) e Nb_KOH (C). As imagens representam o comportamento da Tensão (V) em função da Carga (C) e fotografias das emissões observadas durante a fase II (a).



Fonte: Próprio Autor

Para facilitar a descrição do comportamento da tensão (V) em função da carga (C), os cronopotênciogramas das 3 amostras (Figura 12) foram decompostas em 3 fases. Para o ponto de início das segunda e terceira fase foram observadas a mudança de comportamento eletroquímico como inflexão da curva de tensão e/ou início de oscilações de tensão. Na amostra produzida com eletrólito de solução de ácido oxálico ainda existe uma variação no final da terceira fase que será chamada de Fase III-b. A Taxa de Elevação da Tensão (V) em função da carga (C) em cada fase foi considerada como o valor do coeficiente angular obtido através da função linear do período considerado para a fase. A Figura 13, ilustra um exemplo da medida do coeficiente angular para a primeira fase da amostra Nb_C₂H₂O₄.

Figura 13: Gráfico de obtenção da equação da reta e coeficiente angular da curva de Tensão x Carga da primeira fase de anodização da amostra Nb_C₂H₂O₄.



Fonte: Próprio Autor

Outros indicadores com os valores coletados através das curvas de Tensão (V) versus Carga (C), foram relacionados na Figura 14 e seus valores serão utilizados durante a discussão dos resultados:

Figura 14: Quadro com indicadores eletroquímicos da Fase I (A), Fase II (B) e Fase III (C), coletados através das curvas de Tensão (V) versus Carga (C) das amostras Nb_C₂H₂O₄, Nb_H₃PO₄ e Nb_KOH.

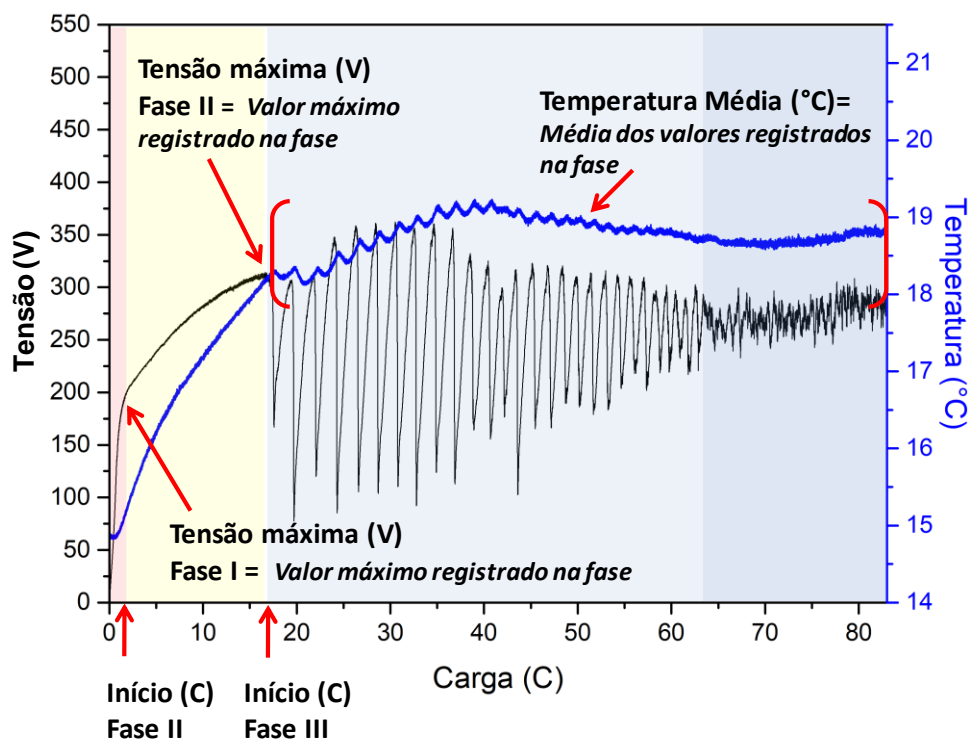
Fase	Eletrólito	Início (C)	Tensão média (V)	Tensão máxima (V)	Temperatura média (°C)	Taxa Elevação de Tensão (V/C)
I	C ₂ H ₂ O ₄	-	91±56	176	14,88±0,05	166,81
	H ₃ PO ₄	-	116±65	221	15,53±0,51	175,29
	KOH	-	85±46	159	14,75±0,03	231,06
II	C ₂ H ₂ O ₄	1,16	267±36	314	16,95±0,89	7,72
	H ₃ PO ₄	1,09	365±43	443	19,89±0,92	2,74
	KOH	0,69	276±34	319	17,70±1,27	6,94
III	C ₂ H ₂ O ₄	16,85	261±50	362	18,77±0,23	-
	H ₃ PO ₄	53,65	436±05	452	20,56±0,11	-
	KOH	16,6	339±17	382	19,49±0,18	0,86

Fonte: Próprio Autor

As características estudadas como de Início (C), Tensão máxima (V) e Temperatura média (°C) foram extraídos dos valores registrados durante as anodizações das amostras. A

Figura 15 tem um exemplo de como foram considerados os valores que constam no quadro da Figura 14.

Figura 15: Ilustração dos pontos de coleta de dados das características consideradas como indicadores de cada fase das curvas de Tensão (V) x Carga (C).



Fonte: Próprio Autor

5.1.1.1 Primeira fase do processamento por Oxidação Eletrolítica à Plasma em substrato de Nióbio

A primeira fase do processo de anodização segue um comportamento que está em acordo com a lei de Ohm, ou seja, está relacionada ao crescimento do filme barreira ou filme passivo (PARKHUTIK, V.P.; ALBELLA; MARTÍNEZ-DUART, 1992) e pode ser identificada no cronopotênciograma como a região que ocorre no início da anodização. Na primeira fase há um rápido aumento da tensão (V) em função da carga Q (C), sendo a etapa em que há a maior inclinação da curva. Isso ocorre porque em modo galvanostático, em densidade de corrente constante, e levando em consideração que o volume molar também é constante, o valor de tensão em V, pode ser descrito como uma função linear da espessura do óxido formado (PARKHUTIK, V.P.; ALBELLA; MARTÍNEZ-DUART, 1992). Essa condição é aceita se a quantidade de óxido passivo formado é constante e suas características dielétricas permanecem constantes ao longo desta etapa do processo. Nessa primeira etapa pode-se afirmar que há o

crescimento controlado do filme pela corrente iônica resultado do transporte de íons em todas as regiões de interface (metal, óxido e eletrólito).

Ao observar os indicadores eletroquímicos (Figura 14-C), a amostra Nb_KOH foi a que obteve a maior taxa média de elevação de tensão 231,06 V/C com valor máximo de tensão de 159 V, esse resultado era esperado visto que o eletrólito contendo grande quantidade de hidroxilas pode facilitar o processo de passivação do material. A amostra Nb_C₂H₂O₄ foi a que se comportou com a menor taxa média 166,81 V/C (Figura 14-A). Na curva cronopotenciométrica (Figura 14-A), pode-se observar o maior prolongamento da primeira etapa, atingindo tensão máxima de 176 V.

Com o aumento de carga em Coulomb, há o espessamento do filme óxido inicialmente formado pela camada barreira e dessa forma ocorre o aumento da resistência dielétrica. Durante o crescimento de um filme anódico, pode haver a corrente iônica e a corrente eletrônica (PARKHUTIK, V.P.; ALBELLA; MARTÍNEZ-DUART, 1992), sendo que na primeira fase a corrente iônica é a componente de maior contribuição para o processo de anodização. Nas etapas seguintes após a formação do óxido poroso e ocorrência da ruptura dielétrica em que há a presença de microdescargas e liberação de gás, a componente de maior contribuição é a corrente eletrônica, resultado do alto campo elétrico gerando microarcos e descarga de espécies iônicas na superfície do óxido em contato com o eletrólito (YEROKHIN et al., 1999).

5.1.1.2 Segunda fase do processamento por Oxidação Eletrolítica à Plasma em substrato de Nióbio

Na segunda fase do processo de anodização, iniciam-se as oscilações de tensão (V) e o surgimento das descargas devido a ruptura dielétrica do óxido ocasionando descargas visíveis sobre a superfície do ânodo. De acordo com os dados eletroquímicos coletados das curvas cronopotenciométricas (Figura 14-B), esta etapa iniciou-se em 1,16, 1,09 e 0,69 C para as amostras Nb_C₂H₂O₄, Nb_H₃PO₄ e Nb_KOH respectivamente. Na mesma ordem de amostras, as tensões máximas registradas foram de 314 V, 443 V, 319 V. Não há uma explicação simples para os diferentes valores observados. O fenômeno de ruptura dielétrica é complexo e resultado da ação de várias condições experimentais convergentes (CLYNE; TROUGHTON, 2019). Assim, a variação na tensão máxima não é consequência apenas da composição do eletrólito. Outras variáveis associadas podem resultar essa observação. É preciso salientar que o valor registrado representa o valor global de tensão entre cátodo e ânodo, e que há reações ocorrendo

em ambas as superfícies que afetam esse valor. Assim, uma possível explicação seria tangenciar o significado desse valor com a intensidade de ruptura observada para esse par óxido/metal nessas condições. O maior valor representa uma condição de ruptura mais intensa em relação a um processo em que se observa um menor valor, mantendo todas as outras condições constantes. Fazer a comparação desse valor com outros sistemas de anodização e diferentes pares de óxidos/metais requer uma análise detalhada de todas as condições

Nessa etapa há uma diminuição da taxa de elevação de tensão (V) (Figura 14-B) em comparação com a primeira etapa (Figura 14-A). A amostra Nb_H₃PO₄ foi a que obteve a menor taxa média de 2,74 V (Figura 14-B). Essa menor taxa observada nesta etapa pode estar associada a uma menor velocidade de formação de camada de óxido na interface óxido/metal (QUARTO; PIAZZA; SUNSERI, 1984), isso pode estar ocorrendo devido a processos de dissolução que competem com o processo de oxidação e crescimento do revestimento (PARKHUTIK, V.P.; ALBELLA; MARTÍNEZ-DUART, 1992; YEROKHIN et al., 1999). Durante o experimento de síntese dos revestimentos, na segunda fase, foi possível observar as emissões óticas (descargas elétricas) nas amostras Nb_C₂H₂O₄ (Figura 12-A) de baixa intensidade em diversos pontos do ânodo. Na amostra Nb_KOH (Figura 12-C), as emissões foram observadas de forma intensa e em pontos isolados do ânodo com um tempo de vida maior. Na amostra Nb_H₃PO₄ (Figura 12-B) a emissões de baixa intensidade foram observadas, não sendo possível registrar as imagens devido a turbidez aparente do eletrólito. Esse resultado sobre a intensidade visível das microdescargas demonstra, por exemplo, a complexidade em se relacionar a tensão máxima observada com a intensidade da microdescarga elétrica.

5.1.1.3 Terceira fase do processamento por Oxidação Eletrolítica à Plasma em substrato de Nióbio

Na terceira fase da anodização observa-se na Figura 12 para as três amostras a redução da inclinação da curva de Tensão em V, demonstrando um estado próximo ao estacionário, com baixa taxa de formação de óxido e mantendo as condições de processos eletrônicos e de descargas constantes durante todo o processo. É nessa etapa onde o se intensifica a processo de sinterização e cristalização do revestimento formado junto com elementos do eletrólito aderido ao substrato (VERMILYEA, 1955, 1957). Na amostra Nb_KOH a taxa de elevação da tensão passa para 0,86 V/C. Há uma maior amplitude das oscilações, a qual pode ser visível nas curvas cronopotenciométricas (Figura 12). Isso ocorre devido a fenômenos de formação e ruptura do

filme de óxido. Nas amostras Nb_C₂H₂O₄ e Nb_KOH a fase III teve início após aproximadamente 17C (Figura 12-A e C). Na amostra Nb_H₃PO₄ que foi a que teve as menores taxas de elevação de potencial na primeira e segunda fase, iniciou-se apenas após 54 C (Figura 12-B). Alguns autores (QUARTO; PIAZZA; SUNSERI, 1984) associam a taxa de elevação de tensão (V/C) com a velocidade de formação do filme de óxido, dessa forma aumentando a resistência elétrica com consequência da ruptura dielétrica. Processos que atingem o valor limite de espessura crítico para ruptura em menos tempo, ou carga, despertam o processo de plasma mais rapidamente.

Dentre as três amostras, chama-se a atenção da amostra Nb_C₂H₂O₄, a qual demonstrou comportamento oscilatório similar ao relatado por (PARKHUTIK, 2001, 1991; PARKHUTIK; GO, 2000; PARKHUTIKA, 1999) durante a anodização de silício em eletrólitos ácidos aquosos, porém fora das condições de PEO. Essas oscilações ocorrem com uma grande amplitude e menor frequência (Figura 12-A). Nesse comportamento são evidentes as oscilações em função não apenas de ruptura, mas sim ocasionada por processos simultâneos de crescimento e dissolução do óxido (PARKHUTIKA, 1999). Na fase III-A da amostra Nb_C₂H₂O₄, onde esse comportamento foi observado foram estimadas 28 oscilações em 2300s, ou seja, com frequência média de 0,012 Hz para um período de 82 segundos. Após 63 C houve uma mudança do comportamento com o aumento da frequência (0,037 Hz) das oscilações.

5.1.2 Caracterização do eletrólito

As soluções aquosas utilizadas como eletrólito para os experimentos de processamento de amostras de Nióbio por PEO foram caracterizadas antes de sua utilização. Também foi realizado o controle dos valores de pH e condutividade após as anodizações e não demonstraram alterações. Foram registradas as temperaturas coletadas por termopar posicionado no eletrólito, durante o processo de anodização. Os dados foram listados na Tabela 4.

Tabela 4: Registro de valores de pH, condutividade e temperatura média dos eletrólitos utilizados para tratamento de substrato de Nióbio por PEO.

Eletrólito	pH	Condutividade (mS/cm²)	Temperatura média (°C)
C ₂ H ₂ O ₄	1,2	17,3	18,4±1,0
H ₃ PO ₄	1,2	12,2	20,0±1,2
KOH	13,1	22,8	19,1±1,0

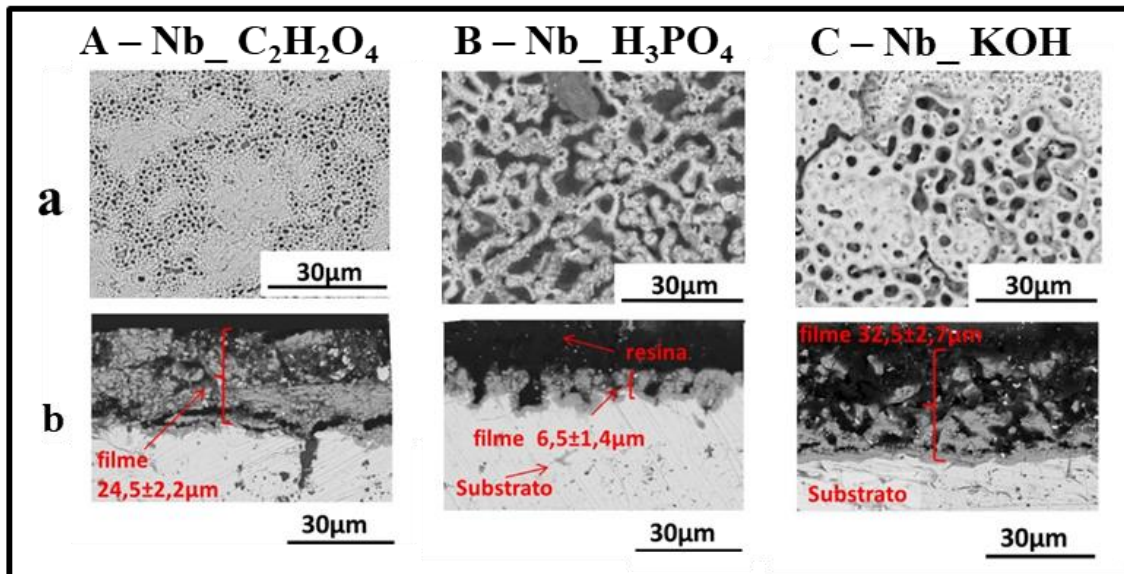
De acordo com Clyne e Troughton (CLYNE; TROUGHTON, 2019), o eletrólito é responsável pelo fluxo de carga elétrica ao redor do circuito. Nesse requisito pode ser considerada a condutividade como um dos fatores relevantes. Com relação a formação de descargas, (CLYNE; TROUGHTON, 2019) cita a influência da concentração, que altera a condutividade do eletrólito. Por exemplo, o processamento de ligas de Mg por PEO há uma evidência da relação entre a tensão de ruptura e a condutividade do eletrólito, na qual a tensão foi menor com o aumento da condutividade do eletrólito. A queda de potencial causada pelo campo elétrico na interface óxido/eletrólito é menor à medida que aumentamos a condutividade iônica do eletrólito, tornando o processo de ruptura menos intenso em eletrólitos com maior condutividade neste caso, ou seja, a tensão de ruptura é inversamente proporcional à condutividade (IKONOPISOV, 1977).

Apesar dos diferentes valores de pH dos eletrólitos utilizados (Tabela 4) e independente do caráter ácido ou básico dos eletrólitos utilizados nos experimentos, observando apenas os valores de condutividade no efeito de formação das descargas, temos que a amostra Nb_KOH com o maior valor de condutividade 22,80 mS.cm⁻² (Tabela 4), foi a amostra com menor valor de início da Fase II (0,69 C Figura 14-B) e menor Tensão máxima da Fase I (159 V - Figura 14-A). A amostra Nb_C₂H₂O₄ com 17,33 mS/cm², obteve início da Fase II estimado em 1,16 C (Figura 14-B) e Tensão máxima da Fase I estimada em 176 V (Figura 14-A). Por fim a amostra Nb_H₃PO₄ com 12,16 mS/cm² e valores de 1,09 C e 221 V para início da Fase II (Figura 14-B) e Tensão máxima da Fase I (Figura 14-A), respectivamente.

5.1.3 Caracterização morfológica e química

Após a síntese os revestimentos foram caracterizados por MEV e a Figura 16 contém as micrografias superficiais e transversais das amostras Nb_C₂H₂O₄, Nb_H₃PO₄ e Nb_KOH.

Figura 16: Micrografias superficiais (a) e transversais (b) das amostras Nb_C₂H₂O₄ (A), Nb_H₃PO₄ (B) e Nb_KOH (C).



Fonte: Próprio autor

As micrografias superficiais das amostras de Nb_C₂H₂O₄ (Figura 16 A-a) e Nb_KOH (Figura 16-C-a) apresentam áreas com maior ou menor densidade de poros arredondados. Em Nb_C₂H₂O₄ esses poros são menores em comparação com a amostra de Nb_KOH (Figura 16-C-a). Essa morfologia está intimamente relacionada ao comportamento observado durante a síntese dos revestimentos, com o processo de ruptura dielétrica e formação do plasma, que pode ser visível através das faíscas (Figura 12-A e C) devido à formação do óxido que esfria e colapsa, pela descarga formada pelo plasma que ocorreu durante a síntese dos revestimentos. Este óxido condensa e é injetado nas cavidades circundantes sob alta pressão, formando poros como “crateras vulcânicas” na superfície (CLYNE; TROUGHTON, 2019). Essa formação é bastante evidente na amostra Nb_KOH (Figura 16-C-a). Ou seja, é possível correlacionar as emissões ópticas de menor intensidade e em grandes quantidades, observadas na amostra anodizada com eletrólito de ácido oxálico, com maior número de poros arredondados e menor diâmetro. A amostra Nb_KOH apresentou uma morfologia com menor quantidade de poros e maior diâmetro de poro. Durante sua síntese, ocorreram emissões ópticas de maior intensidade e em locais isolados, em comparação com o Nb_C₂H₂O₄. A morfologia complexa e altamente porosa é uma característica inerente à síntese de PEO e sabe-se que pode estar relacionada com a forma como as descargas são formadas (CLYNE; TROUGHTON, 2019). Uma alta porosidade pode ser benéfica a aplicações do filme em processos fotocatalíticos, pois pode

favorecer características como, por exemplo, maior superfície específica do semicondutor, maior permeabilidade e boa penetração da radiação (SANTOS et al., 2021).

No caso da micrografia obtida da amostra Nb_H₃PO₄ (Figura 16-B-a), é possível observar uma superfície também porosa, porém formada por poros maiores em relação às demais amostras e distribuídos de forma irregular em toda a superfície.

5.1.3.1 Análises seções transversais:

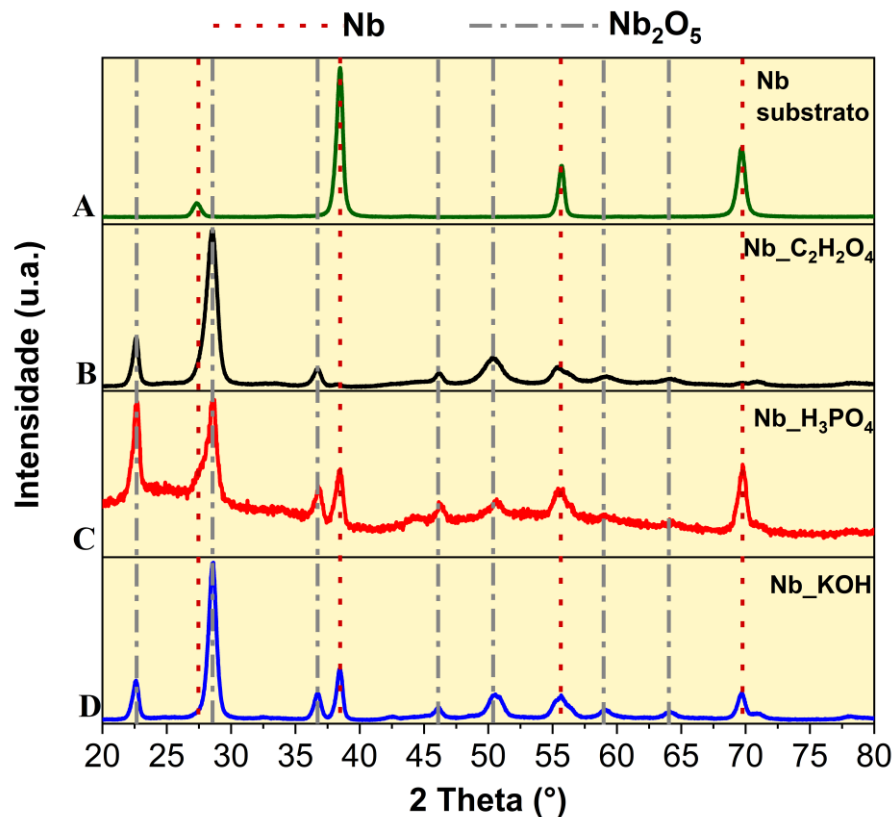
Além das micrografias de superfície das amostras, foram realizadas análises das seções transversais de Nb₂O₅ obtidas em diferentes tipos de eletrólitos (Figura 16-b). Neste caso, o objetivo foi obter uma estimativa da espessura dos revestimentos obtidos, visualizar a interface do substrato com o óxido formado e a possível formação de camadas, como o óxido de barreira compacta e a camada porosa.

Nas micrografias das três amostras (Figura 16-b) foi possível visualizar a porção referente ao substrato, o filme de óxido formado pela anodização do PEO e a resina utilizada para incorporar a amostra. A espessura dos revestimentos obtidos foi de 24,5±2,2 μm (Nb_C₂H₂O₄), 6,5±1,4 μm (H₃PO₄) e 32,5±2,7 μm (Nb_KOH). Na amostra Nb_C₂H₂O₄, um filme de óxido compacto de menor espessura inicia-se na interface do substrato e na porção superior o filme passa a ser formado por poros e grãos de diferentes formatos e tonalidades de cores. A amostra Nb_H₃PO₄ (Figura 16-B-b) além da menor espessura do filme, fica evidente que os poros irregulares visualizados nas micrografias de superfície (Figura 16-B-a) têm a forma de erosões que ocorreram durante o crescimento do filme, provavelmente por processos de dissolução que competem com o crescimento do filme. No filme produzido no eletrólito de solução de KOH (Figura 16-C-b) a próxima parte do substrato começa com um filme mais compacto. Do centro para o final do filme, o material torna-se poroso.

5.1.4 Composição química e análise microestrutural dos revestimentos.

O substrato de Nióbio e os revestimentos obtidos após o tratamento por PEO, foram analisados pela técnica de Difração de Raios x. A Figura 17, contém os difratogramas do substrato de Nióbio (Figura 17-A) e das amostras Nb_C₂H₂O₄ (Figura 17-B), Nb_H₃PO₄ (Figura 17-C) e Nb_KOH (Figura 17-D).

Figura 17: Difratogramas do substrato de Nióbio (A) e amostras Nb_C₂H₂O₄ (B), Nb_H₃PO₄ (B) e Nb_KOH (C).



Fonte: Próprio Autor

No difratograma do substrato de Nióbio (Figura 17) os picos encontrados em 27,40°, 38,50°, 56° e 70°, são compatíveis com o padrão JCPDS n° 36-789, obtido a temperatura ambiente para o metal Nióbio no sistema cúbico. É possível observar o mesmo os mesmos picos nas amostras tratadas por PEO.

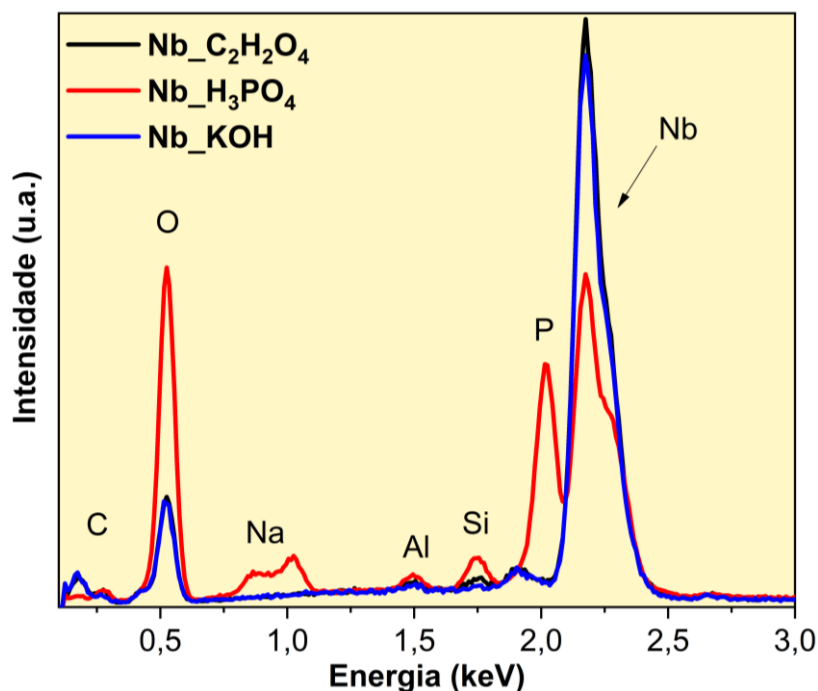
Nas amostras Nb_C₂H₂O₄, Nb_H₃PO₄ e Nb_KOH os picos obtidos (Figura 17) possuem similaridade com os relacionados aos padrões JCPDS n° 27-1003 correspondentes ao Nb₂O₅ no sistema ortorrômbico. Esta estrutura foi relatada em 1973 por Waring e seus colaboradores em amostras aquecidas a 700°C em um tubo selado (WARING; ROTH; PARKER, 1973). Outros trabalhos (LOPES et al., 2015; NICO; MONTEIRO; GRAÇA, 2016) mencionam a mudança da fase cristalina do Nb₂O₅ com o aumento da temperatura do tratamento térmico, no caso da fase ortorrômbica, ocorre entre 600-800°C. Segundo Leach e Pearson em 1988, os óxidos anódicos de Nb podem constituir materiais amorfos ou cristalinos (LEACH; PEARSON, 1988). No caso do material cristalino, ele terá essa característica formada na interface externa do óxido

anódico após altas temperaturas localizadas quando ocorre o evento de ruptura e a reação de dissolução-precipitação. O tempo de anodização também pode interferir na cristalização como no exemplo de Freitas em 1997 (FREITAS; BULHÕES, 1997) em que revestimentos de Nb_2O_5 foram obtidos no sistema ortorrômbico em amostras de Nb anodizadas em ácido oxálico por mais de 1000s. De acordo com as características do difratograma, em concordância com as normas JCPDS, condições de preparo e observações das microdescargas ocorridas durante o processo de anodização, pode-se estimar que houve a formação de um filme cristalino de Nb_2O_5 no sistema ortorrômbico.

A respeito dos picos observados relativos ao Nióbio metálico e que também foram encontrados nas amostras após o tratamento por PEO. Nas amostras Nb_ H_3PO_4 e Nb_ KOH existem picos nas mesmas regiões ($27,40^\circ$, $38,50^\circ$, 56° e 70°) e que estão relacionados ao Nb cúbico (Figura 17). Em contrapartida, a amostra Nb_ $\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4$ (Figura 17), possui picos de Nb suprimidos (com exceção de $55,8^\circ$), isso pode ser um indicativo de que nesta amostra existe uma maior quantidade superficial de filme que está disponível para reação, ou seja, a supressão de picos nos mostra que existe uma maior quantidade de óxido de Nióbio exposto superficialmente. Essa hipótese pode ser corroborada pelo fato de que a amostra Nb_ H_3PO_4 , que possui maior intensidade de picos metálicos de Nb, apresentou menor espessura nas imagens de MEV e poros com maior área superficial (Figura 16-B-a e b), o que demonstra a medição de uma porção maior do substrato metálico devido ao filme.

A medição qualitativa da composição química dos revestimentos de óxido obtidos por PEO foi obtida por análise usando Espectroscopia de raios x por energia dispersiva (EDS). A Figura 18 contém os espectros medidos por amostragem das micrografias obtidas das amostras Nb_ $\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4$, Nb_ H_3PO_4 e Nb_ KOH .

Figura 18: Espectros por EDS das amostras Nb_C₂H₂O₄, Nb_H₃PO₄ e Nb_KOH.



Fonte: Próprio Autor

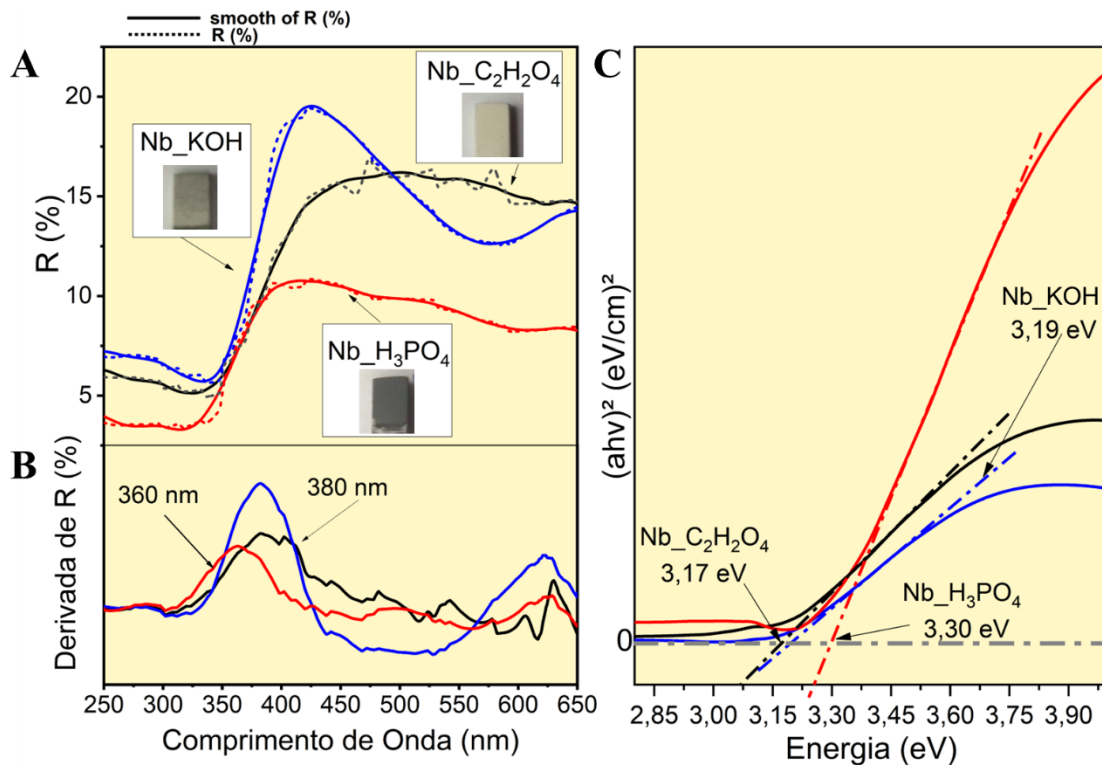
Nas três amostras (Figura 18), foram encontrados picos relacionados a Nb e O, corroborando a análise microestrutural por DRX em que foi indicada a presença de filme de óxido de Nióbio. Embora nenhuma espécie relacionada ao elemento P de origem do eletrólito ácido fosfórico tenha sido encontrada nas medidas de XRD, a presença do elemento pode ser observada nas medidas de EDS da amostra NB_H₃PO₄. Outros picos menores relacionados ao Na, Al e Si foram encontrados e podem estar relacionados a artefatos de medição, elementos contidos no porta-amostra ou resíduo no caso do Na.

5.1.5 Propriedades óticas

Para a investigação das propriedades óticas foram obtidos os espectros de refletância difusa (DRS) das amostras Nb_C₂H₂O₄, Nb_H₃PO₄ e Nb_KOH que são mostrados na Figura 19-A. A borda de absorção pode ser mais bem visualizada no gráfico da derivada da reflectância (Figura 19-B). Na amostra Nb_H₃PO₄, a borda é observada na região do UV em aproximadamente 360 nm. As demais amostras também apresentam uma borda na região do UV em 380 nm, mas há um pequeno deslocamento em direção à luz visível. Na amostra Nb_H₃PO₄, cuja revestimento obteve aparência cinza escuro (Figura 19-A-b) também houve uma menor intensidade da reflectância obtida Figura 19-A). Dentre as amostras com maior

intensidade de reflectância, o Nb_C₂H₂O₄ apresentou visualmente um filme branco homogêneo (Figura 19-A-a) e a amostra Nb_KOH apresentou um filme branco, na porção próxima à borda do substrato isolado pela fita de PTFE, e cinza claro na porção próxima ao final da amostra (Figura 19-A-c). Utilizando os resultados do DRS (Figura 19-A), os valores de *band gap* dos revestimentos foram estimados, através de cálculos de acordo com a equação de *Kubelka-Munk* (KM) e Tauc (BAYATI et al., 2011; PARRINO et al., 2019). Os gráficos Tauc com *band gap* dos revestimentos podem ser observados conforme mostrado na Figura 19-C e os valores obtidos foram 3,17, 3,30 e 3,19 eV para Nb_C₂H₂O₄, Nb_H₃PO₄ e Nb_KOH respectivamente.

Figura 19: Espectro de reflectância difusa (A) com imagem dos revestimentos óxidos obtidos após anodização das amostras Nb_C₂H₂O₄ (a), Nb_H₃PO₄ (b) e Nb_KOH (c), gráfico de derivada de R% (B) e gráfico de Tauc para estimativa de *band gap* (C).



Fonte: Próprio Autor

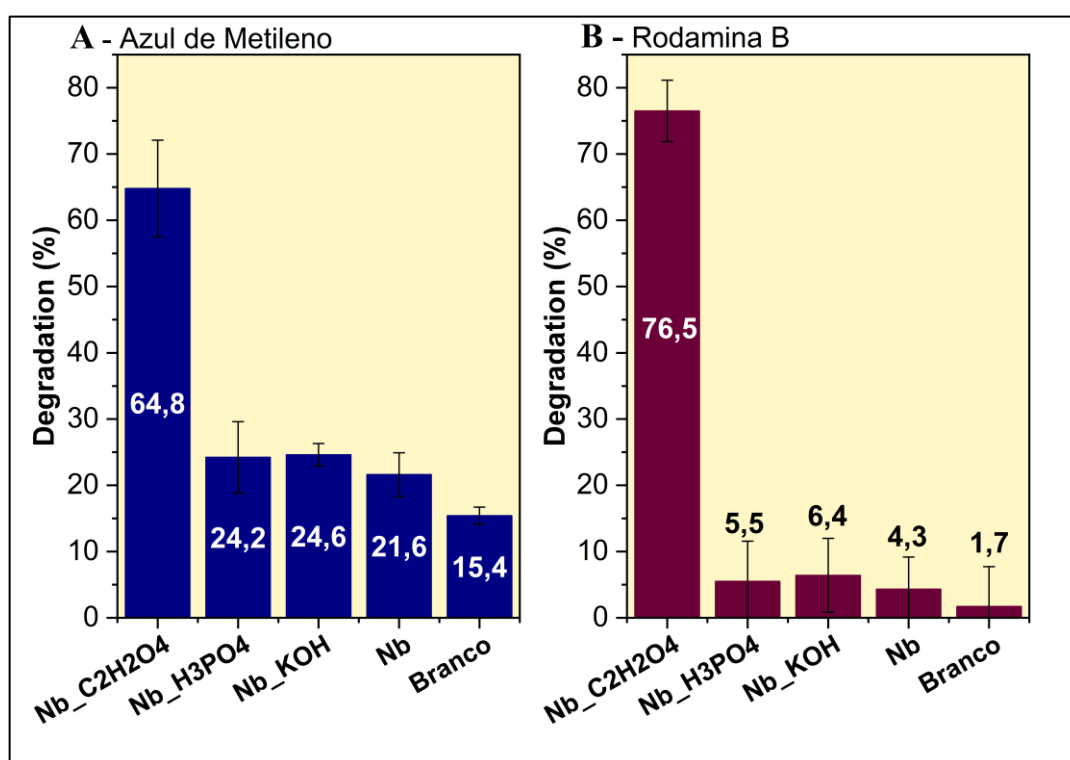
5.1.6 Estudo da fotoatividade dos revestimentos de Nb₂O₅.

Para a avaliação das propriedades fotocatalíticas das amostras em duplicata de Nb_C₂H₂O₄, Nb_H₃PO₄, Nb_KOH, conforme descrito no item 4.4, foram realizados testes estáticos (medida de absorbância realizada após 2h de exposição à luz UVC) e testes cinéticos apenas da amostra com resultado de maior degradação de corante em %. As medidas foram realizadas em tempos pré-definidos por até 180 minutos. Também foi realizado teste para

verificar se havia adsorção de corante quando apenas em contato deste com o semicondutor, sem radiação UV. Para isso foi realizada uma medida inicial da absorção dos corantes (sendo considerado como controle os valores obtidos nos comprimentos de onda 664 nm para MB e 554 nm para RhB). As soluções em contato com o semicondutor (revestimentos óxidos) foram mantidas dentro da caixa reatora por 2 horas com a luz UVC apagada. Após esse período foram realizadas medidas de absorbância, onde não foram encontradas variações significativas que indicassem o processo de adsorção no escuro tanto em corante MB quanto em corante RhB.

Para os testes estáticos, após a medida inicial de absorbância dos corantes, as amostras foram mantidas por 2 horas na caixa reatora com a luz UVC acesas. Após esse período as amostras foram retiradas e realizadas as medidas de absorbância. O cálculo de % de degradação foi realizado conforme descrito na seção de materiais e métodos e os resultados apresentados na Figura 20 abaixo:

Figura 20: Gráficos de % degradação de corante após teste estático para MB (A) e Rodamina B (B).



Fonte: Próprio Autor

No teste com corante MB (Figura 20-A), em comparação com o substrato de Nióbio sem tratamento (21,8% \pm 3,3 de degradação) e a amostra contendo apenas solução de corante MB (Branco, com 16,4% \pm 1,3 de degradação), as amostras tratadas, Nb_H3PO4 (24,2% \pm 5,4) e

Nb_KOH (24,6%±1,7), não tiveram resultado significativo de maior atividade fotocatalítica. A amostra Nb_C₂H₂O₄ foi a que apresentou maior % de degradação do corante MB com valor de 64,8±7,3, demonstrando atividade fotocatalítica relevante.

No teste com corante RhB (Figura 20-B), também tivemos o comportamento de maior atividade fotocatalítica para a amostra Nb_C₂H₂O₄ com 76,5%±4,6 de degradação. As outras amostras tiveram valores de 5,5%±6,0 para Nb_H₃PO₄, 6,4%±5,6 para Nb_KOH, 4,3%±4,9 para o Nióbio sem tratamento e 1,7%±6,0 para o Branco.

O melhor resultado obtido com a amostra Nb_C₂H₂O₄ pode ser explicado pelo conjunto de alguns fatores observados durante a caracterização das amostras. As micrografias indicaram para a amostra Nb_C₂H₂O₄ uma espessura de filme (24,5±2,2 μm) maior que a amostra Nb_H₃PO₄ (6,5±1,4 μm) e embora menor que a amostra Nb_KOH, (32,5±2,7 μm) apresentou poros com diâmetro menor e um filme mais compacto em comparação com esta amostra, o que pode levar a uma maior porção de filme de óxido disponível para a reação de degradação. Essa hipótese é reforçada pelas medidas de DRX (Figura 17), evidenciadas pela razão entre os picos do Nb₂O₅ ortorrômbico e do material metálico, com supressão dos picos referentes ao Nb na amostra de Nb_C₂H₂O₄. Outro fator que pode ter contribuído para o resultado obtido foram os valores de *band gap* estimados (Figura 19 – C), neste caso, a amostra Nb_C₂H₂O₄ apresentou o menor valor (3,17 eV) em comparação com as demais amostras Nb_H₃PO₄ (3,30 eV) e Nb_KOH (3,19 eV).

A partir desse primeiro resultado foram realizados testes cinéticos de degradação dos corantes MB e RhB para a amostra Nb_C₂H₂O₄. Para o experimento após a medida das absorvâncias iniciais, as amostras em duplicatas foram mantidas em contato com a solução de corante (MB ou RhB), expostas à luz UVC e a medida foi realizada a cada 20 minutos (até o tempo de 120 minutos) e a cada 30 minutos (até o tempo de 180 minutos). Os resultados obtidos de absorvância em um primeiro momento foram tratados utilizando a Lei de Lambert-Berr (SWINEHART, 1962) conforme as equações 6 e 7 abaixo:

$$\frac{Abs_{inicial}}{C_{inicial}} = \epsilon x L \quad \text{Equação 6}$$

A mesma equação se aplica para a medida inicial e após o tempo de experimento. Nessas equações *Abs* corresponde à absorvância, *C* é a concentração, ϵ é o coeficiente de absorvidade molar e *L* é o caminho óptico.

$$\frac{Abs_{tempo}}{C_{tempo}} = \varepsilon \times L \quad \text{Equação 7}$$

Ao igualar as Equações 6 e 7, temos a Equação 8, que resulta na Equação 9:

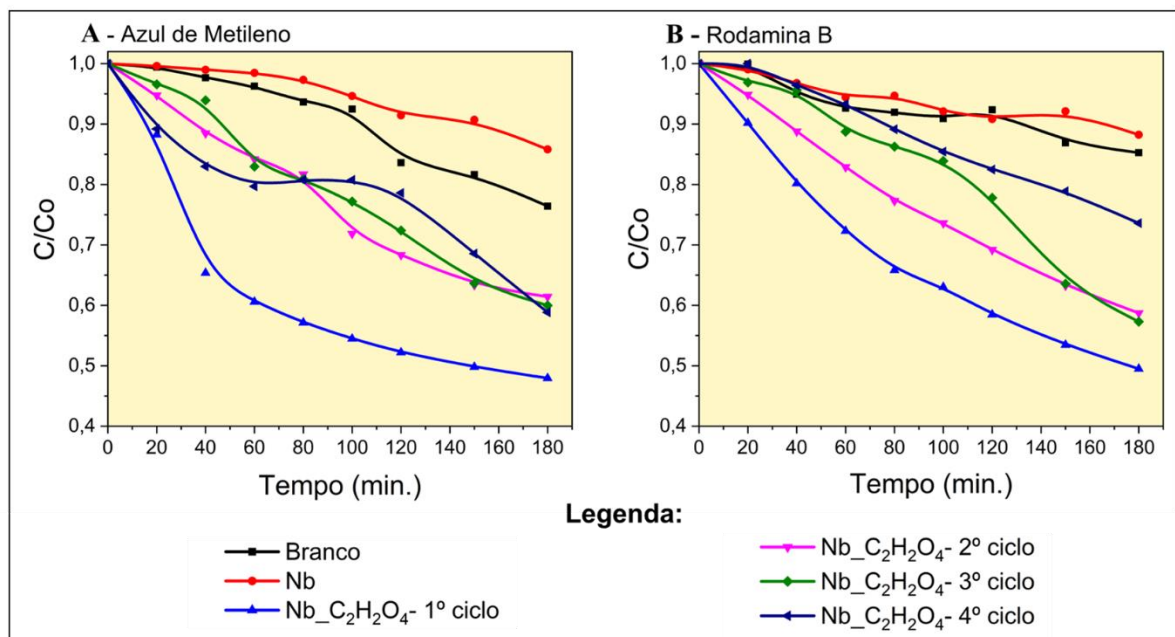
$$\frac{Abs_{tempo}}{C_{tempo}} = \frac{Abs_{inicial}}{C_{inicial}} \quad \text{Equação 8}$$

$$\frac{Abs_{tempo}}{Abs_{inicial}} = \frac{C_{Tempo}}{C_{inicial}}$$

$$\text{Equação 9}$$

Além da representação cinética da degradação do corante ao longo de 180 minutos, foram realizados testes de avaliação da possibilidade de reuso do semiconductor. Esse teste consistiu em utilizar as amostras de $Nb_C_2H_2O_4$ em que foram realizadas o teste cinético inicial e realizado novamente o experimento em uma nova amostra de corante sem tratamento do semiconductor, apenas retirado da solução anterior enxaguado com água destilada e seco com papel toalha. Esse procedimento foi realizado 3 vezes e denominado de 2º, 3º e 4º ciclo. As curvas com a representação de C/C_0 em função do tempo obtidas para os corantes MB e RhB estão apresentadas na Figura 21.

Figura 21: Curvas C/C_0 em função do tempo de fotodegradação realizados em corante MB (A) e RhB (B) da amostra preparada em solução eletrolítica de $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ de $C_2H_2O_4$, e após vários ciclos de reuso do mesmo revestimento em contato com soluções de moléculas controle novas.



Fonte: Próprio Autor

No teste observa-se para a amostra Nb_C₂H₂O₄ em corante MB (Figura 21-A) e no 1º ciclo de fotocatalise, que pela inclinação da curva mais acentuada, a degradação inicia-se em uma velocidade maior, após 40 minutos há uma mudança no comportamento com uma inclinação menor da curva de degradação, finalizando em 180 minutos com o C/Co em 0,48. Quanto aos 3 ciclos seguintes de reutilização da amostra, eles possuem menor inclinação das curvas, finalizando após 180 minutos C/Co em valores muito próximos: 0,61, 0,60 e 0,59 para 2º, 3º e 4º ciclos respectivamente. Nesse caso apesar da menor eficiência em comparação com a amostra em seu primeiro uso para a fotodegradação, os reusos ainda possuem fotoatividade significativa em comparação com a amostra de Nióbio sem tratamento e o Branco. A questão da reutilização das amostras é um requisito importante visto que é uma das vantagens da utilização do semicondutor imobilizado em revestimentos em comparação com nanopartículas. No apêndice B deste trabalho, estão descritos alguns testes realizados com possíveis tratamentos para aumento da eficiência do semicondutor após o primeiro ciclo de fotocatalise e os resultados obtidos.

Para os testes realizados em corante RhB (Figura 21-B), a amostra Nb_C₂H₂O₄ em seu 1º ciclo, também é a que possui maior inclinação da curva C/C0, esta aparentemente possui comportamento mais linear em comparação com o teste feito em MB. Após 180 minutos o valor de C/C0 foi de 0,49. Quanto aos ciclos de reutilização, também há uma perda de eficiência em comparação com a amostra em seu primeiro uso, porém ainda com fotodegradação significativamente maior que para o Nióbio e Branco. O 2º e 3º ciclos tiveram valores de C/C0 após 180 minutos de respectivamente 0,59 e 0,57. No 4º ciclo houve uma diminuição da inclinação da curva, indicando uma perda de eficiência, finalizando em 180 minutos com C/C0 de 0,74.

Também foi realizado o ajuste linear das curvas cinéticas para MB e RhB. Para esse ajuste a curva cinética foi tratada como sendo de pseudo primeira ordem (ATKINS, P.; PAULA, J., 2008; PARRINO et al., 2019). Para a obtenção da constante k' (min⁻¹) a concentração do semicondutor foi considerada constante. As equações utilizadas estão descritas abaixo:

$$v = k[A]^a[B]^b \quad \text{Equação 10}$$

Na equação 10, v é a velocidade de reação, k é a constante de velocidade de reação, A é a concentração do semicondutor e B é a concentração de corante utilizado. Como a concentração do semicondutor nesse caso pode ser considerada uma constante, temos que:

$$k' = k[A] \quad \text{Equação 11}$$

Onde k' é a pseudo-constante de primeira ordem, k é a constante de primeira ordem e $[A]$ é a constante concentração do semiconductor. Essa 11 pode ser substituída na Equação 10, dando origem a Equação 12.

$$v = k'[B]^a \quad \text{Equação 12}$$

A Equação 2 pode ser integrada dando origem às equações 13, 14 e 15:

$$v = \frac{d[B]}{dt} = -k'[B] \quad \text{Equação 13}$$

$$\int_{[B]}^{[B]_0} \frac{d[B]}{[B]} = -k' \int_0^t dt \quad \text{Equação 14}$$

$$-\ln\left(\frac{[B]}{[B_0]}\right) = -k't \quad \text{Equação 15}$$

Na Tabela 5 observa-se os resultados da constante de pseudo-primeira ordem para as curvas cinéticas dos experimentos realizados em MB e RhB. Os valores foram calculados através do ajuste linear da curva onde k' é o valor do coeficiente angular da reta. Com exceção da amostra Nb_C₂H₂O₄ que obteve comportamento não linear como observado pelo R² de 0,83 as outras amostras tiveram R² próximo ou acima de 0,90.

Tabela 5: Resultados da constante de velocidade de degradação e R² para testes cinéticos em corantes Azul de metileno e Rodamina B.

Amostra	Azul de metileno		Rodamina B	
	k'	R ²	k'	R ²
Branco	0,00156	0,93	0,00086	0,91
Nb	0,00085	0,92	0,00067	0,92
Nb_C ₂ H ₂ O ₄ :				
1° ciclo	0,00387	0,83	0,00389	0,97
2° ciclo	0,0029	0,98	0,00302	0,99
3° ciclo	0,00298	0,99	0,00309	0,93
4° ciclo	0,00234	0,88	0,00179	0,99

Na Tabela 5 as constantes k' (min^{-1}) indicam de forma quantitativa para os dois corantes a maior velocidade de degradação nas amostras Nb_C₂H₂O₄. No 2° e 3° ciclo houve uma queda no valor de k' , porém como visto nos gráficos com valores entre 2° e 3° reuso, muitos próximos tanto nos testes com MB e RhB.

Em relação ao desempenho de fotodegradação de revestimentos obtidos por PEO em substratos de Nióbio, observamos que os revestimentos também obtidos em eletrólito H₃PO₄ 0,1 mol.L⁻¹ (STOJADINOVIĆ et al., 2015) mas em 20°C e aplicando 250 mA.cm⁻² por 10 min. resultaram em 35% de degradação do laranja de metila tingir após 8 h. Neste caso, a degradação do MO aumentou com o tempo de anodização devido a uma maior concentração de defeitos de vacância de oxigênio, de acordo com as medidas de fotoluminescência. Existe outro trabalho com a síntese de revestimentos anodizados a partir de Nb puro em um processo DC com energia pulsada por 10 minutos e corrente constante de 10 A.dm⁻² (WU et al., 2022). Foram utilizadas três configurações diferentes de eletrólitos NaAlO₂+KOH, Na₂SiO₃+KOH e Na₃PO₄+KOH a 20°C e o melhor resultado obtido foi com os revestimentos contendo Si em que obtiveram 39,3% de degradação do corante MO após 6 horas de teste. Outros artigos exploraram o uso de Nb₂O₅ como dopante em suportes como TiO₂ para degradação do corante MB (ORSETTI et al., 2021, 2022) e Al₂O₃ (TRIVINHO-STRIXINO et al., 2023a) para degradação do corante RhB. Embora uma comparação direta não seja possível devido a diferenças experimentais tanto na síntese quanto no método de medição das propriedades fotocatalíticas, os resultados obtidos com este trabalho, especialmente para revestimentos produzidos em eletrólito de ácido oxálico, estão relacionados a certas condições observadas nas caracterizações e demonstra potencial para aplicação no tratamento de água por fotocatalise heterogênea. Por outro lado, observa-se como oportunidade a importância de novos estudos para otimizar as condições de síntese, novas caracterizações ou melhoria dos resultados de fotocatalise obtidos com revestimentos de Nb₂O₅ produzidos por PEO.

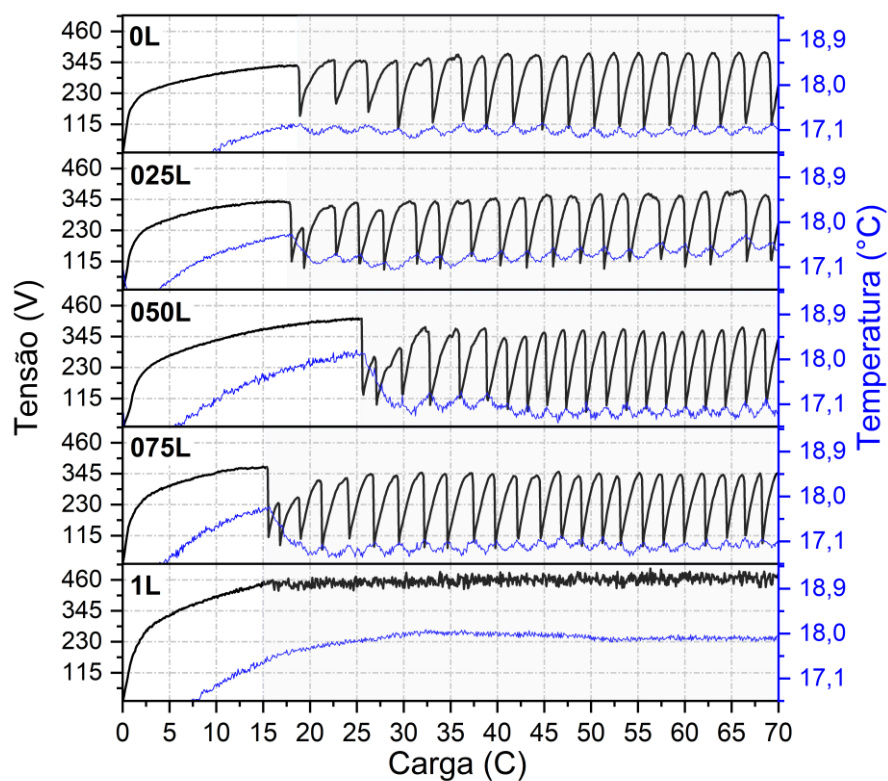
5.2 SÍNTESE E PROPRIEDADES FOTOCATALÍTICAS DOS REVESTIMENTOS DE Nb_2O_5 OBTIDOS POR OXIDAÇÃO ELETROLÍTICA A PLASMA (PEO) E DOPAGEM ANÓDICA DE LAMA VERMELHA

Esta etapa do trabalho apresenta os resultados obtidos com a inserção da Lama Vermelha no eletrólito de ácido oxálico. As amostras após a síntese foram caracterizadas e suas propriedades fotocatalíticas foram testadas. Os resultados obtidos com a caracterização da Lama Vermelha também estão disponíveis ao fim do trabalho, no Apêndice C.

5.2.1 Comportamento eletroquímico durante o tratamento por PEO.

A Figura 22 contém os resultados da tensão (V) x carga (C) obtidos durante o tratamento por anodização durante 60 minutos do substrato de Nióbio em eletrólitos contendo solução de ácido oxálico de concentração $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ e adição de diferentes percentuais de Lama Vermelha (0, 0,25, 050 e 1%). As amostras foram produzidas em triplicata.

Figura 22: Curvas de Tensão x Carga obtidas durante tratamento de substrato de Nióbio em solução de concentração $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ de ácido oxálico e Lama Vermelha. Amostras em triplicata de 0L, 025L, 050L, 075L e 1L.

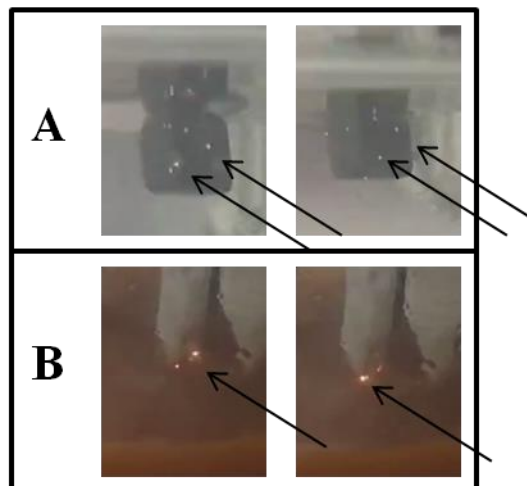


Fonte: Próprio Autor

Assim como a amostra contendo apenas ácido oxálico 0L, as amostras com adição de lama, 025L, 50L e 075L, possuem uma rápida elevação de tensão (V) no início do tratamento (Figura 22). Essa etapa é considerada como a de crescimento do filme passivo, também chamado barreira, com o aumento da carga, passam a ocorrer pequenas oscilações de tensão. Essas oscilações nas amostras contendo lama são visivelmente de maior amplitude. Há redução da taxa de elevação de tensão ($V.C^{-1}$), porém ainda há o aumento indicando o crescimento do filme de óxido. (PARKHUTIK, V.P.; ALBELLA; MARTÍNEZ-DUART, 1992)

Nesse estágio há o início das microdescargas que podem ser visíveis, conforme as condições de tratamento da amostra. Durante o experimento apesar da opacidade do eletrólito contendo adição de Lama Vermelha, observou-se para essas amostras (Figura 23-B) microdescargas mais intensas em comparação com a amostra 0L, ou seja, sem dopante (Figura 23-A).

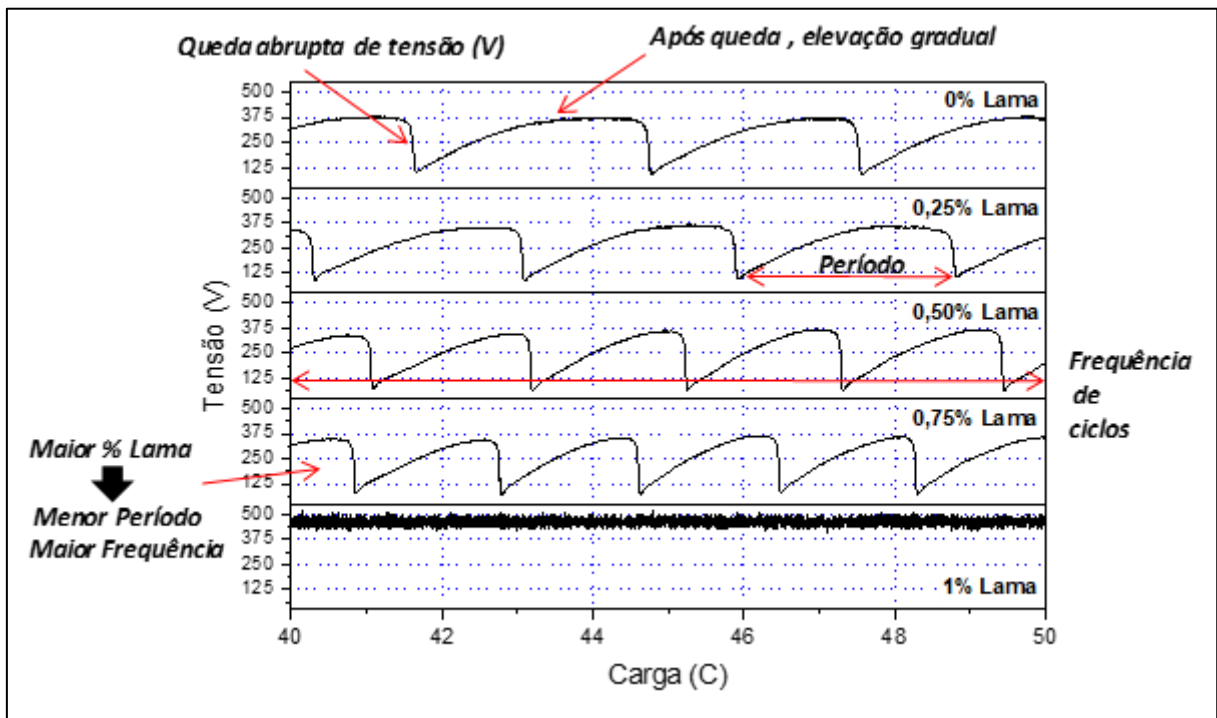
Figura 23: Imagem das amostras 0L (A) e 025L durante o tratamento por anodização e suas emissões óticas. As setas indicam os locais das microdescargas observadas.



Fonte: Próprio Autor

No estágio seguinte do tratamento, a qual está destacada na Figura 22 em azul, nesse trabalho será denominado como fase III e com exceção da amostra 1L, ocorre o comportamento oscilatório da tensão, com a queda abrupta do potencial para níveis abaixo de 150 V e elevação lenta até os níveis acima de 250V. Esse processo ocorre sucessivamente respeitando um intervalo de tempo e frequência de ciclos entre as oscilações (Figura 24). Também é possível observar que há uma variação de temperatura do eletrólito respeitando a mesma frequência de oscilações, porém ligeiramente atrasadas em relação à fase das oscilações de tensão.

Figura 24: Ilustração com detalhes das curvas de Tensão (V) x Carga (C) em amostras produzidas com adição de diferentes % de adição de Lama Vermelha no eletrólito.



Fonte: Próprio Autor

Através dos dados coletados das amostras em triplicata, foi possível obter informações como Início da Fase III (C), número de oscilações por amostra, frequência das oscilações (na unidade de 1 ciclo por segundo ou Hz) e o período das oscilações em segundos. A Tabela 6, contém essas informações extraídas após o tratamento das curvas de tensão (V) x carga (C). Devido a diferença entre as curvas, para realizar a comparação dos indicadores eletroquímicos da Fase III apresentados na Tabela 6 foram considerados também os desvios referentes às replicatas das amostras.

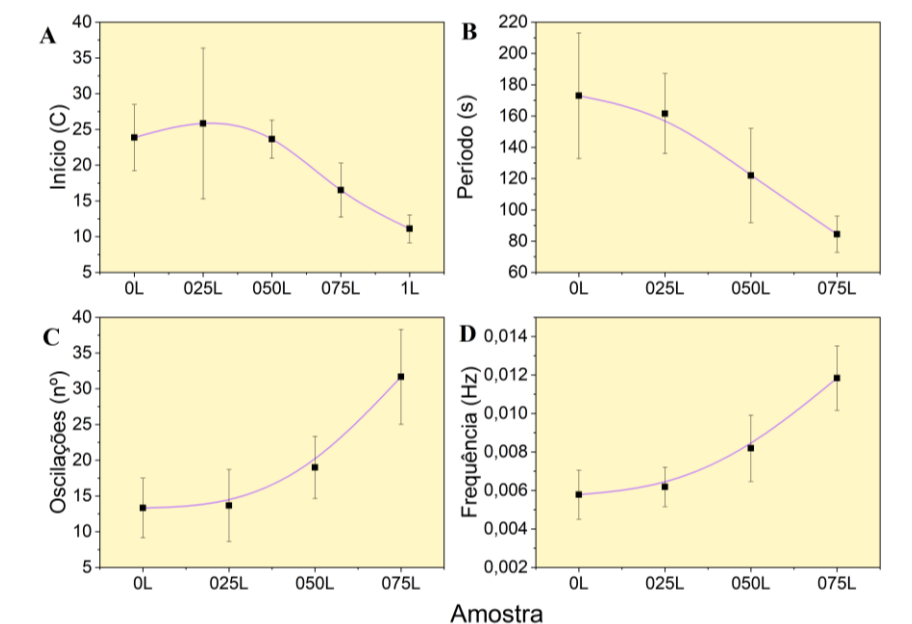
Tabela 6: Quadro com indicadores eletroquímicos da fase III.

Indicadores eletroquímicos - Fase III				
Amostra	Início (C)	Nº oscilações	Frequência (Hz)	Período (s)
0L	23,9±5	13±4	0,006±0,001	173±40
025L	25,8±11	14±5	0,006±0,001	163±26
050L	23,6±3	19±4	0,008±0,002	122±30
075L	16,5±4	32±7	0,012±0,002	84±11
1L	11,1±2	-	-	-

Em uma primeira análise dos indicadores na Tabela 6, observa-se uma influência da adição de Lama Vermelha com redução significativa na carga de início da fase III (C), para as amostras 075L ($17,3 \pm 3$) e 1L ($13,9 \pm 5$). No *review* publicado por Lu e seus colaboradores (LU et al., 2016b) é descrito que a adição de partículas no eletrólito pode interferir na resposta elétrica do processo PEO, como por exemplo, a adição de Al_2O_3 diminui a rampa de potencial do processo permitindo um crescimento mais rápido do filme e o atingimento de valores de tensão mais alto. Esse comportamento é evidente na amostra 1L em que com uma Carga (C) menor, atingiu a Fase III, com patamar de valores de Tensões (V) acima de 400V (Figura 22). As demais amostras com menor % de adição de lama, em sua fase III tiveram patamar de valores de Tensão (V) abaixo de 400V (Figura 22).

Referente ao número de oscilações e sua frequência (Hz), há uma diferença significativa a partir da adição de 0,75% de Lama Vermelha com o aumento dos valores observados. Na amostra 1L, esse comportamento fica evidente ao se observar a Figura 22, porém os valores de não foram medidos devido ao alto número de oscilações em função do tempo (comportamento típico de uma curva de anodização em amostras tratada por PEO). A Figura 25 contém a relação dos indicadores que sofreram maior impacto com a adição de Lama Vermelha na respostas eletroquímica do processo por PEO do Nióbio em eletrólito de concentração de $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ de ácido oxálico.

Figura 25: Gráfico com impacto da Lama Vermelha nos indicadores início da fase III- C (A), período das oscilações – V (B), nº das oscilações – s (C), frequência das oscilações - Hz (D) .



Fonte: Próprio Autor

Na Figura 25-A fica evidente o valor de início da Fase III sem alteração significativa até 0,50% de lama, com queda dos valores desvio após 0,75%. Nas Figura 25-B, C e D, é evidente a relação entre o aumento do % de adição de lama no eletrólito e o aumento do número de oscilações, frequência (Hz) e conseqüentemente o menor período entre as oscilações em segundos. É importante ressaltar que os valores não medidos para 1% de adição de lama, também apresentam visualmente o mesmo comportamento.

5.2.2 Características do eletrólito com adição de Lama Vermelha

A Tabela 7 contém os resultados das medidas de pH e condutividade ($\text{mS}\cdot\text{cm}^{-2}$) realizadas, antes da utilização no PEO e os valores não tiveram alteração significativa após os tratamentos anódicos. A temperatura média registrada na Tabela 7 foi medida por termopar posicionado no reator em contato com o eletrólito. Os valores foram coletados durante o todo o processo PEO.

Tabela 7: Valores registrados de Ph, Condutividade do eletrólito (mS/cm^2) e temperatura média ($^{\circ}\text{C}$) durante processamento por PEO.

Eletrólito	pH	Condutividade ($\text{mS}\cdot\text{cm}^{-2}$)	Temperatura média ($^{\circ}\text{C}$)
0L	1,88	20,70	16,85 \pm 0,5
025L	1,32	19,86	17,01 \pm 0,3
050L	2,37	16,93	16,73 \pm 0,5
075L	2,42	15,66	17,02 \pm 0,3
1L	2,29	18,79	17,74 \pm 0,5

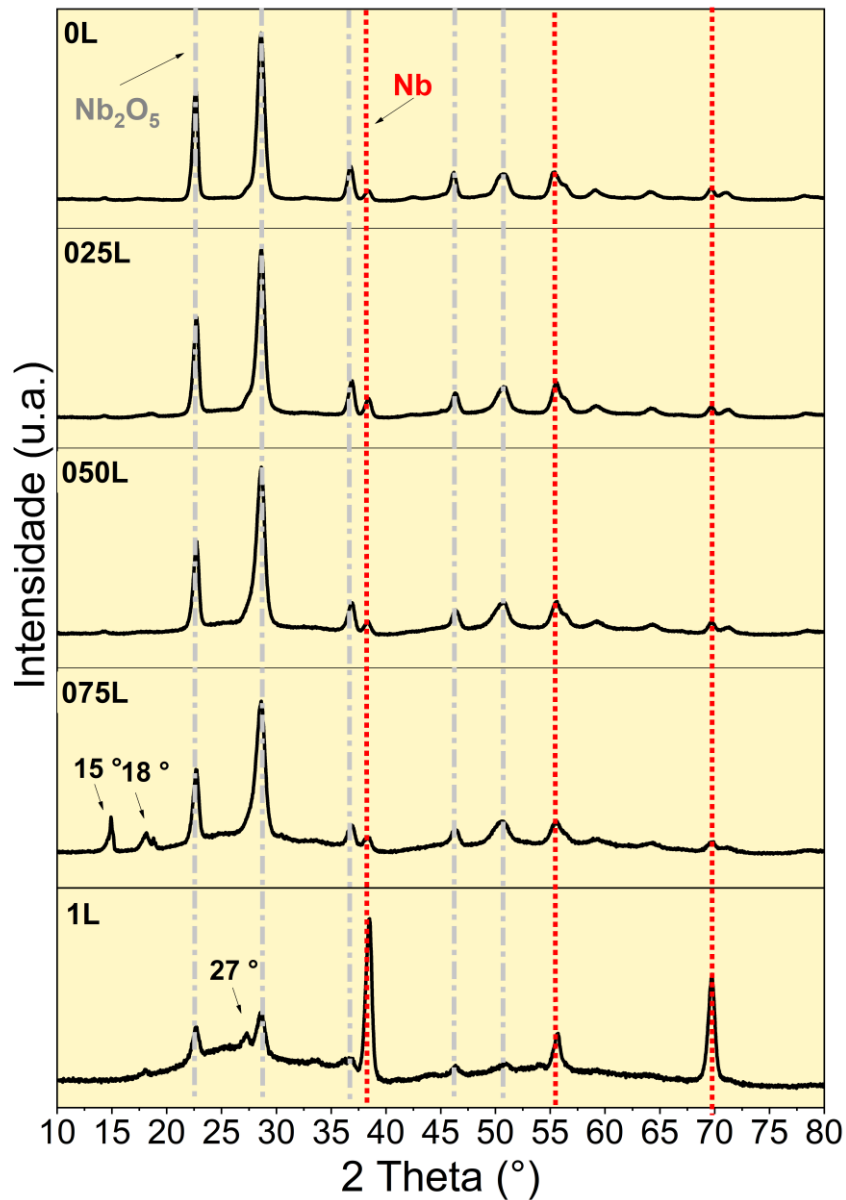
A Lama Vermelha é um resíduo que possui pH básico (ANTUNES et al., 2012), com a adição em peso de percentual acima de 0,50% no eletrólito base, observa-se o aumento do valor de pH do eletrólito (Tabela 7). A medição de condutividade, demonstrou valores menores com a adição da lama (Tabela 7). Com relação a temperatura média, levando em consideração os valores de erro, não foi observado diferença significativa com a adição do resíduo no eletrólito.

5.2.3 Caracterização Microestrutural

As medidas feitas no difratograma de raios x, das amostras de substrato de Nióbio tratadas por PEO em solução de ácido oxálico de concentração $0,1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ e diferentes percentuais de adição de lama, foram registradas em difratogramas conforme a Figura 26. Nos

difratogramas (Figura 26), os picos relacionados ao Nb_2O_5 estão destacados pela linha cinza e os picos relacionados ao metal Nb, estão destacados pela linha vermelha.

Figura 26: Difratogramas das amostras 0L, 025L, 050L, 075L e 1L.



Fonte: Próprio Autor

Em todas as amostras os picos obtidos (Figura 26) apresentam similaridade com padrão JCPDS n° 27-1003 relacionado ao Nb_2O_5 ortorrômbico e o padrão JCPDS n° 36-789 referente ao Nióbio no sistema cúbico.

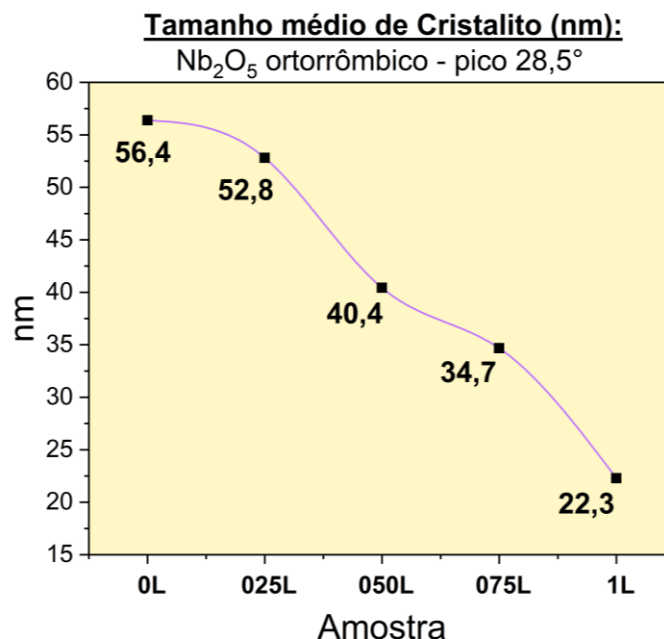
Na amostra 1L há uma maior intensidade do pico 2θ referente ao metal Nióbio em aproximadamente 38° em comparação com o pico atribuído ao Nb_2O_5 em aproximadamente

37° (Figura 26). Nas outras amostras o pico atribuído ao óxido relativamente maior que o atribuído ao metal.

Na amostra 075L (Figura 26) o difratograma apresentou pico de intensidade em aproximadamente 15° e 18°. Na amostra 1L teve um pico de intensidade em 27°. Esses sinais não foram observados nas amostras com menores percentuais de adição de lama e podem estar relacionados a Lama Vermelha (Apêndice C). Antunes em 2012 (ANTUNES et al., 2012), que caracterizou o resíduo de Lama Vermelha da mesma fonte na cidade de Alumínio no estado de São Paulo, descreveu esses picos de intensidade em sua caracterização por DRX, como de materiais como Gibbsite ($\text{Al}(\text{OH})_3$), Sodalite ($\text{NaAlSi}_4\text{O}_{12}\text{Cl}$), Goethite ($\text{FeO}(\text{OH})$) Ekaolinite ($\text{Al}_6\text{Si}_2\text{O}_2(\text{OH})_4$) dos quais o resíduo é composto.

Na Figura 27 foram registrados em um gráfico, os valores de tamanho médio de Cristalito (nm) para o Nb_2O_5 ortorrômbico. Para o cálculo foi utilizado o pico em 28,5° e a equação de Scherrer conforme descrito na seção de materiais e métodos. Ao observar os resultados (Figura 27), fica evidente uma relação entre uma maior adição de lama e redução do tamanho médio do cristalito (nm).

Figura 27: Gráfico com valores calculados de tamanho médio de cristalito (nm) para os revestimentos produzidos com diferentes % de adição de lama no eletrólito para o tratamento por PEO (amostras 0L, 025L, 050L, 075L e 1L).



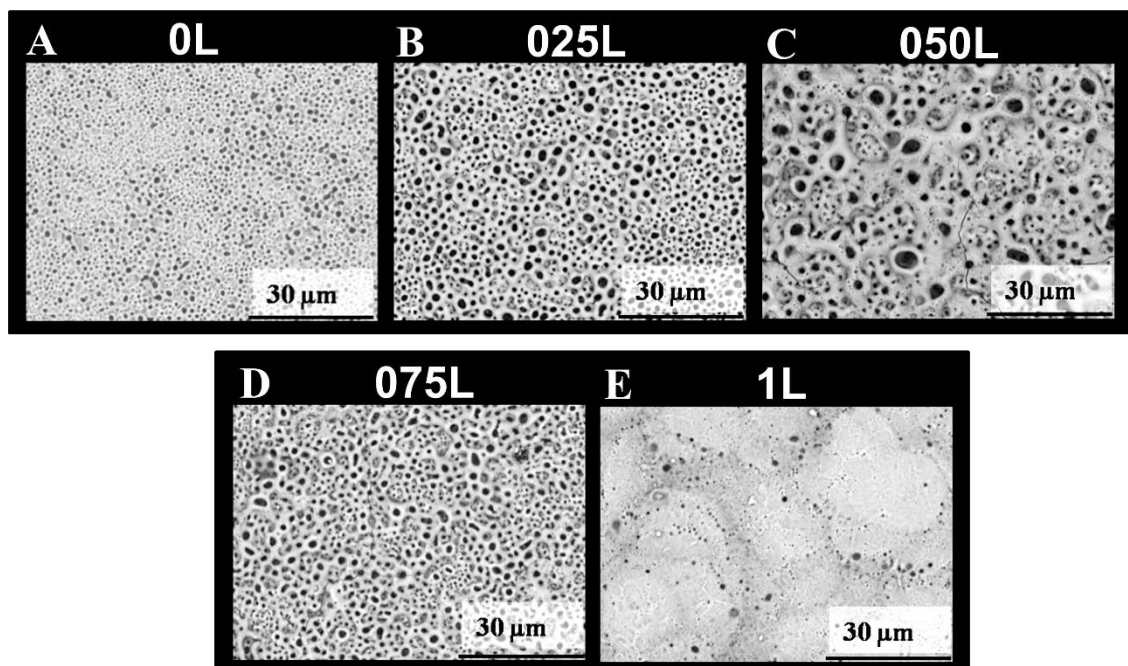
Fonte: Próprio Autor

Em uma aplicação para fotocatalise, sugere-se que o tamanho médio de cristalito pode influenciar de forma positiva quando há o efeito de aumento da área superficial, porém em tamanhos demasiadamente pequenos pode ocorrer o aumento dos centros de recombinação de pares elétrons/buracos pelo maior número de contorno de grãos (FRIEDEMANN et al., 2018; SIKORA, 2011). Com base nessas informações pode ser necessário um equilíbrio no tamanho médio de cristalito que favoreça a atividade fotocatalítica do revestimento.

5.2.4 Caracterização morfológica dos revestimentos anódicos

A Figura 28 contém as micrografias obtidas por microscopia eletrônica de varredura das amostras de Nióbio tratadas com diferentes percentuais de adição de lama.

Figura 28: Micrografias das amostras 0L (A), 025L (B), 050L (C), 075L (D) e 1L (E).

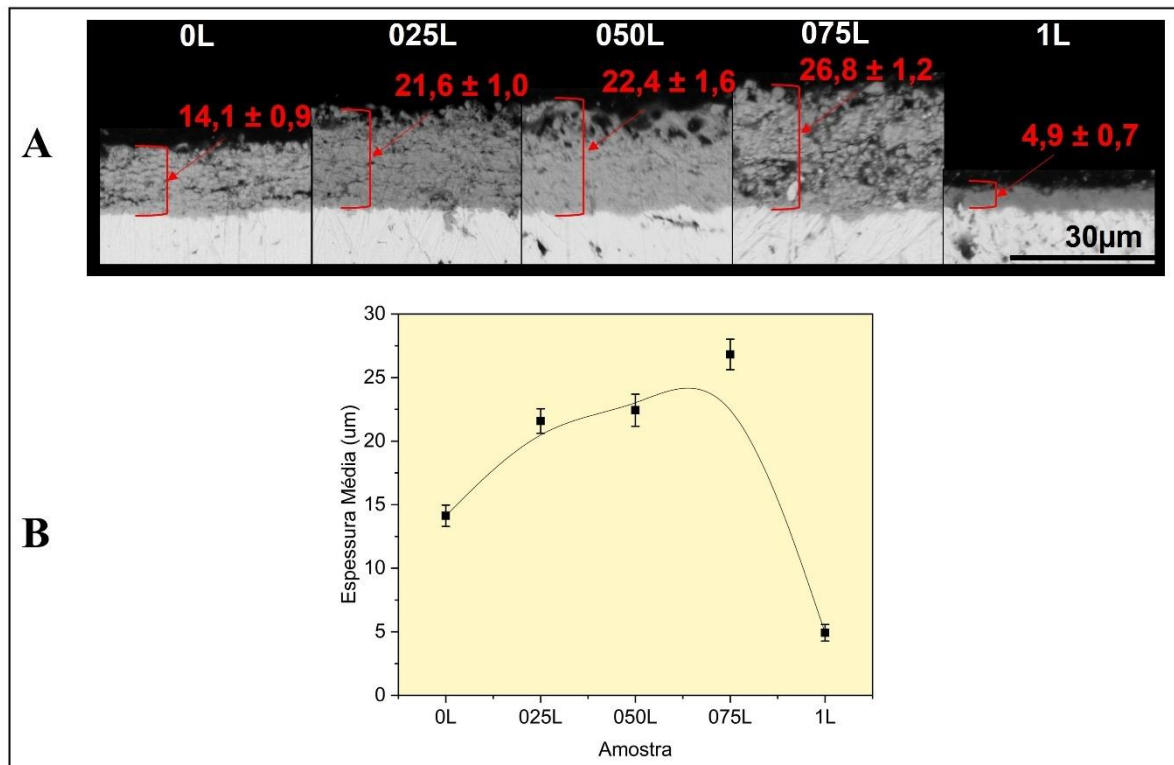


Fonte: Próprio Autor

Em todas as amostras (Figura 28) observa-se a formação de poros nas superfícies das amostras, estes estão distribuídos de forma homogênea nas amostras. Com a adição da lama no eletrólito fica evidente o maior diâmetro dos poros na superfície do filme, especialmente na amostra 050L, a qual também se visualiza rachaduras que podem ter sido ocasionadas devido ao acúmulo de tensão mecânica. A exceção é a amostra 1L em que há porosidade, porém em menor quantidade e com menor diâmetro de poros, que estão distribuídos de forma menos homogênea em comparação às demais amostras. Durante a anodização foram visualizadas as

emissões óticas mais intensas nas amostras contendo lama, esse fato pode estar relacionado ao resultado da morfologia de superfície encontrada. Além das micrografias superficiais, foram obtidas as imagens transversais das amostras, estas podem ser visualizadas na Figura 29.

Figura 29: Micrografias transversais das amostras contendo diferentes percentuais de adição de lama (A) e gráfico das espessuras médias dos revestimentos (B).



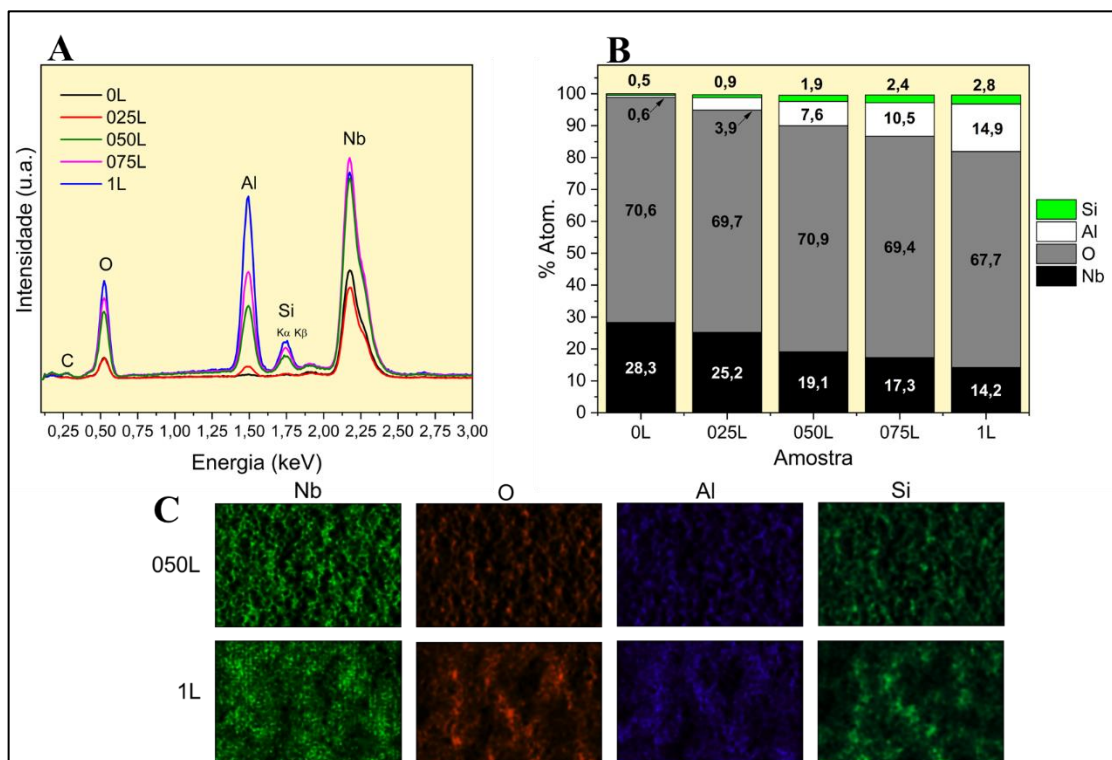
Fonte: Próprio autor

Através dos valores obtidos, fica evidente o aumento da espessura com a adição de lama até 0,75% (Figura 29-A). Nessas amostras observou-se tanto nas micrografias superficiais, quanto transversais a presença de poros com tendência de maior diâmetro com aumento de adição de lama, possivelmente contribuindo para o aumento da espessura dos revestimentos. Com 1% de lama, há uma redução significativa do valor da espessura (Figura 29-B). Durante a síntese, essa amostra obteve diferente resposta eletroquímica em comparação às demais, observada na curva de anodização (Figura 22) com intensa formação de descargas, isso pode ter influenciado no crescimento e na formação de filme não poroso. Esse resultado condiz com o encontrado na caracterização por DRX em que os picos de Nb_2O_5 ficaram suprimidos em relação aos picos de Nb.

5.2.6 Composição Química

Na Figura 30 observa-se os espectrogramas (Figura 30-A), o cálculo estimado de % atômico dos principais elementos contido no material (Figura 30 - B) e os mapas com a distribuição dos elementos para as amostras 050L e 1L (Figura 30 - C) . Os dados foram obtidos pela medição por Espectroscopia de raios x por energia dispersiva (EDS) das amostras de substrato de Nióbio após o tratamento por PEO em eletrólito de ácido oxálico de concentração 0,1 mol.L⁻¹ e adição de diferentes percentuais de Lama Vermelha.

Figura 30: Espectrograma por EDS das amostras de substrato de Nióbio após o tratamento por PEO em eletrólito de ácido oxálico de concentração 01 mol.L⁻¹ e adição de diferentes percentuais de Lama Vermelha (A), gráfico com % atômicos dos elementos em cada amostra (B) e os mapas com a distribuição dos elementos para as amostras 050L e 1L (C).



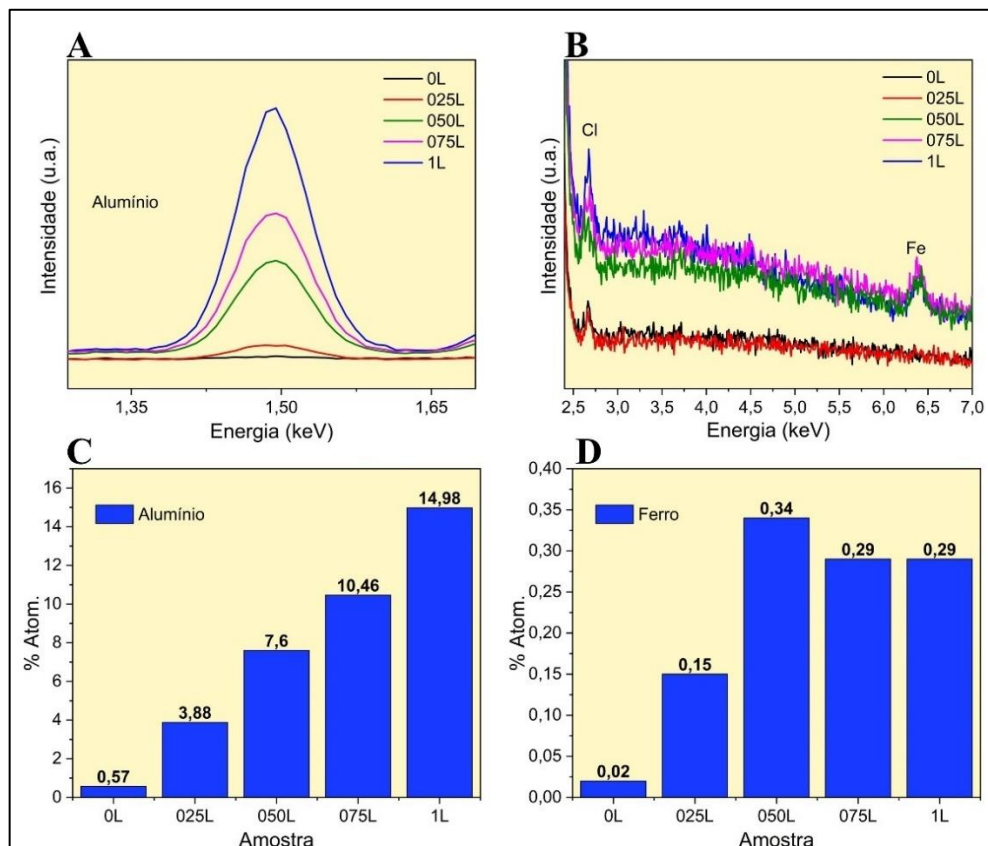
Fonte: Próprio Autor

Em todas as amostras foram identificados picos de intensidade (Figura 30-A) atribuídos aos elementos Nióbio proveniente do substrato, ao Oxigênio indicando a formação de óxido e elementos como Alumínio e Silício que podem ser de origem da lama adicionada ao eletrólito base durante o processamento por PEO. Quanto a distribuição dos elementos encontrados na superfície, com exceção da amostra 1L (Figura 30-C) em que se observam pelo contraste dos mapas, regiões com domínios de maiores concentrações para os elementos encontrados, as

demais possuem características homogêneas com os elementos distribuídos ao longo da superfície, assim como o exemplo da amostra 050L.

É possível observar que com o aumento do percentual de lama adicionado ao eletrólito, há uma redução do elemento Nióbio e um aumento do Alumínio e Silício (Figura 30-C). A Figura 31 contém o detalhe dos picos atribuídos ao Alumínio (Figura 31-A), e aos elementos encontrados em menores quantidades (Ferro e Cloro - Figura 31-B). Nessa figura também se observa os valores de % atômico para o Alumínio (Figura 31-B) e Ferro (Figura 31-A). O elemento Ferro, apesar de em menor quantidade comparado aos elementos Alumínio e Silício, também possui um aumento do % das amostras com adição acima de 0,50% de lama em comparação com as amostras com adição de 0,25% e 0% de Lama Vermelha. Apesar da visualização dos elementos de origem do dopante nos espectros de EDS, eles se encontram com baixa concentração, especialmente se comparados com o % de Nb dos revestimentos. Esse fato somado a dispersão dos elementos na superfície pode explicar a ausência de picos ou fases relacionados a Lama Vermelha na caracterização por DRX.

Figura 31: Detalhe dos espectros com os picos de raios x atribuídos ao Alumínio (A) e Ferro (B), resultados calculados por EDS de % atômico do Alumínio (A) e Ferro (B).



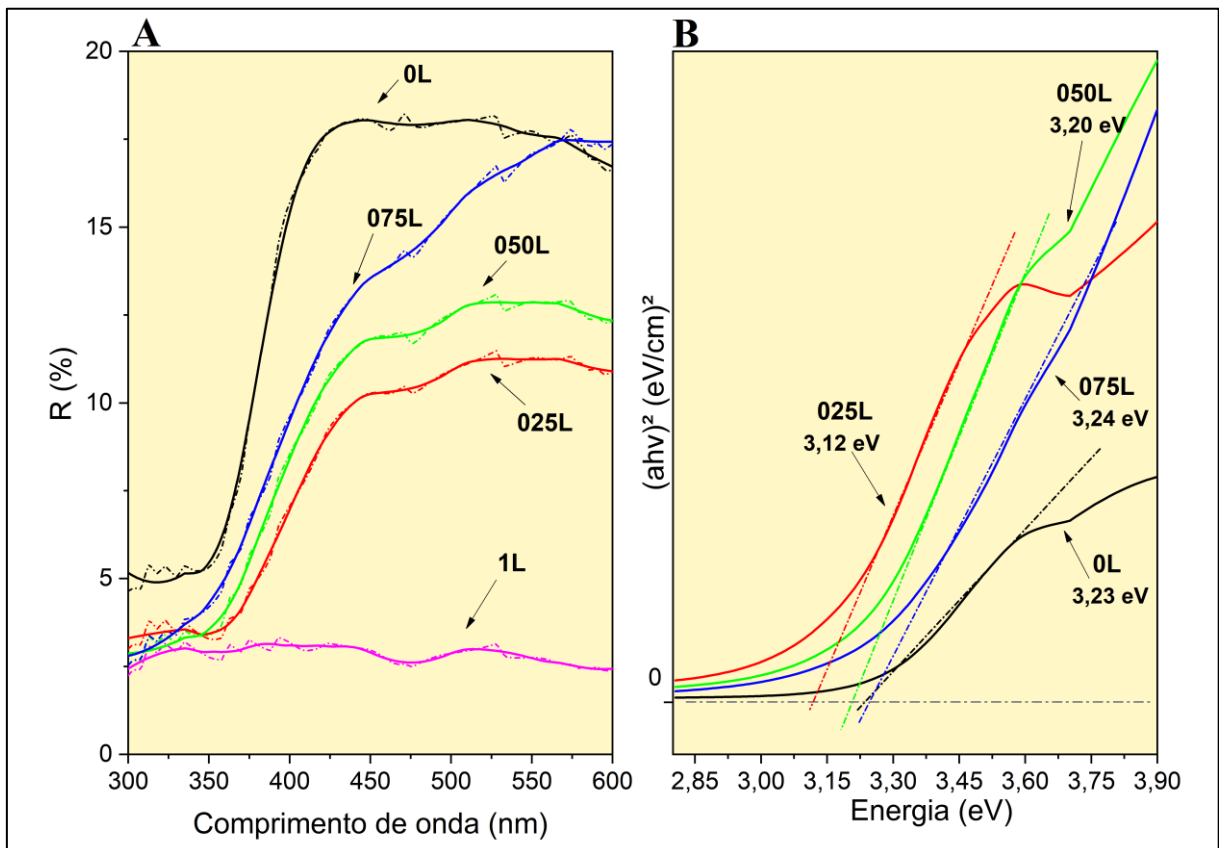
Fonte: Próprio Autor

Em resumo, ocorre a redução da proporção de % atômico do elemento Nióbio em relação a outros elementos presentes na superfície dos revestimentos de acordo com o aumento do percentual em massa da lama adicionada ao eletrólito durante a síntese dos mesmos (Figura 30), e ocorreu o aumento do % atômico dos elementos (Figura 31) Al, Si e Fe (presentes na composição da lama de acordo Apêndice C). Esses resultados demonstram a presença de elementos de origem do resíduo de Lama Vermelha nos revestimentos obtidos por PEO.

5.2.7 Caracterização ótica:

Os espectros de Reflectância Difusa obtidos e tratados de acordo com a equação de *Kubelka-Munk* (KM) e *Tauc* deram origem à estimativa do valor de *band gap* dos revestimentos óxidos produzida por PEO em solução de ácido oxálico com adição de diferentes % de Lama Vermelha (Figura 32).

Figura 32: Gráficos reflectância difusa expressos em R% (A) e cálculo estimado de *band gap* pelo método TAUC (B) das amostras contendo Lama Vermelha.



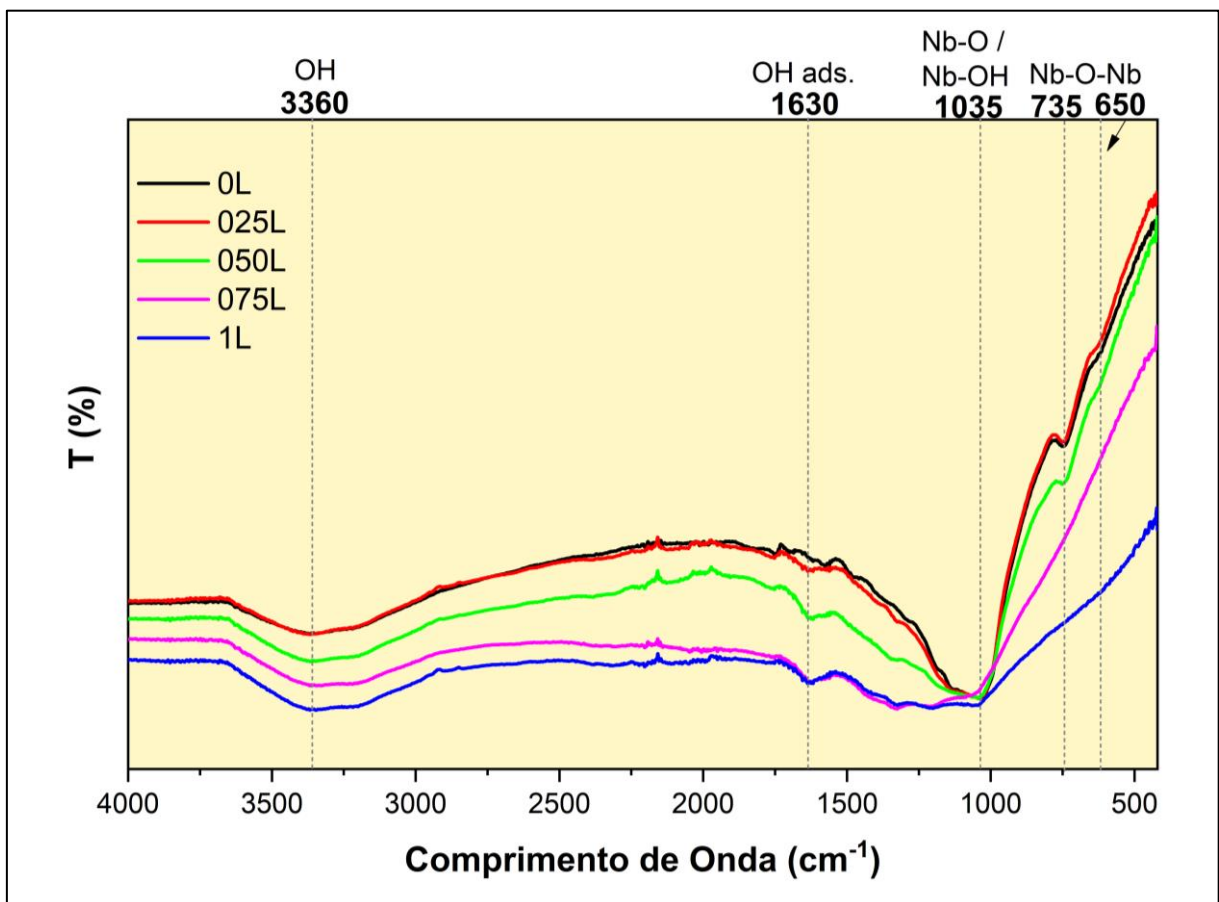
Fonte: Próprio Autor

Na observação dos espectros em R% (Figura 32-A), a amostra 0L possui uma borda de absorção na faixa de 380 nm. Com a adição de lama até 0,75%, as medidas demonstram um

discreto deslocamento em direção ao espectro visível. A amostra 1L apresentou valores de reflectância muito baixos, não sendo possível identificar a borda de absorção. Esse resultado condiz com a aparência do filme após a síntese, em que visualmente sua cor era cinza escuro próximo ao preto. Quanto a estimativa de *band gap* (Figura 32-B), os resultados estimados das amostras sem adição de lama e com adição até 0,75% do resíduo, ficaram entre 3,12 e 3,24 eV com pouca variação entre as amostras. Esses valores estão dentro do esperado (LOPES; PARIS; RIBEIRO, 2014) para o Nb₂O₅.

A Figura 33 contém as medidas realizadas por espectroscopia de reflectância total atenuada na região do infravermelho (ATR-IR) realizadas dos revestimentos contendo Lama Vermelha e expressas em % de transmitância dos revestimentos. A princípio o objetivo do ensaio foi identificar possíveis diferenças entre os revestimentos antes e depois de serem utilizadas no processo de fotocatalise, o que poderia auxiliar no entendimento de mecanismos envolvidos na degradação dos corantes, porém os resultados obtidos não demonstraram variação significativa entre as amostras.

Figura 33: Medidas de percentual de transmitância (T%) realizadas por espectroscopia ATR – IR.



Fonte: Próprio Autor

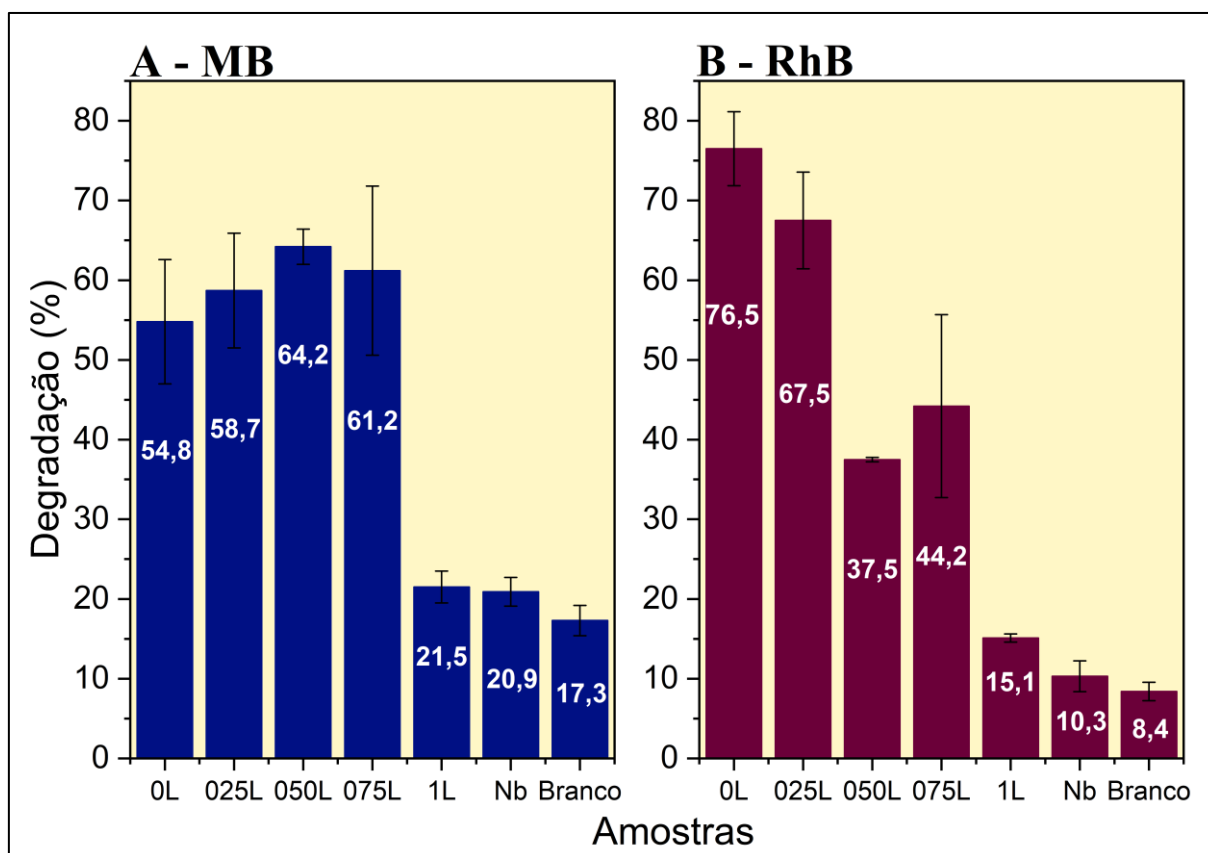
Os espectros obtidos dos revestimentos indicam de modo geral a presença de bandas características (Figura 33) que podem ser atribuídas a hidroxilas em 3360 cm^{-1} , estas podem ser descritas como alongamento dos grupos $\text{-OH} / \text{H}_2\text{O}$ adsorvido (FATIMAH et al., 2022; MOREIRA et al., 2020; RODRIGUES, THAIS A. et al., 2021) e banda em 1035 cm^{-1} que refere-se ao alongamento de superfície Nb-O e ou Nb-OH (FATIMAH et al., 2022; GÓMEZ; RODRÍGUEZ-PÁEZ, 2018). Nas amostras contendo lama há a presença de banda em 1630 cm^{-1} que pode estar relacionada com H_2O adsorvida na superfície (FATIMAH et al., 2022; GÓMEZ; RODRÍGUEZ-PÁEZ, 2018) e apenas para as amostras de 0 a 0,50% de lama ocorre a presença de bandas em 735 e 650 cm^{-1} que estão relacionadas a vibração da deflexão angular e vibrações angulares do grupo Nb-O-Nb respectivamente ((GÓMEZ; RODRÍGUEZ-PÁEZ, 2018; MOREIRA et al., 2020). Com o aumento da adição do material dopante a partir de 0,75 % ocorre além do alargamento da banda em 1035 cm^{-1} a supressão das bandas em 735 e 650 cm^{-1} relacionada às espécies de Nb, sendo indício de modificação da superfície do material.

5.2.8 Avaliação das propriedades fotocatalíticas

Para a avaliação das propriedades fotocatalíticas das amostras produzidas com adição de Lama Vermelha na solução de eletrólito de ácido oxálico, conforme descrito no item 4.4, foram realizados testes estáticos, com as medidas de absorbância realizadas após 2h de exposição à luz UVC. Esses testes foram realizados utilizando a caixa reatora localizada na UFSCar de Sorocaba. Também foi realizado teste para verificar se ocorreu adsorção do corante quando apenas em contato deste com o semicondutor. Para isso foi realizada uma medida inicial da absorção dos corantes (sendo considerado como controle os valores obtidos nos comprimentos de onda 664 nm para MB e 554 nm para RhB). As soluções em contato com o semicondutor (revestimentos óxidos) foram mantidas dentro da caixa reatora por 2 horas com a luz UVC apagada. Após esse período foram realizadas medidas de absorbância, onde não foram encontradas variações significativas que indicassem o processo de adsorção no escuro tanto em corante MB quanto em corante RhB.

Para os testes estáticos, após a medida inicial de absorbância dos corantes, as amostras foram mantidas por 2 horas na caixa reatora com a luz UVC acesas. Após esse período as amostras foram retiradas e realizadas as medidas de absorbância. O cálculo de % de degradação foi realizado conforme descrito na seção de materiais e métodos e os resultados apresentados na Figura 34 abaixo:

Figura 34: Gráficos de % de degradação de corante após teste estático para MB (A) e RhB (B).



Fonte: Próprio Autor

Os testes realizados em corante MB (Figura 34-A) e RhB (Figura 34-B), tiveram como resultados o % de degradação significativamente mais alto das amostras tratadas por PEO (0, 0,25, 0,50 e 0,75% de lama) em comparação com as amostras de substrato de Nióbio e branco. A exceção foi a amostra produzida com adição de 1% de lama que obteve o menor resultado ($21,50 \pm 2,4\%$ para MB e $15,06 \pm 0,5$ para RhB). Características observadas na amostra 1L como, a formação da superfície com menor quantidade de poros em comparação às demais amostras, a menor espessura do filme, menor tamanho de cristalito e relação de Nb_2O_5 cristalino em comparação à Nb visualizado por DRX, além de resultados de reflectância muito baixos impossibilitando determinar a borda de absorção de luz do material contribuíram para o baixo desempenho da amostra na degradação dos corantes MB e RhB. Outro ponto a ser levado em consideração, em relação a concentração de lama é a possibilidade de em maiores concentrações do material dopante, este ser transformado em centros de recombinação para os portadores de carga, o que poderia diminuir a taxa de remoção de corante e reduzir o tempo de vida dos elétrons fotoexcitados (ALI AKBAR ISARI et al., 2018). Levando em consideração que a amostra 1L foi a de maior concentração estudada e nas imagens de EDS superficial observou-

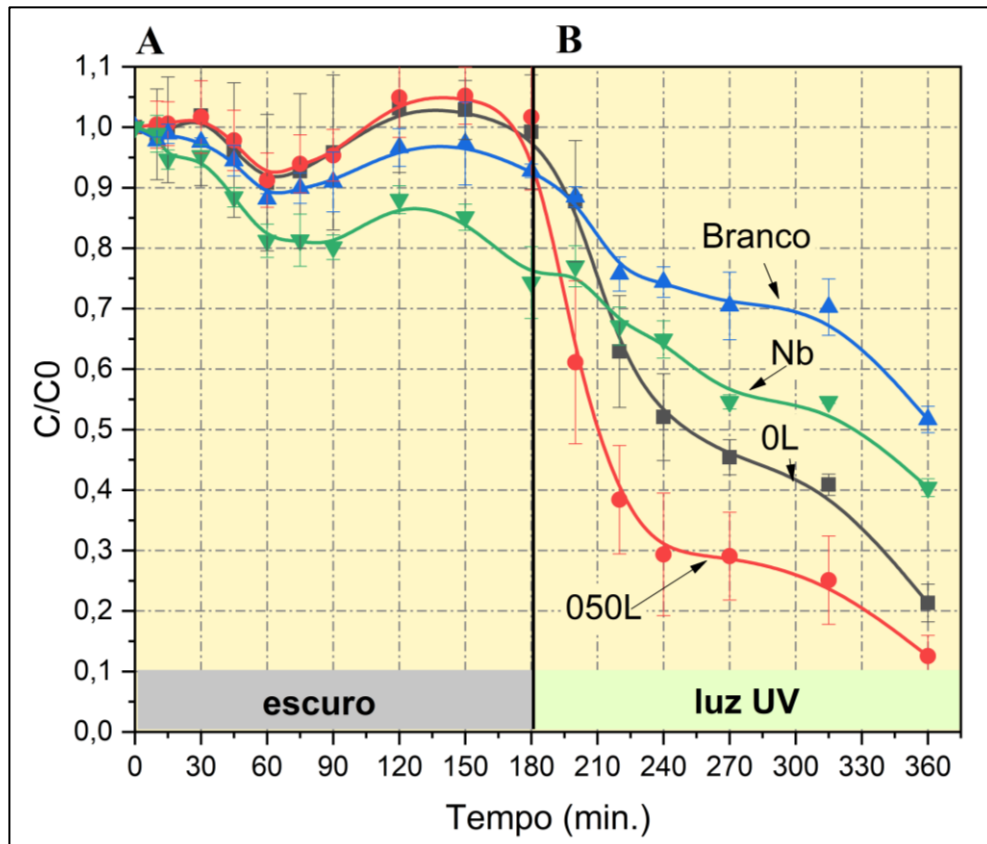
se domínios de maior concentração de material dopante, isso seria possível. Tal efeito é o contrário do esperado visto que a adição de dopante no semiconductor para aplicação em fotocatalise heterogênea tem basicamente como objetivo melhorar as propriedades óticas com maior absorção à luz visível, reduzir a taxa de recombinação e melhorar a eficiência de separação dos portadores de carga (P. MANOJKUMAR et al., 2022).

Para MB (Figura 34-A), entre as amostras produzidas com % de adição de lama de 0 a 0,75%, apesar do resultado de fotodegradação significativo, observou-se apenas uma média com valor mais alto para a amostra 050L (64,2%), porém se considerarmos os desvios, as amostras não possuem diferenças significativas.

Nos testes realizados com corante RhB (Figura 34-B), foi obtido degradação % bastante significativa para a amostra 0L ($76,52 \pm 4,64\%$), porém com o aumento do % de adição de Lama Vermelha no eletrólito utilizado, observou-se uma tendência de queda no valor de degradação % do corante, mostrando que nesse caso a adição de Lama Vermelha no eletrólito para a síntese dos revestimentos não foi eficaz.

A partir dos resultados de fotocatalise preliminares, novos testes foram realizados, porém apenas utilizando corante MB, para a comparação entre as amostras em duplicata 0L e 050L através de medidas coletadas ao longo de diferentes tempos. Também foram feitas medidas das amostras mantidas no escuro, com o objetivo de observar o comportamento de adsorção das amostras. Os resultados obtidos podem ser observados na Figura 35 contendo os resultados de C/C_0 de 6h de teste cinético e o tratamento dos dados após a exposição à luz UVC.

Figura 35: Gráfico contendo os resultados de C/C_0 de 6h de teste de fotocatalise com 180 minutos de amostra no escuro (A) e 180 minutos de exposição à luz UVC (B).



Fonte: Próprio Autor

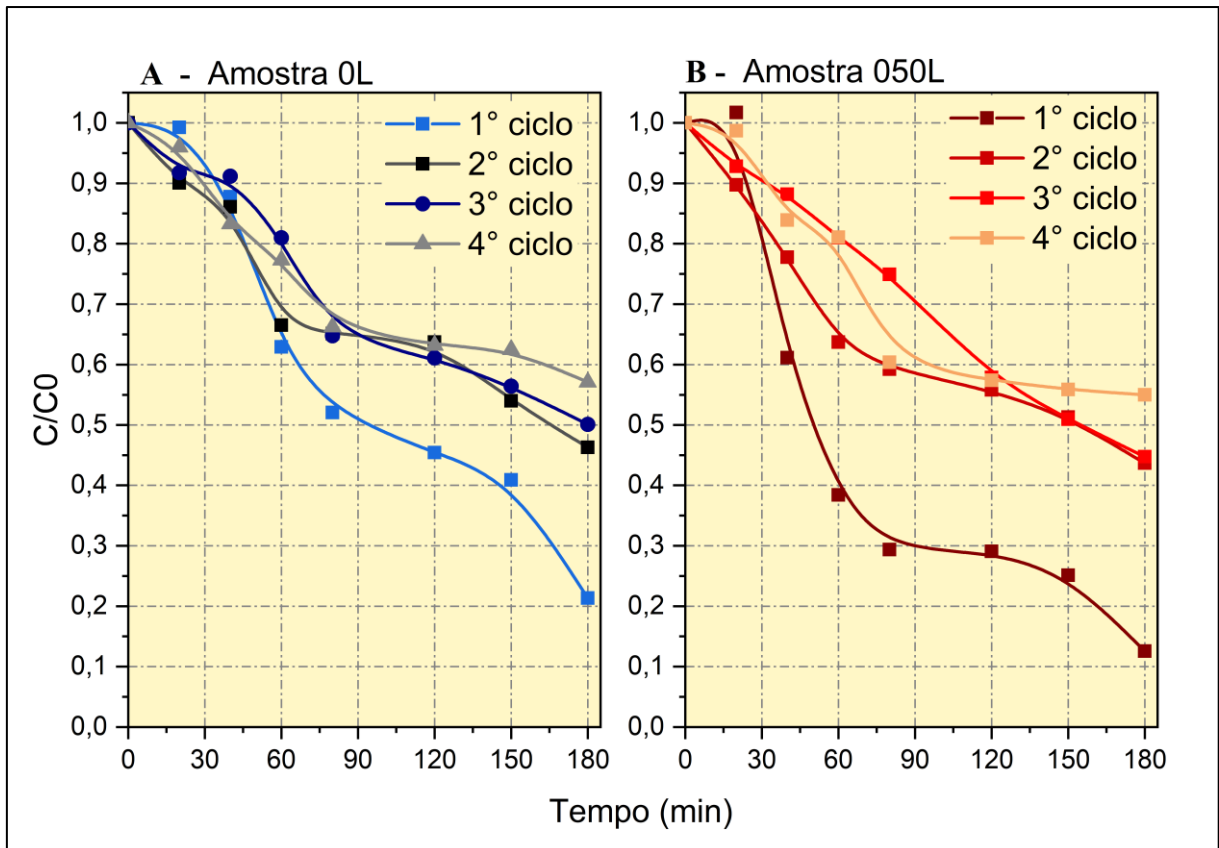
No estudo de adsorção (Figura 35-A) após a medida das absorvâncias iniciais, as amostras foram mantidas em contato com a solução de MB e mantidas dentro da câmara de fotocatalise desligada. Foram feitas medidas a cada 15 minutos e após 1,50 hora a cada 30 minutos. Esse teste durou 3h e então foi iniciado o experimento com exposição à luz UV (Figura 35-B), em que foram coletadas no início amostras a cada 20 minutos e após 1h a cada 45 minutos totalizando 3h de exposição da amostra à luz UV.

Observa-se que para as amostras mantidas no escuro, após 30 minutos iniciou-se a variação de concentração do corante MB com o decaimento em todas amostras e redução do valor de C/C_0 entre 0,91 e 0,81 após 60 minutos do experimento no escuro. Após 90 minutos, os valores de C/C_0 tiveram uma elevação retornando após 180 minutos a valores próximos ao início do experimento demonstrando que o sistema entrou em equilíbrio. Com a exposição à luz UV, para ambas as amostras 0L e 050L nesse teste, observa-se que pela inclinação da curva mais acentuada, a degradação inicia-se em uma velocidade maior, com valores de C/C_0 de 0,52 e 0,30 para as amostras 0L e 050L respectivamente. Após 60 minutos há uma mudança no

comportamento com uma inclinação menor da curva de degradação, finalizando em 180 minutos de exposição à luz UVC com o C/C0 em 0,21 para 0L e 0,13 para 050L. Esses resultados demonstram uma maior eficiência para a amostra contendo Lama Vermelha, especialmente para a primeira hora de exposição à luz UV. Com as caracterizações óticas realizadas, apesar do discreto deslocamento de R% em direção à luz visível para a amostra 050L em relação à 0L, não foram encontradas diferenças significativas de que a incorporação de Lama nos revestimentos possa ter alterado as propriedades de absorção de luz das amostras. Assim, como ocorrido com alguns autores (FATIMAH et al., 2022; STOJADINOVIC, STEVAN; RADIĆ, NENAD; VASILIC, RASTKO, 2022), uma hipótese para o resultado obtido pode estar relacionado com maior espessura dos revestimentos com lama ($22,4 \pm 1,6$ para 050L em comparação com $14,1 \pm 0,9$ para 0L), e também com uma diminuição da taxa de recombinação elétron/buraco causado pela dopagem de Al e Si.

Além da representação cinética da degradação do corante ao longo de 180 minutos em exposição à luz UVC, foram realizados testes de avaliação da possibilidade de reuso do semicondutor. Para esse experimento foram utilizadas novamente as amostras 0L e 050L em que foram realizadas o teste cinético inicial. O experimento foi realizado em uma nova amostra de corante sem tratamento do semicondutor, apenas retirado da solução anterior enxaguado com água destilada e seco com papel toalha. O procedimento foi realizado 3 vezes e denominado de 2º, 3º e 4º ciclo. A Figura 36 contém os resultados das curvas C/C0 dos 1º, 2º, 3º e 4º ciclo das amostras 0L e 050L.

Figura 36: Curvas de C/C_0 para os 4 ciclos de fotocatalise com exposiao  luz UV das amostras 0L (A) e 050L (B).



Fonte: Próprio Autor

Os resultados de C/C_0 demonstram que há uma perda de eficiência em relação ao primeiro ciclo para as amostras 0L (Figura 36-A) e 050L (Figura 36 -B), o 2° e 3° ciclo possuem valores de C/C_0 muito próximos com a maior perda ocorrendo após o 4° ciclo de utilização do semiconductor. Apesar dessa perda de eficiência, ainda ocorre a degradação significativa do corante MB e o valor de C/C_0 após 180 minutos do experimento no 4° ciclo são 0,57 e 0,54 para as amostras 0L e 050L, respectivamente.

5.3 VARIAÇÃO DA TEMPERATURA DA SOLUÇÃO ELETROLÍTICA NA SÍNTESE DE REVESTIMENTOS DE Nb_2O_5 .

Durante a investigação da síntese por PEO do nióbio em diferentes tipos de eletrólito (sub-capítulo 5.3) foi identificada na observação da curva de Tensão (V) x Carga (C), a ocorrência de resposta eletroquímica com oscilações de baixa frequência e alta amplitude durante a anodização em solução eletrolítica de concentração $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ de $\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4$ e temperatura de eletrólito de 15°C . Apesar do estudo das oscilações estar sendo realizado pelo grupo de pesquisa de forma paralela a esse trabalho (BATISTA, 2021) observou-se durante os ensaios de fotocatalise (Figura 20 e 34) que as amostras com resultado de maior percentual de degradação, possuíam o comportamento de tensão oscilatório com baixa frequência durante a anodização. Dessa forma foram realizados experimentos utilizando diferentes temperaturas de controle do eletrólito na síntese dos revestimentos buscando identificar condições de variação do comportamento de oscilações e seu impacto nos resultados de fotocatalise. O objetivo foi realizar uma varredura inicial dessas condições e características como fotodegradação do corante MB, verificar o comportamento das curvas de tensão (V) em função da Carga (C), a morfologia e microestrutura dos revestimentos formados sob estas condições de oscilação. Dessa forma foram produzidas amostras, com tempo de anodização de 60 minutos, utilizando modo galvanostático com densidade de corrente de 20 mA.cm^{-2} . As soluções eletrolíticas de concentração $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ foram mantidas sob agitação. Os parâmetros experimentais, tais como composição do eletrólito, sua temperatura durante a síntese, pH e condutividade, são apresentados na Tabela 7:

Tabela 7: Composição do eletrólito, temperaturas de anodização utilizada e valores de pH e condutividade da solução em função da temperatura do eletrólito.

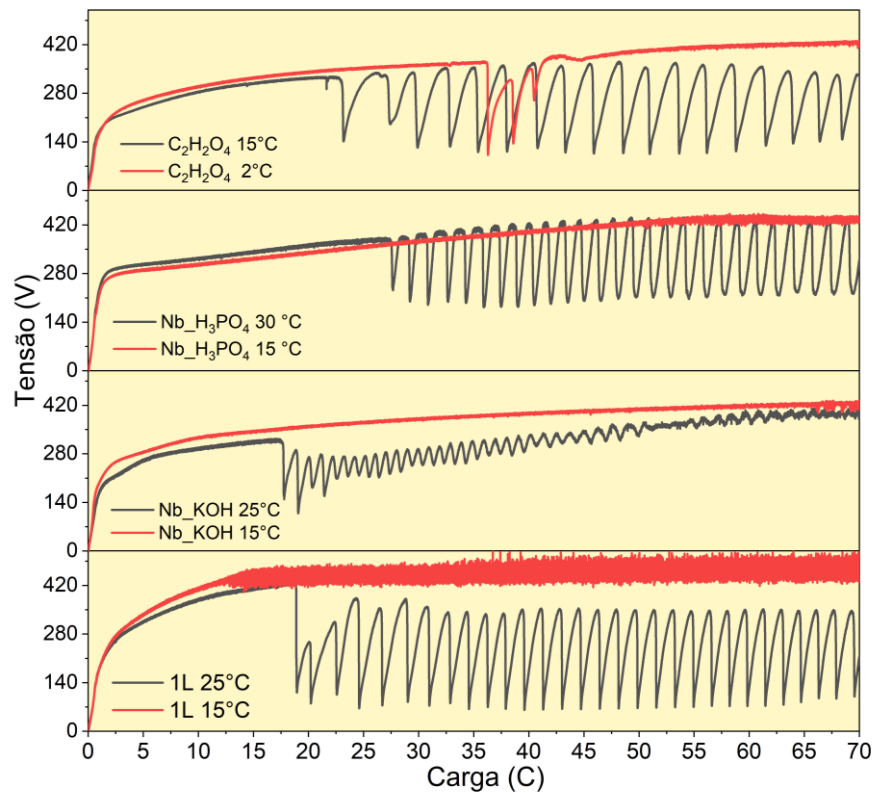
Reagente	Temperatura ($^\circ\text{C}$)	pH	Condutividade (mS/cm^2)
$\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4$	2	1,8	22,2
	15	1,4	17,8
H_3PO_4	15	1,7	11,0
	30	1,5	8,8
KOH	15	12,9	20,3
	25	13,2	18,1
$\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4 + 1\% \text{ Lama}$ Vermelha	15	2,4	14,9
	25	2,6	10,6

A condutividade da solução eletrolítica pode ser um fator importante no surgimento das oscilações de tensão, pois influencia o fluxo de carga elétrica no sistema (CLYNE; TROUGHTON, 2019). Quanto ao pH, apesar de ser possível a utilização tanto de eletrólitos

básicos ou ácidos, o principal mecanismo de transporte de oxigênio em direção ao metal envolve o movimento de íons OH^- através do eletrólito, sob a influência de um campo elétrico, sendo importante o seu controle e conhecimento. Portanto o controle da condutividade e pH pode auxiliar no entendimento da microestrutura e propriedades obtidas (CLYNE; TROUGHTON, 2019). Os valores de pH foram mensurados na mesma temperatura de trabalho durante a anodização, sendo observada pouca variação que possa estar relacionada a mudança de temperatura. Quanto à condutividade, temperaturas mais baixas implicaram valores de condutividade mais elevados para as soluções eletrolíticas utilizadas. Apesar da pouca variação do pH, o caráter ácido e básico do eletrólito associado à sua condutividade pode nos trazer outras informações relevantes sobre o comportamento ocorrido durante a anodização, pois afetam a cinética de difusão e transferência de carga na formação do óxido que ocorre durante a anodização em alto campo elétrico (CLYNE; TROUGHTON, 2019).

As amostras foram produzidas em duplicatas e durante a síntese dos revestimentos, foram registradas as curvas de Tensão (V) em função da Carga (C). Os resultados das amostras produzidas nesse experimento foram comparados às amostras produzidas em temperaturas de 15°C e os revestimentos obtidos foram caracterizados por MEV e DRX. A Figura 37 contém as curvas cronopotenciométricas (Tensão (V) x Carga (C)) das amostras produzidas em diferentes tipos de eletrólito e temperaturas.

Figura 37: Curvas cronopotenciométricas (Tensão V x Carga – C) das amostras produzidas em diferentes tipos de eletrólito e temperaturas.



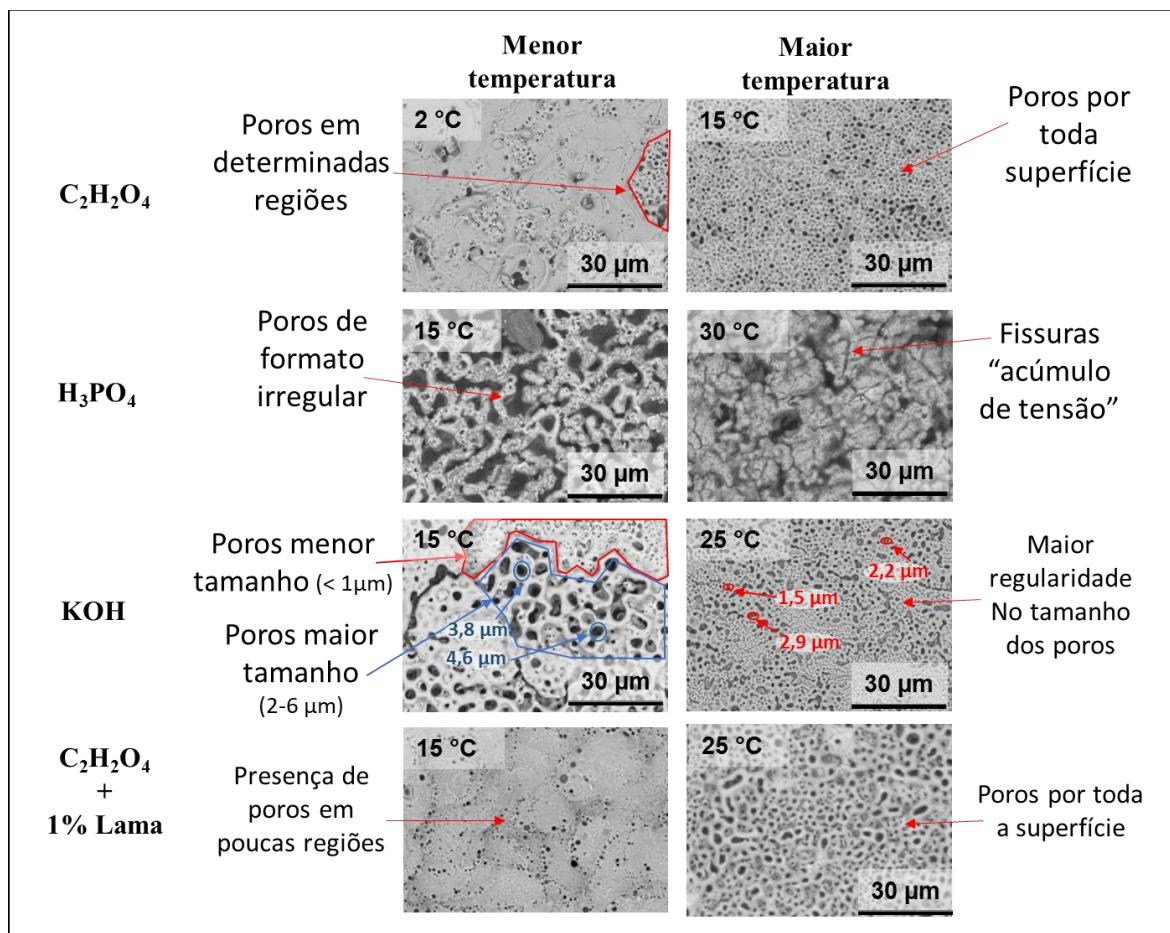
Fonte: Próprio Autor

Observa-se nas curvas cronopotenciométricas das amostras produzidas em maiores temperaturas (Figura 37, linha preta), em comparação com as obtidas em temperaturas menores (Figura 37, linha vermelha), que não há diferença na fase inicial da anodização, em que o sistema obedece a lei de Ohm relativo ao crescimento do filme passivo. Também não há diferença entre a Tensão (V) e Carga (C) em que ocorre a ruptura dielétrica, com exceção de pequena diferença do valor de tensão (V) para a amostra preparada em eletrólito de KOH (aproximadamente 240 e 200V para as amostras produzidas em 15°C e 25°C, respectivamente). Porém há divergência quando as amostras passam para o estágio estacionário, em que ocorrem os microarcos e nas amostras produzidas em temperaturas maiores, onde se observa o surgimento das oscilações de tensão de maior amplitude e baixa frequência. Sobre esse comportamento, Ikonopisov em 1977 não conseguiu evidências o suficiente para a afirmação de que a Tensão (V) em que ocorre a ruptura dielétrica seja dependente da temperatura do eletrólito (IKONOPISOV, 1977). No entanto, os estudos realizados por Parkhutik e seus colaboradores indicaram a influência da temperatura do eletrólito na cinética do processo de anodização e crescimento de óxidos anódicos. Além disso, o comportamento oscilatório de

baixa frequência foi observado durante experimentos em anodização convencional de Silício em solução contendo uma mistura de ácido fosfórico e ácido fluorídrico, no qual a temperatura do eletrólito teve efeito com oscilações irregulares, obtidas em temperaturas mais baixas e temperaturas mais altas produzem oscilações bem formadas ou padronizadas. Acima de um limite de temperatura as oscilações desaparecem. Esse comportamento foi explicado pela maior cinética de difusão química ativa na interface Si/Eletrólito com o aumento da temperatura.(PARKHUTIK et al., 2000; PARKHUTIK, 1991; PARKHUTIK, V.P.; ALBELLA; MARTÍNEZ-DUART, 1992).

Na Figura 38 temos as micrografias de superfície das amostras produzidas em diferentes composições de solução eletrolítica e temperaturas. As imagens demonstram algumas características que podem estar relacionadas ao que ocorreu durante a anodização das amostras e a formação de canais de descarga durante a ocorrência das descargas por quebra dielétrica.

Figura 38: Micrografias superficiais dos revestimentos obtidos após a síntese em eletrólitos de diferentes composições e temperatura.



Fonte: Próprio autor

Observa-se (Figura 38) que com o aumento da temperatura do eletrólito, há uma variação da morfologia apresentada em todas as amostras em comparação com seus pares. De modo geral em menores temperaturas, as amostras apresentam superfície com morfologia heterogênea, pois observam-se variação de quantidade e tamanho de poros em determinadas regiões, ou a formação de poros irregulares. Em maiores temperaturas, observam-se nas micrografias, formato e tamanho de poros mais homogêneo e distribuídos pela superfície. A amostra produzida em eletrólito de solução de H_3PO_4 a $30\text{ }^\circ\text{C}$ (Figura 38) apresentou fissuras, provavelmente pelo acúmulo de tensão ocorrido durante a anodização. Esse resultado de morfologia observado pode estar relacionado à natureza e intensidade de como ocorrem as descargas durante a síntese nas condições estudadas (CLYNE; TROUGHTON, 2019).

Durante o PEO, existem vários processos ocorrendo simultaneamente, a ocorrência do evento de descargas ou microarcos e conseqüentemente a formação do poro, é um resultado de uma ruptura que ocorre em alguns pontos da amostra, onde atinge uma espessura limite de pressão, aumento da resistência e ocorre uma fissura com uma injeção de alta energia por conta do campo elétrico que ioniza o local, gerando gás. Em seguida há uma queda da resistência ao transporte de carga e novo preenchimento do poro, até que se eleve novamente a resistência ao transporte de carga, processo que se repete em ciclos, pode ocorrer em alta velocidade e em grande número de descargas individuais dispersas ao longo da superfície. Podemos chamar esse processo de “descargas em cascatas”. No início ele é menos intenso, porém, com o tempo de anodização e o aumento da espessura do óxido, a tendência é que ocorram maiores tensões por conta do maior campo elétrico local, e o tempo de vida e intensidade das descargas aumentam (CLYNE; TROUGHTON, 2019).

Levando em conta o processo descrito anteriormente, nas amostras produzidas em menores temperaturas, pode ter ocorrido eventos de resistividades diferentes em regiões diferentes da superfície da amostra. Isso teve por resultado a variação de porosidade observado nas micrografias (Figura 38). No caso de um resultado em há uma micrografia com poros de tamanhos regulares e distribuição homogênea, assim como ocorrido em temperaturas maiores (Figura 38), sugere que essa regularidade entre os tamanhos de poros à medida que o tempo de anodização passa, é um sintoma de que as “descargas em cascata” e os eventos de resistividade de maneira geral na superfície do revestimento é mais regular. Dessa forma pode-se inferir a hipótese de que a variação de espessura, porosidade e resistividade de forma regular nos revestimentos produzidos em maior temperatura possam estar contribuindo para uma característica do sinal de oscilação de potencial (V) também regular (Figura 37-linha preta).

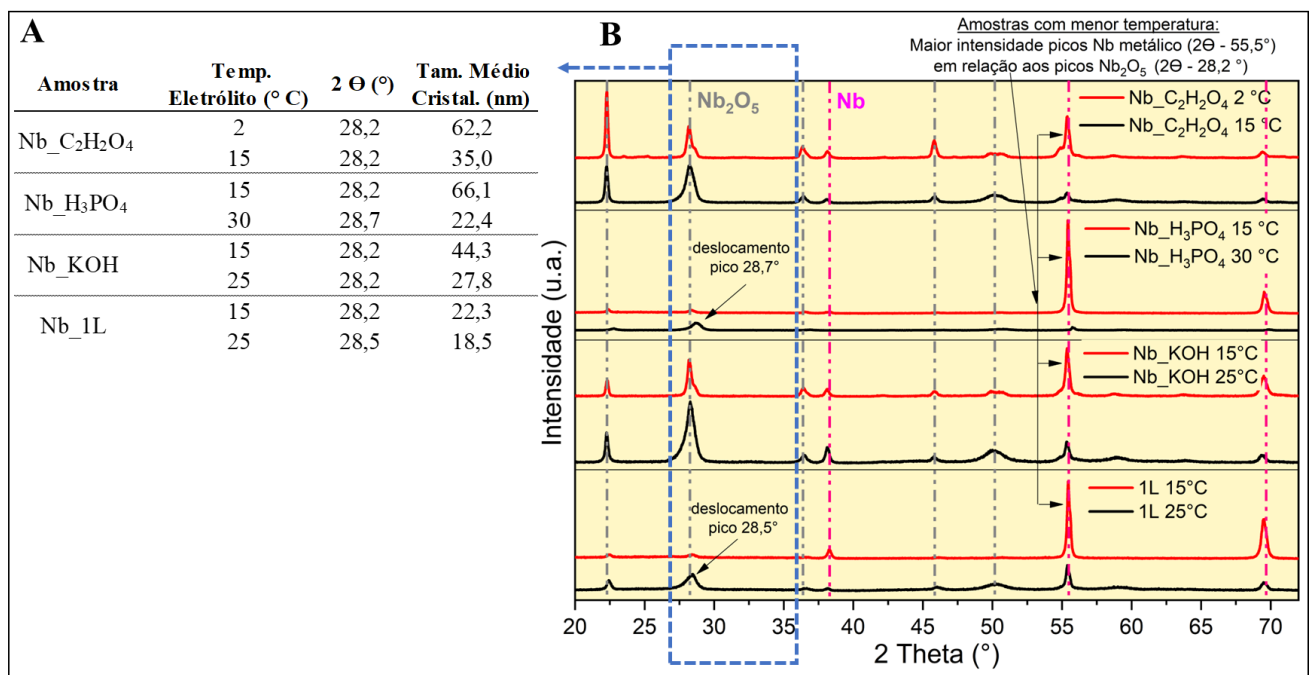
Quando as oscilações de potencial (V), possuem característica de um processo de PEO convencional, assim como obtido nas amostras produzidas em menores temperaturas (Figura 37-linhas vermelhas), o que existe é o processo descontrolado, ocorrendo na superfície valores de resistividade que variam em diferentes lugares, por exemplo pontos com eventos extremamente violentos com ruptura intensa, enquanto em outro ponto ocorre processo de dissolução ativa sem a necessidade de evento de ruptura, com esse processo ocorrendo de forma caótica ou aleatória na superfície se traduzindo em um sinal em oscilações de potencial (V) com alta frequência e amplitudes variadas e em menor escala. Portanto dentro do conjunto de amostras explorado nesses intervalos de temperatura, foram obtidos resultados que sugerem que, a existência das oscilações de tensão de baixa frequência estão intimamente relacionados a uma morfologia de superfície homogênea.

Considerando a variação de temperatura e o impacto na formação de oscilações, outra análise pode ser realizada de observando os diagramas de pourbaix para o sistema Nb-H₂O (ASSELIN; AHMED; ALFANTAZI, 2007), ou seja Nb em sistemas aquosos. O diagrama de Pourbaix é um método desenvolvido para resumir informações termodinâmicas de corrosão de um determinado metal. O diagrama contém informações sobre regiões de potencial e pH em que o metal sofre corrosão ou é protegido, ou seja, a estabilidade do composto em relação ao pH e potencial eletroquímico da solução (MCCAFFERTY, 2010). No caso do Nb₂O₅, observa-se que com a variação da temperatura, há deslocamento do valor de pH no qual o material é estável, ou seja, em temperatura mais altas, pode ocorrer maior formação de Nb₂O₅ e crescimento do filme, inclusive em eletrólito com pH maior que 6,5 ou básico, como é o caso do KOH. Além da questão do equilíbrio eletroquímico, a diferença entre as temperaturas em que ocorre o fenômeno das oscilações durante a anodização pode estar relacionada à condutividade de cada eletrólito. De acordo com essa hipótese, na amostra produzida em um eletrólito ácido, com maior valor de condutividade (C₂H₂O₄), o fenômeno de oscilações tenderia a ocorrer em temperaturas mais baixas (15°C) em comparação às demais amostras, devido à menor intensidade do processo de quebra, equilíbrio químico e ocorrência de múltiplos canais de descarga de baixa intensidade. Nas amostras produzidas com os eletrólitos de H₃PO₄ e KOH, as oscilações ocorreram em temperaturas mais altas, pois o H₃PO₄, apesar de ser ácido, tem uma condutividade menor, enquanto o KOH tem um valor de condutividade maior, mas o caráter básico pode ter influenciado no deslocamento do equilíbrio para temperaturas mais altas. Na amostra produzida em solução eletrolítica de C₂H₂O₄ com adição de Lama Vermelha, em

adição à influência do pH e condutividade da amostra, há a presença do material dopante alterando a cinética de anodização dos revestimentos.

A Figura 39 contém os difratogramas das amostras produzidas em diferentes tipos de solução eletrolítica e temperaturas (figura 39-B) a estimativa de tamanho médio de cristalito do Nb_2O_5 ortorrômbico (pico em $28,2^\circ$ nm – figura 39-A). Para as medidas, foi utilizado o equipamento modelo XRD-6100 Shimadzu, com tubo A-45-Cu ($\lambda = 1,5418 \text{ \AA}$), a 40 kV e 30 mA. Os ensaios foram realizados no modo “Standard”, com variação theta/2 theta e tempo fixo. O intervalo de ângulo 2θ de 10 a 80° , passo de $0,02^\circ$ por 1.2 segundos. Esse modo intensifica efeitos de variação de intensidade picos obtidos no difratograma em função da espessura dos revestimentos. O cálculo de tamanho médio de cristalito foi realizado utilizando a equação de Scherrer (HOLZWARTH; GIBSON, 2011), conforme metodologia descrita na seção 4.3.3.

Figura 39: Diagrama com resultado de estimativa de tamanho médio de cristalito do Nb_2O_5 ortorrômbico, pico em $28,2^\circ$ nm (A) e difratograma das amostras produzidas em diferentes tipos de solução eletrolítica e temperaturas. Linhas tracejadas rosa indicam planos da fase Cúbica do Nb (JCPDS 36-789) e linhas tracejadas cinzas indicam planos da fase ortorrômbica do Nb_2O_5 (JCPDS 27-1003).



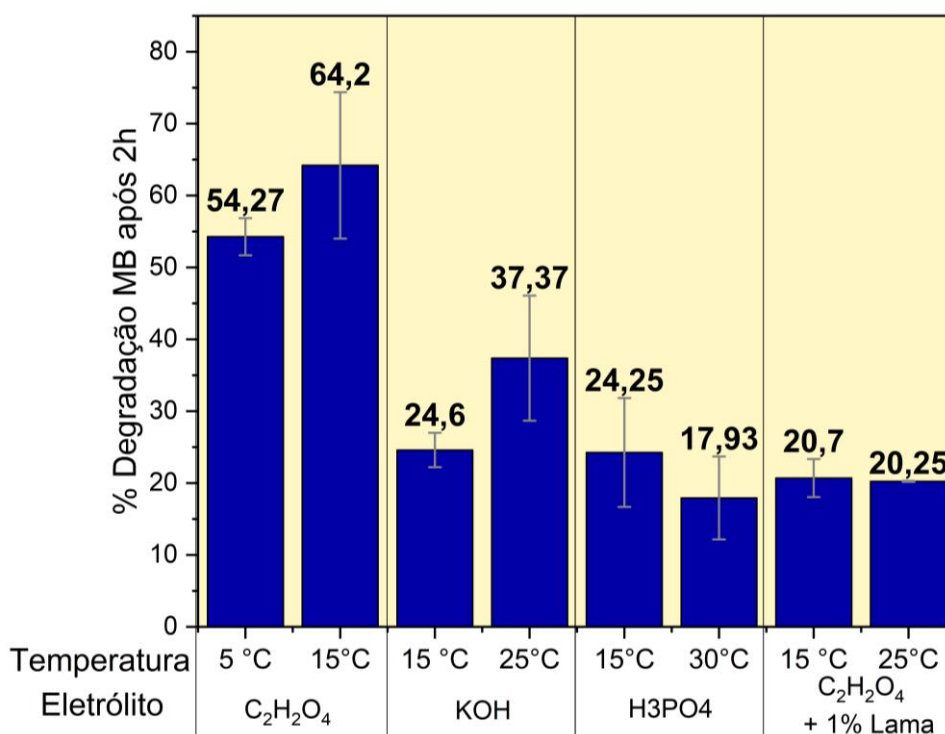
Fonte: Próprio Autor

Observa-se que em todas as amostras estão presentes os picos que podem ser relacionados ao Nb_2O_5 ortorrômbico (JCPDS 36-789 – Figura 39 detalhe tracejado cinza) e ao Nb no sistema cúbico (JCPDS 27-1003 - Figura 39 detalhe tracejado vermelho). Porém, nas amostras produzidas em eletrólitos de maior temperatura, se observarmos a intensidade dos

picos em aproximadamente 28° e 55° (Figura 39), que pertencem ao Nb_2O_5 e ao Nb respectivamente, pode-se dizer que há uma maior intensidade do pico relacionado ao óxido em relação ao pico relacionado ao metal. Outra diferença observada é em relação as amostras produzidas em eletrólito de ácido fosfórico e ácido oxálico com dopagem de 1% de Lama Vermelha, em que todas amostras aparecem com uma intensidade muito baixa dos picos relacionados ao Nb_2O_5 , isso pode sugerir que há uma diferença de espessura do filme ou menor cristalinidade. Porém para a afirmação são necessárias associar esse resultado a outras análises como por exemplo micrografias transversais das amostras ou EDS para verificar a presença de material dopante que possa estar interferindo no produto cristalino. Ainda nas amostras produzidas em H_3PO_4 e $\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4$ + 1% de lama, observa-se um pequeno deslocamento do pico atribuído ao Nb_2O_5 ortorrômbico, o qual pode estar relacionado a presença do dopante no material. Quanto ao tamanho médio de cristalito (Figura 39), observa-se que as amostras tratadas em maior temperatura de eletrólito e com a presença das oscilações de baixa frequência, ocorreram valores menores em relação às amostras.

Os experimentos de degradação do corante MB, utilizando como semiconductor os revestimentos obtidos com as diferentes condições de eletrólito e temperatura foram realizados de acordo com o método descrito na seção 4.4. Os resultados obtidos após 2h de exposição à luz UVC das amostras em contato com o corante MB, foram tratados e representados no gráfico da Figura 40.

Figura 40: Gráfico de barras com degradação do azul de metileno após 2h de exposição à luz UVC e em contato com amostras de Nb_2O_5 produzidos em diferentes tipos e temperaturas do eletrólito.



Fonte: Próprio Autor

As amostras produzidas em eletrólitos de $\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4$ e KOH mostraram resultados com valores de degradação do corante MB, superiores para amostras tratadas em temperaturas maiores. Em contrapartida as amostras produzidas em H_3PO_4 e $\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4$ com dopagem de 1% de lama, mesmo com as alterações observadas nas curvas cronopotenciométricas, suas morfologias e microestrutura das amostras, não tiveram diferenças significativas do valor de degradação do corante MB. Alguns pontos observados com a caracterização das amostras podem nos auxiliar o entendimento dos resultados:

- Na amostra produzida em eletrólito de solução contendo $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ de $\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4$, o resultado com a redução do valor de degradação do azul de metileno após a síntese em eletrólito com menor temperatura, pode ter ocorrido devido a mudança da morfologia obtida, com redução menor quantidade de poros que se apresentaram de forma irregular, isso pode ter dificultado a permeabilidade de corante na amostra além de que o material com porosidade mais ordenada como no caso da amostra obtida em maiores temperaturas pode beneficiar o transporte de carga durante a fotocatalise. Outro fator de contribuição visualizado na análise por DRX, foi a maior presença do pico de Nb metálico (aproximadamente 55°) em relação ao pico em

aproximadamente 28° (Nb_2O_5 ortorrômbico), inclusive com maior intensidade em relação ao óxido.

- A amostra produzida em eletrólito de solução contendo $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ de KOH, com o aumento da temperatura de síntese para 25°C e alteração da cinética de anodização para oscilações de menor frequência, assim como na amostra anterior, obteve por consequência porosidade de formato e tamanho regular, além da maior intensidade de pico relacionado ao Nb_2O_5 ortorrômbico em relação ao Nb metálico observado na caracterização

- As amostras produzidas em eletrólitos de solução de $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ de H_3PO_4 , não tiveram variação significativa da degradação do corante MB, em ambas condições de temperatura utilizada. Apesar das curvas de tensão (V) x Carga (C), indicarem um comportamento de oscilações de baixa frequência com temperatura de 30°C utilizada, na morfologia não foi obtido superfície porosa, sendo visualizado apenas rugosidade e fissuras na superfície do material. A redução do tamanho de cristalitos (22,4 nm) em comparação com a amostra obtida em menor temperatura (66,1 nm), também pode ter sido prejudicial visto que um tamanho demasiadamente pequeno pode ser fonte de recombinação de pares e^-/buraco .

- Por fim, a amostra produzida em $\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4$ com adição de 1% de Lama a 25°C, que apesar de obtida morfologia favorável com poros de formato e distribuição regulares, não obteve diferença nos resultados de degradação do corante MB, com desempenho menor em relação as demais amostras. Nesse caso além do resultado de baixo tamanho de cristalito obtido com 18,5 nm (o menor valor em comparação entre todas as amostras), reforça-se a hipótese citada na seção anterior (5.2), que as amostras com 1% de adição de lama, apresentam um “excesso” de dopante capaz de produzir centros de recombinação de pares e^-/buraco .

Mesmo com as análises e os resultados obtidos espera-se que outros fatores podem influenciar no resultado da fotocatalise, como por exemplo, espessura e composição dos revestimentos, estados químicos e de oxidação do material, entre outros. Isso pode influenciar na diferença obtida de resultado, visto que dentre todas as amostras produzidas em ácido oxálico independente da temperatura utilizada no eletrólito, tiveram o melhor desempenho da degradação de MB. Esse fator pode motivar a continuação desse trabalho com exploração de novas condições ou caracterizações em busca dessas respostas.

CONCLUSÕES

Na primeira parte do trabalho experimental (capítulo 5.1), durante o tratamento anódico do Nb em diferentes eletrólitos, houve diferentes comportamentos da Tensão (V) vs. Carga (C). Essas características, somadas às descargas obtidas durante o plasma eletrolítico, contribuíram para a formação de revestimentos porosos de Nb₂O₅ ortorrômbico. A forma e o número de poros de cada amostra, além da espessura dos revestimentos, podem estar relacionados ao comportamento eletroquímico ocorrido durante a síntese. Nos testes fotocatalíticos realizados com as amostras produzidas em diferentes composições de eletrólito, os melhores resultados foram obtidos com a amostra Nb_C₂H₂O₄, com maior percentual de degradação dos corantes MB e RhB em relação às amostras Nb_H₃PO₄ e Nb_KOH. Esse resultado pode estar relacionado a características observadas durante as caracterizações, como espessura e superfície do filme de Nb_C₂H₂O₄ com maior porção de Nb₂O₅ ortorrômbico e menor *band gap* estimado para a amostra. Durante os testes cinéticos com reaproveitamento das amostras para degradação do corante, observou-se que apesar da pequena perda de eficiência, as amostras ainda apresentaram significativa degradação após o 4º ciclo de uso do semicondutor. Essa característica é importante, pois um dos objetivos do uso de semicondutores em formato de filme é a facilidade e eficiência de seu reuso.

Na segunda parte do trabalho experimental (capítulo 5.2), com o estudo da dopagem dos revestimentos obtidos em eletrólito de ácido oxálico (amostra obtida anteriormente com melhor desempenho fotocatalítico), após a adição da Lama Vermelha em diferentes concentrações (0,25% a 1% de lama), houve modificação em indicadores eletroquímicos da fase III de anodização, como carga de início, número, frequência (Hz) e período das oscilações (s), além de serem visualizadas microdescargas mais intensas durante o tratamento anódico. Nas análises por DRX, visualizou-se a presença de Nb₂O₅ ortorrômbico com tamanho estimado de cristalito que foi reduzido com o aumento da adição de Lama Vermelha. Nas micrografias superficiais visualizou-se amostras com formação de poros que estão distribuídos de forma homogênea nas amostras. Com exceção da amostra 1L em que há porosidade, porém em menor quantidade, com menor diâmetro de poros e distribuídos em regiões distintas. Nas micrografias transversais, há aumento da espessura dos revestimentos com a adição de lama até 0,75%. Com 1% de lama há uma redução significativa do valor da espessura. Por EDS foram encontrados elementos como Alumínio e Silício, indicando a inclusão desses elementos de origem da lama nos revestimentos e maior concentração dos elementos dopantes na superfície dos revestimentos,

visualizados através das micrografias transversais, pode estar relacionado ao tamanho das partículas adicionadas e seu efeito no processo de absorção no material, com apenas as menores partículas penetrando profundamente nos revestimentos.

Após a dopagem com lama observou-se resultado positivo de fotodegradação para o corante azul de metileno para as amostras com adição de até 0,75% de lama no eletrólito. Nos testes de comparação entre as amostras sem lama e com 0,50 % de lama observou-se que há o rápido decaimento da concentração de corante na primeira hora de experimento, com maior % de degradação para a amostra contendo lama. Esses resultados demonstram uma maior eficiência para a amostra contendo Lama Vermelha, especialmente para a primeira hora de exposição à luz UV e uma hipótese para o resultado obtido pode estar relacionado além da maior espessura dos revestimentos com lama ($22,4 \pm 1,6$ para 050L em comparação com $14,1 \pm 0,9$ para 0L), com uma diminuição da taxa de recombinação elétron/buraco causado pela dopagem de Al e Si. Durante os testes com reaproveitamento de amostras para degradação do corante, observou-se que apesar da pequena perda de eficiência, as amostras também apresentaram significativa degradação após o 4º ciclo de uso do semiconductor.

Por fim na última etapa do trabalho (capítulo 5.3) foi investigado a alteração da temperatura para as diferentes composições de eletrólitos e sua influência nas oscilações de potencial e fotoatividade dos materiais produzidos. Foi demonstrado através das curvas cronopotenciométricas, que temperaturas mais altas favorecem o comportamento de oscilações de potencial (V) em menor frequência e maior amplitude em todas as composições de eletrólito estudadas. Na caracterização por MEV da superfície das amostras obtidas, em amostras produzidas em maiores temperaturas (com exceção da H_3PO_4), apresentam formato, tamanho e distribuição de poros mais homogêneos em comparação aos seus pares produzidos em menor temperatura. Por DRX observou-se a formação de Nb_2O_5 com estimativa de menor tamanho de cristalito para as amostras produzidas em maior temperatura.

As amostras produzidas em eletrólitos de $C_2H_2O_4$ e KOH mostraram resultados com valores de degradação do corante MB, superiores para amostras tratadas em temperaturas maiores. Resultado atribuído a morfologia e a maior intensidade de pico relacionado ao Nb_2O_5 ortorrômbico em relação ao Nb metálico observado nas caracterizações. Porém as amostras produzidas em H_3PO_4 e $C_2H_2O_4$ com dopagem de 1% de lama, mesmo com as alterações observadas nas curvas cronopotenciométricas, suas morfologias e microestrutura das amostras, não tiveram diferenças significativas do valor de degradação do corante MB. O tamanho de

crystalito excessivamente reduzido para ambas as amostras 22,4 e 18,5 nm respectivamente, pode ter contribuído com o resultado. Outros fatores podem ser relacionados, como a amostra H_3PO_4 não porosa, em que apresentou apenas rugosidade e fissuras na superfície do material e a hipótese já citada na seção anterior (5.2), que as amostras com 1% de adição de lama, apresentam um “excesso” de dopante capaz de produzir centros de recombinação de pares e^- /buraco.

Esse trabalho demonstra que, de acordo com o objetivo dessa tese, foi possível produzir revestimentos de Nb_2O_5 através da técnica de PEO. Através das caracterizações, observou-se que as características dos revestimentos foram modificadas através de diferentes parâmetros como composição e temperatura da solução eletrolítica, além de sua dopagem com Lama Vermelha. Esses revestimentos possuem atividade fotocatalítica relevantes, demonstradas por ensaios de fotodegradação dos corantes MB e RhB, com melhores resultados obtidos em sequência para as amostras produzidas em ácido oxálico (temperatura eletrólito 15°C) contendo 0,50% de lama, amostras produzidas em eletrólito de ácido oxálico sem dopagem e adição de 0,25% e 0,75% de lama (temperatura eletrólitos 15°C), comprovando que são materiais com potencial para aplicação em fotocatalise heterogênea.

Quanto a explicação para os resultados obtidos, viu-se de modo geral que fatores como a morfologia composta por poros de formato, tamanho e distribuição homogêneos, composição estrutural com presença de Nb_2O_5 ortorrômbico de tamanho de cristalito maior que 30 nm, além de espessura dos revestimentos e % de adição de lama adequados, auxiliaram na fotoatividade das amostras produzidas. Por outro lado, espera-se que outros fatores não investigados podem influenciar no resultado da fotocatalise como estados químicos e de oxidação do material, banda de valência, fotoluminescência, comportamento eletroquímico entre outros. A motivação em busca de respostas de forma mais aprofundada que possibilitem o melhor entendimento do comportamento do material e otimização de suas propriedades, são capazes de tornar mais curto o caminho para uma possível aplicação dos revestimentos propostos.

REFERÊNCIAS

- ABAL. **ABAL, Perfil da Indústria.**, 2020. Disponível em: <<http://abal.org.br/estatisticas/nacionais/perfil-da-industria/>>. Acesso em: 5 maio. 2023
- ALBELLA, J. M.; MONTERO, I.; MARTÍNEZ-DUART, J. M. Electron Injection and Avalanche during the Anodic Oxidation of Tantalum. **Journal of The Electrochemical Society**, v. 131, n. 5, p. 1101–1104, 1 maio 1984.
- AL-FAKIH, A. et al. Characterization and Applications of Red Mud, an Aluminum Industry Waste Material, in the Construction and Building Industries, as well as Catalysis. **The Chemical Record**, v. 23, n. 5, p. e202300039, maio 2023.
- ALI AKBAR ISARI et al. Photocatalytic degradation of rhodamine B and real textile wastewater using Fe-doped TiO₂ anchored on reduced graphene oxide (Fe-TiO₂/rGO): Characterization and feasibility, mechanism and pathway studies. **Applied Surface Science**, v. 462, p. 549–564, 31 dez. 2018.
- ALIASGHARI, S. et al. Superconducting properties of PEO coatings containing MgB₂ on niobium. **Journal of Applied Electrochemistry**, v. 49, n. 10, p. 979–989, out. 2019.
- ALVES, A. R.; COUTINHO, A. DOS R. The Evolution of the Niobium Production in Brazil. **Materials Research**, v. 18, n. 1, p. 106–112, fev. 2015.
- ANAYA-RODRÍGUEZ, F. et al. The Challenges of Integrating the Principles of Green Chemistry and Green Engineering to Heterogeneous Photocatalysis to Treat Water and Produce Green H₂. **Catalysts**, v. 13, n. 1, p. 154, jan. 2023.
- ANTUNES, M. L. P. et al. Red Mud from Brazil: Thermal Behavior and Physical Properties. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 51, n. 2, p. 775–779, 18 jan. 2012.
- ANTUNES, M. L. P. et al. Feasibility of RF Sputtering and PIID for production of thin films from red mud. **Materials Research**, v. 17, n. 5, p. 1316–1323, 26 out. 2014.
- ASSELIN, E.; AHMED, T. M.; ALFANTAZI, A. Corrosion of niobium in sulphuric and hydrochloric acid solutions at 75 and 95°C. **Corrosion Science**, v. 49, n. 2, p. 694–710, 1 fev. 2007.
- ATKINS, P.; PAULA, J. **Físico-Química**. 8^a ed. [s.l.] LTC, 2008. v. II
- BABAEI, K.; FATTAH-ALHOSSEINI, A.; CHAHARMAHALI, R. A review on plasma electrolytic oxidation (PEO) of niobium: Mechanism, properties and applications. **Surfaces and Interfaces**, v. 21, p. 100719, dez. 2020.
- BAYATI, M. R. et al. A photocatalytic approach in micro arc oxidation of WO₃-TiO₂ nano porous semiconductors under pulse current. **Materials Chemistry and Physics**, v. 128, n. 3, p. 427–432, ago. 2011.
- BENSADON, E. O. et al. Cubic Stabilized Zirconium Oxide Anodic Films Prepared at Room Temperature. **Chemistry of Materials**, v. 11, n. 2, p. 277–280, 1 fev. 1999.

BREZOVÁ, V. et al. The influence of dissolved metal ions on the photocatalytic degradation of phenol in aqueous TiO₂ suspensions. **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**, n. 98, p. 109–116, 1995.

CANEPA, P. et al. Structural vs. electrochemical investigation of niobium oxide layers anodically grown in a Ca and P containing electrolyte. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 851, p. 156937, jan. 2021.

CHEN, X. et al. Enhanced activity of mesoporous Nb₂O₅ for photocatalytic hydrogen production. **Applied Surface Science**, v. 253, n. 20, p. 8500–8506, 15 ago. 2007.

CHEN, Z.; DINH, H. N.; MILLER, E. **Photoelectrochemical Water Splitting**. New York, NY: Springer New York, 2013.

CHIRON, S. et al. Pesticide chemical oxidation: state-of-the-art. **Water Research**, v. 34, n. 2, p. 366–377, 1 fev. 2000.

CHIU, Y.-H. et al. Mechanistic Insights into Photodegradation of Organic Dyes Using Heterostructure Photocatalysts. **Catalysts**, v. 9, n. 5, p. 430, maio 2019.

CLYNE, T. W.; TROUGHTON, S. C. A review of recent work on discharge characteristics during plasma electrolytic oxidation of various metals. **International Materials Reviews**, v. 64, n. 3, p. 127–162, 3 abr. 2019.

CORNELL, R. M.; SCHWERTMANN, U. **The Iron Oxides | Wiley Online Books**. 2^a ed. [s.l.] Wiley, 2003.

DA SILVA, W. L.; LANSARIN, M. A.; MORO, C. C. Síntese, Caracterização e Atividade fotocatalítica de catalisadores nanoestruturados de TiO₂ dopados com metais. **Química Nova**, v. 36, n. 3, p. 382–386, 2013.

DAS, BIKASHBINDU; MOHANTY, KAUSTUBHA. A review on advances in sustainable energy production through various catalytic processes by using catalysts derived from waste red mud. **Renewable Energy**, v. 143, p. 1791–1811, 1 dez. 2019.

DIAMANTI, M. V. et al. Anodic Oxidation as a Means to Produce Memristive Films. **Journal of Applied Biomaterials & Functional Materials**, v. 14, n. 3, p. e290–e295, jul. 2016.

EL-MAHDY, G. A. Formation and dissolution behaviour of niobium oxide in phosphoric acid solutions. **Thin Solid Films**, v. 307, n. 1–2, p. 141–147, out. 1997.

FATIMAH, S. et al. Improving Corrosion and Photocatalytic Properties of Composite Oxide Layer Fabricated by Plasma Electrolytic Oxidation with NaAlO₂. **Materials**, v. 15, n. 20, p. 7055, jan. 2022.

FREITAS, M. B. J. G.; BULHÕES, L. O. S. Breakdown and crystallization processes in niobium oxide films in oxalic acid solution. **Journal of Applied Electrochemistry**, v. 27, n. 5, p. 612–615, 1 maio 1997.

FREITAS, M. B. J. G.; EIRAS, C.; BULHÕES, L. O. S. Breakdown of the niobium oxide film under galvanostatic polarisation and in acid solutions. **Corrosion Science**, v. 46, n. 5, p. 1051–1060, maio 2004.

FRIEDEMANN, A. E. R. et al. Photocatalytic activity of TiO₂ layers produced with plasma electrolytic oxidation. **Surface and Coatings Technology**, v. 344, p. 710–721, jun. 2018.

FUJISHIMA, A.; HONDA, K. Electrochemical Photolysis of Water at a Semiconductor Electrode. **Nature**, v. 238, n. 5358, p. 37–38, jul. 1972.

GALEMBECK, F.; BARBOSA, C. A. S.; SOUSA, R. A. DE. Aproveitamento sustentável de biomassa e de recursos naturais na inovação química. **Química Nova**, v. 32, n. 3, p. 571–581, 2009.

GE, M. et al. One-dimensional TiO₂ Nanotube Photocatalysts for Solar Water Splitting. **Advanced Science**, v. 4, n. 1, p. 1–31, 2017a.

GE, Y. L. et al. The improved thermal radiation property of SiC doped microarc oxidation ceramic coating formed on niobium metal for metal thermal protective system. **Surface and Coatings Technology**, v. 309, p. 880–886, jan. 2017b.

GOMES, M. A. B. et al. Anodization of niobium in sulphuric acid media. **Journal of Applied Electrochemistry**, v. 21, n. 11, p. 1023–1026, nov. 1991.

GÓMEZ, C. D.; RODRÍGUEZ-PÁEZ, J. E. The effect of the synthesis conditions on structure and photocatalytic activity of Nb₂O₅ nanostructures. **Processing and Application of Ceramics**, v. 12, n. 3, p. 218–229, 2018.

GORDILLO-DELGADO, F. et al. S-incorporated TiO₂ coatings grown by plasma electrolytic oxidation for reduction of Cr(VI)-EDTA with sunlight. **Environmental Science and Pollution Research**, v. 26, n. 5, p. 4253–4259, fev. 2019.

HABAZAKI, H. et al. Thermal degradation of anodic niobia on niobium and oxygen-containing niobium. **Thin Solid Films**, v. 516, n. 6, p. 991–998, jan. 2008.

HALÁSZ, J. et al. Catalytic detoxification of C₂-chlorohydrocarbons over iron-containing oxide and zeolite catalysts. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 265, n. 1–3, p. 171–177, set. 2005.

HE, J. et al. Plasma electrolytic oxidation preparation and characterization of SnO₂ film. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 509, n. 3, p. L11–L13, jan. 2011.

HOLZWARTH, U.; GIBSON, N. The Scherrer equation versus the “Debye-Scherrer equation”. **Nature Nanotechnology**, v. 6, n. 9, p. 534–534, set. 2011.

IBHADON, A.; FITZPATRICK, P. Heterogeneous Photocatalysis: Recent Advances and Applications. **Catalysts**, v. 3, n. 1, p. 189–218, 1 mar. 2013.

IERVOLINO, G. et al. Limitations and Prospects for Wastewater Treatment by UV and Visible-Light-Active Heterogeneous Photocatalysis: A Critical Review. **Topics in Current Chemistry**, v. 378, n. 1, p. 7, fev. 2020.

IKONOPISOV, S. Theory of electrical breakdown during formation of barrier anodic films. **Electrochimica Acta**, v. 22, n. 10, p. 1077–1082, out. 1977.

JANAINA SOARES SANTOS. **Estudo da ruptura dielétrica durante a anodização de zircônio e o seu efeito sobre o processo de dopagem anódica de ZrO₂**. Tese de Doutorado—São Carlos: UFSCar, 2012.

KHAIRUL, MA; ZANGANEH, JAFAR; MOGHTADERI, BEHDAD. The composition, recycling and utilisation of Bayer red mud. **Resources, Conservation and Recycling**, v. 141, p. 483–498, 1 fev. 2019.

KIM, HYEON-GI et al. Formation of Niobium Oxide Film with Duplex Layers by Galvanostatic Anodization. **Bulletin of the Korean Chemical Society**, v. 33, n. 8, p. 2675–2678, 20 ago. 2012.

KUMAR, P. S. et al. Novel CuO/chitosan nanocomposite thin film: facile hand-picking recoverable, efficient and reusable heterogeneous photocatalyst. **RSC Advances**, v. 5, n. 71, p. 57493–57501, 30 jun. 2015.

LEACH, J. S. L.; PEARSON, B. R. Crystallization in anodic oxide films. **Corrosion Science**, v. 28, n. 1, p. 43–56, jan. 1988.

LI, W. et al. Formation of microarc oxidation coatings on magnesium alloy with photocatalytic performance. **Applied Surface Science**, v. 258, n. 24, p. 10017–10021, 2012.

LI, X.; LUAN, B. L. Discovery of Al₂O₃ particles incorporation mechanism in plasma electrolytic oxidation of AM60B magnesium alloy. **Materials Letters**, v. 86, p. 88–91, 2012.

LIANG, J.; HU, L.; HAO, J. Preparation and characterization of oxide films containing crystalline TiO₂ on magnesium alloy by plasma electrolytic oxidation. **Electrochimica Acta**, v. 52, n. 14, p. 4836–4840, 2007.

LOPES, O. F. et al. ÓXIDOS DE NÍOBIO: UMA VISÃO SOBRE A SÍNTESE DO Nb₂O₅ E SUA APLICAÇÃO EM FOTOCATÁLISE HETEROGÊNEA. **Química Nova**, v. 38, p. 106–117, jan. 2015.

LOPES, O. F.; PARIS, E. C.; RIBEIRO, C. Synthesis of Nb₂O₅ nanoparticles through the oxidant peroxide method applied to organic pollutant photodegradation: A mechanistic study. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 144, p. 800–808, jan. 2014.

LU, X. et al. Insights into plasma electrolytic oxidation treatment with particle addition. **Corrosion Science**, v. 101, p. 201–207, 1 dez. 2015.

LU, X. et al. Plasma electrolytic oxidation coatings on Mg alloy with addition of SiO₂ particles. **Electrochimica Acta**, v. 187, p. 20–33, 1 jan. 2016a.

LU, X. et al. Plasma electrolytic oxidation coatings with particle additions – A review. **Surface and Coatings Technology**, v. 307, p. 1165–1182, dez. 2016b.

MA, M. et al. Preparation, Characterization, and Photocatalytic Properties of Modified Red Mud. **Advances in Materials Science and Engineering**, v. 2015, p. 1–6, 2015.

MARCOLIN, P. et al. OBTAINING NIOBIUM OXIDES IN ACETIC ACID WITH ADDITION OF HF. **Tecnologia em Metalurgia Materiais e Mineração**, v. 15, n. 1, p. 35–42, 2018.

- MATYKINA, E. et al. Recent advances in energy efficient PEO processing of aluminium alloys. **Transactions of Nonferrous Metals Society of China**, v. 27, n. 7, p. 1439–1454, 1 jul. 2017.
- MAZZANTI, S. et al. Carbon Nitride Thin Films as All-In-One Technology for Photocatalysis. **ACS Catalysis**, v. 11, n. 17, p. 11109–11116, 3 set. 2021.
- MCCAFFERTY, E. Thermodynamics of Corrosion: Pourbaix Diagrams. Em: MCCAFFERTY, E. (Ed.). **Introduction to Corrosion Science**. New York, NY: Springer, 2010. p. 95–117.
- MONTERO, I.; FERNÁNDEZ, M.; ALBELLA, J. M. Pore formation during the breakdown process in anodic Ta₂O₅ films. **Electrochimica Acta**, v. 32, n. 1, p. 171–174, 1987.
- MOREIRA, M. A. N. S. et al. Photocatalytic performance of cementitious materials with addition of red mud and Nb₂O₅ particles. **Construction and Building Materials**, v. 259, p. 119851, 30 out. 2020.
- NAYKODI, A.; PATANKAR, S. C.; THORAT, B. N. Alkaliphiles for comprehensive utilization of red mud (bauxite residue)—an alkaline waste from the alumina refinery. **Environmental Science and Pollution Research**, v. 30, n. 4, p. 9350–9368, 1 jan. 2023.
- NICO, C.; MONTEIRO, T.; GRAÇA, M. P. F. Niobium oxides and niobates physical properties: Review and prospects. **Progress in Materials Science**, v. 80, p. 1–37, jul. 2016.
- NORLIN, A.; PAN, J.; LEYGRAF, C. Fabrication of Porous Nb₂O₅ by Plasma Electrolysis Anodization and Electrochemical Characterization of the Oxide. **Journal of The Electrochemical Society**, v. 153, n. 7, p. B225, 4 maio 2006.
- NOWAK, I.; ZIOLEK, M. Niobium Compounds: Preparation, Characterization, and Application in Heterogeneous Catalysis. **Chemical Reviews**, v. 99, n. 12, p. 3603–3624, 8 dez. 1999.
- OLIVEIRA, L. et al. Niobium: The Focus on Catalytic Application in the Conversion of Biomass and Biomass Derivatives. **Molecules**, v. 28, n. 4, p. 1527, jan. 2023.
- ORDÓÑEZ, S.; DÍEZ, F. V.; SASTRE, H. Hydrodechlorination of tetrachloroethylene over sulfided catalysts: kinetic study. **Catalysis Today**, Environmental Catalysis. v. 73, n. 3, p. 325–331, 15 abr. 2002.
- ORSETTI, F. R. et al. Methylene blue and metformin photocatalytic activity of CeO₂-Nb₂O₅ coatings is dependent on the treatment time of plasma electrolytic oxidation on titanium. **Applied Surface Science Advances**, v. 6, p. 100143, 1 dez. 2021.
- ORSETTI, F. R. et al. Heterogeneous Photocatalysis with Niobium Doped-Titanium Substrates Treated by Plasma Electrolytic Oxidation. **Materials Research**, v. 25, p. e20220391, 21 nov. 2022.
- P. MANOJKUMAR et al. Development of surface-modified galvanised steel as an immobilised photocatalyst for textile wastewater treatment. **Inorganic Chemistry Communications**, v. 145, p. 110056, 1 nov. 2022.

PANG, Y. L. et al. A critical review on the recent progress of synthesizing techniques and fabrication of TiO₂-based nanotubes photocatalysts. **Applied Catalysis A: General**, v. 481, p. 127–142, 5 jul. 2014.

PARKHUTIK, V. et al. Mechanism of large oscillations of anodic potential during anodization of silicon in H₃PO₄/HF solutions. **Materials Science and Engineering: B**, v. 69–70, p. 553–558, jan. 2000.

PARKHUTIK, V. Silicon anodic oxides grown in the oscillatory anodisation regime – kinetics of growth, composition and electrical properties. **Solid-State Electronics**, v. 45, n. 8, p. 1451–1463, ago. 2001.

PARKHUTIK, V.; GO, F. C. Oscillatory kinetics of anodic oxidation of silicon ± influence of the crystallographic orientation. **Microelectronics Reliability**, p. 4, 2000.

PARKHUTIK, V. P. Kinetics, composition and mechanism of anodic oxide growth on silicon in water-containing electrolytes. **Electrochimica Acta**, v. 36, n. 10, p. 1611–1616, jan. 1991.

PARKHUTIK, V.P.; ALBELLA, J. M.; MARTÍNEZ-DUART. Electric Breakdown in Anodic Oxide Films. Em: **Modern Aspects of Electrochemistry**. New York, NY: Plenum Press, 1992. v. 23.

PARKHUTIKA, V. P. Observation of New Oscillatory Phenomena during the Electrochemical Anodization of Silicon. **Electrochemical and Solid-State Letters**, v. 2, n. 8, p. 371, 1999.

PARRINO, F. et al. Heterogeneous photocatalysis: guidelines on experimental setup, catalyst characterization, interpretation, and assessment of reactivity. **Catalysis Reviews**, v. 61, n. 2, p. 163–213, 3 abr. 2019.

PATANGIA, J. et al. Study on the utilization of red mud (bauxite waste) as a supplementary cementitious material: Pathway to attaining sustainable development goals. **Construction and Building Materials**, v. 375, p. 131005, 24 abr. 2023.

PEREIRA, B. L. **Avaliação das Propriedades Mecânicas e da Adesão de Filmes de Óxidos Obtidos por Anodização em Substrato de Níobio**. Curitiba: UFPR, 2015.

PEREIRA, B. L. et al. Apatite grown in niobium by two-step plasma electrolytic oxidation. **Materials Science and Engineering: C**, v. 77, p. 1235–1241, ago. 2017.

PEREIRA, B. L. et al. Niobium treated by Plasma Electrolytic Oxidation with calcium and phosphorus electrolytes. **Journal of the Mechanical Behavior of Biomedical Materials**, v. 77, p. 347–352, jan. 2018.

QUARTO, F. D.; PIAZZA, S.; SUNSERI, C. Breakdown Phenomena During the Growth of Anodic Oxide Films on Zirconium Metal: Influence of Experimental Parameters on Electrical and Mechanical Breakdown. **Journal of The Electrochemical Society**, v. 131, n. 12, p. 2901, 1 dez. 1984.

QUINTERO, D. et al. Influence of the electrical parameters of the anodizing PEO process on wear and corrosion resistance of niobium. **Surface and Coatings Technology**, v. 380, p. 125067, dez. 2019.

RESENDE, E. C. D. **Aplicação da Lama Vermelha Como Catalisador em Processos Oxidativos / Redutivos**. [s.l.] Universidade Federal de Lavras, 2012.

RIZWAN, M. et al. Surface modification of valve metals using plasma electrolytic oxidation for antibacterial applications: A review. **Journal of Biomedical Materials Research Part A**, v. 106, n. 2, p. 590–605, 2018.

RODRIGUES, THAIS A., T. et al. A Versatile Nb₂O₅/SnO₂ Heterostructure for Different Environmental Purposes: Water Treatment and Artificial Photosynthesis. **ChemCatChem**, v. 13, n. 2, p. 730–738, 2021.

ROGOV, A. B.; SHAYAPOV, V. R. The role of cathodic current in PEO of aluminum: Influence of cationic electrolyte composition on the transient current-voltage curves and the discharges optical emission spectra. **Applied Surface Science**, v. 394, p. 323–332, fev. 2017.

ROKOSZ, K.; HRYNIEWICZ, T. Comparative SEM and EDX analysis of surface coatings created on niobium and titanium alloys after plasma electrolytic oxidation (PEO). **Tehnicki vjesnik - Technical Gazette**, v. 24, n. 2, 2017.

RUDNEV, V. S. et al. Oxide coatings with ferromagnetic characteristics on Al, Ti, Zr and Nb. **Surface and Coatings Technology**, v. 381, p. 125180, jan. 2020.

SABRI, M.; HABIBI-YANGJEH, A.; KHATAEE, A. Nanoarchitecturing TiO₂/NiCr₂O₄ p-n heterojunction photocatalysts for visible-light-induced activation of persulfate to remove tetracycline hydrochloride. **Chemosphere**, v. 300, p. 134594, 1 ago. 2022.

SANTOS, J. S. et al. Characterization of electrical discharges during spark anodization of zirconium in different electrolytes. **Electrochimica Acta**, v. 130, p. 477–487, jun. 2014.

SANTOS, J. S. et al. The Use of Anodic Oxides in Practical and Sustainable Devices for Energy Conversion and Storage. **Materials**, v. 14, n. 2, p. 383, 14 jan. 2021.

SANTOS, J. S. et al. Antimicrobial properties dependence on the composition and architecture of copper-alumina coatings prepared by plasma electrolytic oxidation (PEO). **Applied Surface Science**, v. 607, p. 155072, 1 jan. 2023.

SANTOS, J. S.; TRIVINHO-STRIXINO, F.; PEREIRA, E. C. The influence of experimental conditions on the morphology and phase composition of Nb-doped ZrO₂ films prepared by spark anodization. **Corrosion Science**, v. 73, p. 99–105, 2013.

SIKORA, M. DE S. Investigação do mecanismo de formação de filmes porosos de TiO₂ obtidos por anodização galvanostática. 2011.

SILVA FILHO, E. B.; ALVES, M. C. M.; DA MOTTA, M. Lama vermelha da indústria de beneficiamento de alumina: produção, características, disposição e aplicações alternativas. **Matéria (Rio de Janeiro)**, v. 12, n. 2, p. 322–338, 2007.

SILVEIRA, N. C. G. et al. Red Mud from the Aluminium Industry: Production, Characteristics, and Alternative Applications in Construction Materials—A Review. **Sustainability**, v. 13, n. 22, p. 12741, jan. 2021.

SOTTOVIA, L. et al. Thin films produced on 5052 aluminum alloy by plasma electrolytic oxidation with Red Mud-containing Electrolytes. **Materials Research**, v. 17, n. 6, p. 1404–1409, dez. 2014.

SOTTOVIA, L. **Utilização de lama vermelha para oxidação eletrolítica assistida por plasma de liga de alumínio**. Bauru: UNESP, 2015.

SOUZA, K. C. DE; ANTUNES, M. L. P.; CONCEIÇÃO, F. T. DA. Adsorção do corante Reativo Azul 19 em solução aquosa por lama vermelha tratada quimicamente com peróxido de hidrogênio. **Química Nova**, v. 36, n. 5, p. 651–656, 2013.

SOUZA, R. M. F.; FERNANDES, E. F.; GUERRA, W. Nióbio. **Química Nova na Escola**, v. 35, n. 1, p. 68–69, fev. 2013.

SOWA, M. et al. Influence of electropolishing and anodic oxidation on morphology, chemical composition and corrosion resistance of niobium. **Materials Science and Engineering: C**, v. 42, p. 529–537, set. 2014a.

SOWA, M. et al. Modification of niobium surfaces using plasma electrolytic oxidation in silicate solutions. **Journal of Solid State Electrochemistry**, v. 18, n. 11, p. 3129–3142, nov. 2014b.

SOWA, M. et al. Surface characterisation and corrosion behaviour of niobium treated in a Ca- and P-containing solution under sparking conditions. **Electrochimica Acta**, v. 198, p. 91–103, abr. 2016.

SOWA, M.; SIMKA, W. Electrochemical behavior of plasma electrolytically oxidized niobium in simulated physiological environment. **Surface and Coatings Technology**, v. 344, p. 121–131, jun. 2018.

STOJADINOVIĆ, S. et al. Anodic luminescence, structural, photoluminescent, and photocatalytic properties of anodic oxide films grown on niobium in phosphoric acid. **Applied Surface Science**, v. 355, p. 912–920, nov. 2015.

STOJADINOVIĆ, S. et al. Structural, photoluminescent and photocatalytic properties of TiO₂:Eu³⁺ coatings formed by plasma electrolytic oxidation. **Applied Surface Science**, v. 370, p. 218–228, maio 2016.

STOJADINOVIĆ, S. et al. Influence of iron doping on photocatalytic activity of TiO₂ coatings formed on titanium by plasma electrolytic oxidation. **Journal of Materials Science: Materials in Electronics**, v. 29, n. 11, p. 9427–9434, 2018a.

STOJADINOVIĆ, S. et al. Effect of Tb³⁺ doping on the photocatalytic activity of TiO₂ coatings formed by plasma electrolytic oxidation of titanium. **Surface and Coatings Technology**, v. 337, p. 279–289, mar. 2018b.

STOJADINOVIĆ, S.; VASILIC, R. Orange–red photoluminescence of Nb₂O₅:Eu³⁺, Sm³⁺ coatings formed by plasma electrolytic oxidation of niobium. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 685, p. 881–889, nov. 2016.

STOJADINOVIC, STEVAN; RADIĆ, NENAD; VASILIC, RASTKO. One-pot plasma electrolytic oxidation synthesis of TiO₂/Sb₂O₃ coatings for photocatalysis. **Materials Letters**, v. 309, p. 131404, 15 fev. 2022.

SWAIN, B.; AKCIL, A.; LEE, J. Red mud valorization an industrial waste circular economy challenge; review over processes and their chemistry. **Critical Reviews in Environmental Science and Technology**, v. 52, n. 4, p. 520–570, 16 fev. 2022.

SWINEHART, D. F. The Beer-Lambert Law. **Journal of Chemical Education**, v. 39, n. 7, p. 333, 1 jul. 1962.

TADIĆ, N. et al. Characterization and photocatalytic properties of tungsten doped TiO₂ coatings on aluminum obtained by plasma electrolytic oxidation. **Surface and Coatings Technology**, v. 305, p. 192–199, nov. 2016.

TRIVINHO-STRIXINO, F. **Caracterização Microestrutural, Morfológica e Óptica de Filmes Anódicos de ZrO₂**. Tese de Doutorado—São Carlos: Programa de Pós-Graduação em Química - UFSCar, 2007.

TRIVINHO-STRIXINO, F. et al. Alumina Coatings Containing Niobium Pentoxide Polymorphs Prepared by Plasma Electrolytic Oxidation of Aluminum. **Advanced Engineering Materials**, v. 25, n. 9, p. 2201284, 2023a.

TRIVINHO-STRIXINO, F. et al. Anodization Time Effect on Silver Particles Deposition on Anodic Oxide Coating over Al Produced by Plasma Electrolytic Oxidation. **Plasma**, v. 6, n. 2, p. 235–249, jun. 2023b.

TRIVINHO-STRIXINO, F.; GUIMARÃES, F. E. G.; PEREIRA, E. C. Luminescence in Anodic ZrO₂ Doped with Eu(III) ions. **Molecular Crystals and Liquid Crystals**, v. 485, n. 1, p. 766–775, 17 abr. 2008.

TRIVINHO-STRIXINO, F.; SANTOS, J. S.; SOUZA SIKORA, M. 3 - Electrochemical Synthesis of Nanostructured Materials. Em: DA RÓZ, A. L. et al. (Eds.). **Nanostructures**. [s.l.] William Andrew Publishing, 2017. p. 53–103.

VERMILYEA, D. A. The Crystallization of Anodic Tantalum Oxide Films in the Presence of a Strong Electric Fields. **JOURNAL OF THE ELECTROCHEMICAL SOCIETY**, v. 102, n. 5, p. 8, 1955.

VERMILYEA, D. A. Nucleation of Crystalline Ta₂O₅ During Field Crystallization. **JOURNAL OF THE ELECTROCHEMICAL SOCIETY**, v. 104, n. 9, p. 5, 1957.

WALSH, F. C. et al. Plasma electrolytic oxidation (PEO) for production of anodised coatings on lightweight metal (Al, Mg, Ti) alloys. **Transactions of the IMF**, v. 87, n. 3, p. 122–135, maio 2009.

WANG, K. et al. Summary of research progress on separation and extraction of valuable metals from Bayer red mud. **Environmental Science and Pollution Research**, v. 29, n. 60, p. 89834–89852, 1 dez. 2022.

WANG, M. et al. Inorganic-modified semiconductor TiO₂ nanotube arrays for photocatalysis. **Energy and Environmental Science**, v. 7, n. 7, p. 2182–2202, 2014a.

WANG, S.; ANG, H. M.; TADÉ, M. O. Novel applications of red mud as coagulant, adsorbent and catalyst for environmentally benign processes. **Chemosphere**, v. 72, n. 11, p. 1621–1635, ago. 2008.

WANG, Y. et al. Effects of Al₂O₃ Nano-additive on Performance of Micro-arc Oxidation Coatings Formed on AZ91D Mg Alloy. **Journal of Materials Science & Technology**, v. 30, n. 10, p. 984–990, out. 2014b.

WANG, Y. L. et al. Microstructure characterisation of alumina coating on steel by PEO. **Surface Engineering**, v. 29, n. 4, p. 271–275, 1 maio 2013.

WARING, J. L.; ROTH, R. S.; PARKER, H. S. Temperature-Pressure Phase Relationships in Niobium Pentoxide. **Journal of Research of the National Bureau of Standards. Section A, Physics and Chemistry**, v. 77A, n. 6, p. 705–711, 1973.

WETCHAKUN, KHATCHARIN; WETCHAKUN, NATDA; SAKULSERMSUK, SUMET. An overview of solar/visible light-driven heterogeneous photocatalysis for water purification: TiO₂- and ZnO-based photocatalysts used in suspension photoreactors. **Journal of Industrial and Engineering Chemistry**, v. 71, p. 19–49, 25 mar. 2019.

WU, T. et al. Formation of plasma electrolytic oxidation coatings on pure niobium in different electrolytes. **Applied Surface Science**, v. 573, p. 151629, 30 jan. 2022.

YANIK, J. et al. The catalytic effect of Red Mud on the degradation of poly (vinyl chloride) containing polymer mixture into fuel oil. **Polymer Degradation and Stability**, v. 73, n. 2, p. 335–346, 2001.

YEROKHIN, A. L. et al. Plasma electrolysis for surface engineering. **Surface and Coatings Technology**, v. 122, n. 2–3, p. 73–93, dez. 1999.

YOUSSEF, Z. et al. Dye-sensitized nanoparticles for heterogeneous photocatalysis: Cases studies with TiO₂, ZnO, fullerene and graphene for water purification. **Dyes and Pigments**, v. 159, p. 49–71, 1 dez. 2018.

ZHOU, D. et al. Hydrogen Generation from Water Splitting on TiO₂ Nanotube-Array-Based Photocatalysts. **Energy Technology**, v. 3, n. 9, p. 888–895, 2015.

ZIOLEK, M. Niobium-containing catalysts—the state of the art. **Catalysis Today**, v. 78, n. 1–4, p. 47–64, fev. 2003.

ZIOLEK, M.; SOBCZAK, I. The role of niobium component in heterogeneous catalysts. **Catalysis Today**, v. 285, p. 211–225, maio 2017.

APÊNDICE A - RESUMO DE TRABALHOS COM A UTILIZAÇÃO DE NIÓBIO COMO SUBSTRATO PARA SÍNTESE DE REVESTIMENTOS POR PEO.

A Tabela 8 contém uma listagem com informações resumidas sobre eletrólitos utilizados, síntese, dopantes e propriedades investigadas de trabalhos em que os autores utilizaram o Nióbio como substrato para síntese de revestimentos óxidos por PEO. A pesquisa e coleta dos artigos foi realizada utilizando as bases de dados do *Web of Science* e *Google Scholar*. As palavras chaves utilizadas foram: Nb, *Niobium*, Nióbio, Nb₂O₅, *Plasma Electrolytic Oxidation*, *Microarc Oxidation*, *Dielectric Breakdown*, *Anodic Spark Oxidation*.

Tabela 8: Listagem dos artigos em que o Nióbio foi utilizado como substrato para para síntese de revestimentos óxidos por PEO

Referência	Eletrólito	Síntese Resumida	Dopante	Propriedades investigadas ou aplicação
(ALIASGHARI et al., 2019)	Na ₂ SiO ₃ , H ₃ PO ₄ , NaOH e MgB ₂	forma de onda quadrada, 720s, 500mAcm ⁻²	Partículas de MgB ₂ .	Potencial para revestimentos semicondutores
(ALIASGHARI et al., 2019)	Na ₂ SiO ₃ , H ₃ PO ₄ , NaOH e MgB ₂	forma de onda quadrada 2000s, 500mAcm ⁻² . 25 °C	Partículas de MgB ₂ .	Potencial para revestimentos semicondutores
(ANTONINI et al., 2019)	C ₂ H ₆ O ₂ , NH ₄ F	60 min, 20V, 50°C		Potencial para aplicações biomédicas
(CANEPA et al., 2021)	Ca(H ₃ PO ₄) ₂ , Ca(OOCCH ₃) ₂ , Na ₂ (EDTA)	galvanostático, 0,2 A/cm ² para 100 V e 200 V, ou 2 A/cm ² 250 V	-	Propriedades osteocondutoras.
(D'ALKAINE; DE SOUZA; NART, 1993)	Na ₂ CO ₃		-	Análise da influência da concentração e temperatura do eletrólito
(DIAMANTI et al., 2016)	H ₂ SO ₄ e H ₃ PO ₄	0 a 100 V, 10 mA/cm ² , 25°C, sem resfriamento e sem agitação.		Comportamento memristivo avaliado por voltametria cíclica.
(EL-MAHDY, 1997)	H ₂ SO ₄	galvanostático, 5 × 10,4 A/cm ²		O efeito da concentração e temperatura na formação e dissolução do óxido de nióbio
(FREITAS; EIRAS; BULHÕES, 2004)	H ₃ PO ₄	galvanostático, 1,2 mA.cm ⁻²		
(GE et al., 2017)	Na SiO, NaPO NaAlO	potenciostático, 500 V, 600 Hz, 8% ciclo trabalho e 15 min.	Partículas de SiC	Emissividade no infravermelho a temperatura elevada.
(GE et al., 2019)		pulsado, 600 Hz, 8% ciclo trabalho.		Resistência à corrosão.
(GOMES et al., 1991)	H ₂ SO ₄	galvanostático, 25 °C		Ccores uniformes em amostras de grandes áreas.
(HABAZAKI et al., 2005)	H ₃ PO ₄	galvanostático, 50 A/cm ⁻²		Influência do oxigênio no metal.
(HABAZAKI et al., 2007)	NaB ₅ O ₈ e H ₃ PO ₄	galvanostático, 5 ou 50 A/cm ⁻²		a influência do oxigênio no nióbio na estabilidade térmica do nióbio anodizado
(HABAZAKI et al., 2008)	H ₃ PO ₄	galvanostático, 5 ou 50 A/cm ⁻²		Potencial desenvolvimento de capacitores
(KIM, HYEON-GI et al., 2012)	HF, H ₃ PO ₄	Agitação constante - 180 rpm, galvanostático, 0,05 ou 1 mA.cm ⁻² , 25°C		Filme de Óxido de Nióbio com Camadas Duplex.
(MARCOLIN et al., 2018)	CH ₃ COOH, HF	galvanostático, 10, 20 e 50 mA/cm ² .		Investigação da influência do eletrólito

Tabela 8: Listagem dos artigos em que o Nióbio foi utilizado como substrato para para síntese de revestimentos óxidos por PEO (Continuação)

Referência	Eletrólito	Síntese Resumida	Dopante	Propriedades investigadas ou aplicação
(NORLIN; PAN; LEYGRAF, 2006)	PBS, ajustada a pH 7,4	pulsado, 45 a 125 pulsos. Cada pulso tinha uma magnitude de 700V e 10+2 ms		O comportamento eletroquímico e as propriedades interfaciais dos poros. Potencial uso como biomaterial
(PEREIRA et al., 2017)	1ª etapa: H ₃ PO ₄ , H ₂ O ₂ 2ª etapa: Ca (C ₂ H ₃ O ₂) ₂ Ca (C ₂ H ₃ O ₂) ₂ , H ₃ PO ₄	duas etapas, potenciostático, 60 s cada etapa 25°C	P e Ca	Potencial biomaterial
(PEREIRA et al., 2018)	Ca (C ₂ H ₃ O ₂) ₂ , H ₃ PO ₄ , H ₂ O ₂	potenciostático, 60s, 25°C, 170 a 350V	P e Ca	Potencial aplicação processos de osseointegração .
(QUINTERO et al., 2019)	NaH ₂ PO ₄ , Na ₂ SiO ₃	1000s. 30 mA/cm ² até 300 ou 340 V		Propriedades de desgaste.
(ROKOSZ, K.; HRYNIEWICZ, T., 2017)	H ₃ PO ₄ , Cu(NO ₃) ₂	potenciostático, 450 V, 3 min, 25°C	Cu	Estudo morfologia e composição química
(RUDNEV et al., 2010)	MgZrF ₆	potenciostático, 350 V, 10 min		Composição e estrutura
(RUDNEV et al., 2014)	Na ₆ P ₆ O ₁₈ , Ni(CH ₃ COO) ₂	galvanostático, 0,05 A/cm ² , 30°C	Fosfatos	Potencial material catalítico.
(RUDNEV et al., 2020)	C ₆ Fe ₂ O ₁₂ , C ₄ H ₆ CoO ₄ , Na ₂ PO ₄ , NaB ₂ O ₃ , Na ₂ WO ₄	galvanostático, e 0,1A/cm ² , 10 min, 35°C	Fe- e Co	Características ferromagnéticas
(SOWA et al., 2014b)	K ₂ SiO, KOH	galvanostático, 0,1 A/dm ² até 100, 200 ou 400 V por 10 min	Potássio e Silicato	Corrosão dos materiais
(SOWA et al., 2014a)	H ₃ PO ₄	galvanostático, 60 A/dm ² até 20, 60, 100, 120 e 140 V.		Resistência a corrosão
(SOWA et al., 2016)	Ca(H ₂ PO ₂) ₂ , Mg(CH ₃ COO) ₂	150 mA/cm ² , até 200, 300, 400 ou 500 V. 5 min, 5-10 ° C	sais de Ca e Mg fosfatos	Análise da corrosão, materiais com bioatividade
(SOWA; SIMKA, 2018)	Ca(H ₂ PO ₂) ₂ , Ca(HCOO) ₂ , Mg(CH ₃ COO) ₂	duas etapas 150 mA/cm ² até 200, 300, 400 ou 500 V, 5-10 minutos, 15°C	Ca, P e Mg	Potencial aplicação como biomateriais destinados a implantes
(STOJADINOVIĆ et al., 2015)	H ₃ PO ₄	galvanostico 250 mA / cm	-	Luminescência; Atividade fotocatalítica (laranja de metila); Fotoluminescência
(STOJADINOVIĆ ; VASILJIĆ, 2016)	H ₃ PO ₄	galvanostático, 200mA/cm ² a 20°C	Eu ³⁺ ou Sm ³⁺ em pó	Fotoluminescência
(MARANHÃO; TORRESI, 1998)	Na ₂ CO ₃	potenciostático	-	Propriedades físico-químicas

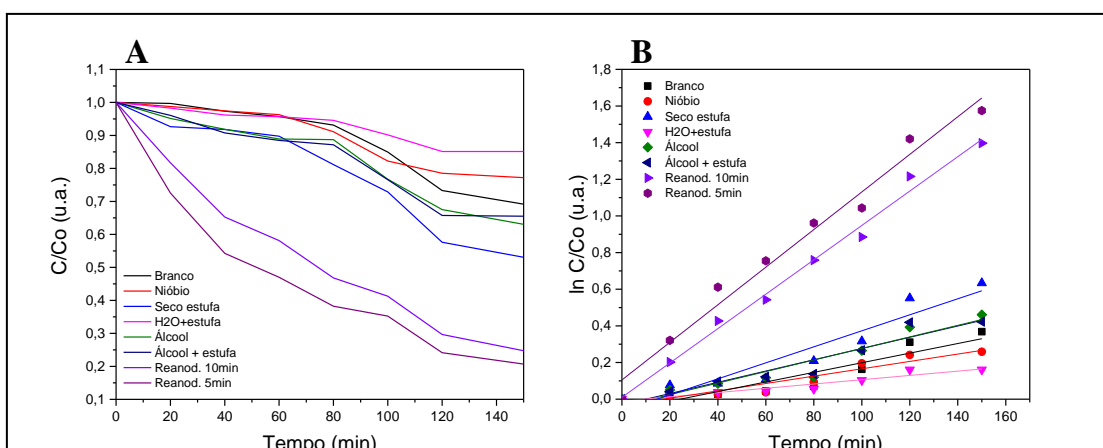
APÊNDICE B - ESTUDO DE DIFERENTES TRATAMENTOS PARA REUTILIZAÇÃO DO SEMICONDUTOR

Com o objetivo de explorar a eficiência do reuso após tratamento do semicondutor, foram realizados testes com alguns métodos após o primeiro uso da amostra em degradação do corante MB posterior a limpeza com água destilada e secagem com papel toalha. Os testes foram realizados em duplicata com os seguintes tratamentos e/ou método de limpeza do filme óxido:

- Secas em estufa por 24h,
- Repouso em béquer contendo água destilada por 24h, seguido de secagem na estufa por 24h,
- Repouso em béquer contendo álcool por 24h,
- Repouso em béquer contendo álcool por 24h, seguido de secagem na estufa por 24h,
- Reanodização da amostra sob mesmos parâmetros de síntese (solução eletrolítica de $0,1\text{mol.L}^{-1}$ de ácido oxálico, 15°C e 20mA.cm^{-2}), por 10 minutos.
- Reanodização da amostra sob mesmos parâmetros de síntese (solução eletrolítica de $0,1\text{mol.L}^{-1}$ de ácido oxálico, 15°C e 20mA.cm^{-2}), por 5 minutos.

Os testes de reuso para fotocatalise foram realizados em solução de MB, sob as mesmas condições descritas na seção de materiais e métodos. As curvas com o comportamento cinético dos valores médios obtidos até 150 minutos podem ser visualizados na Figura 41.

Figura 41: Curva de comportamento cinético C/C_0 (A) e $-\ln C/C_0$ (B) das amostras de reuso após tratamentos.



Fonte: Próprio Autor

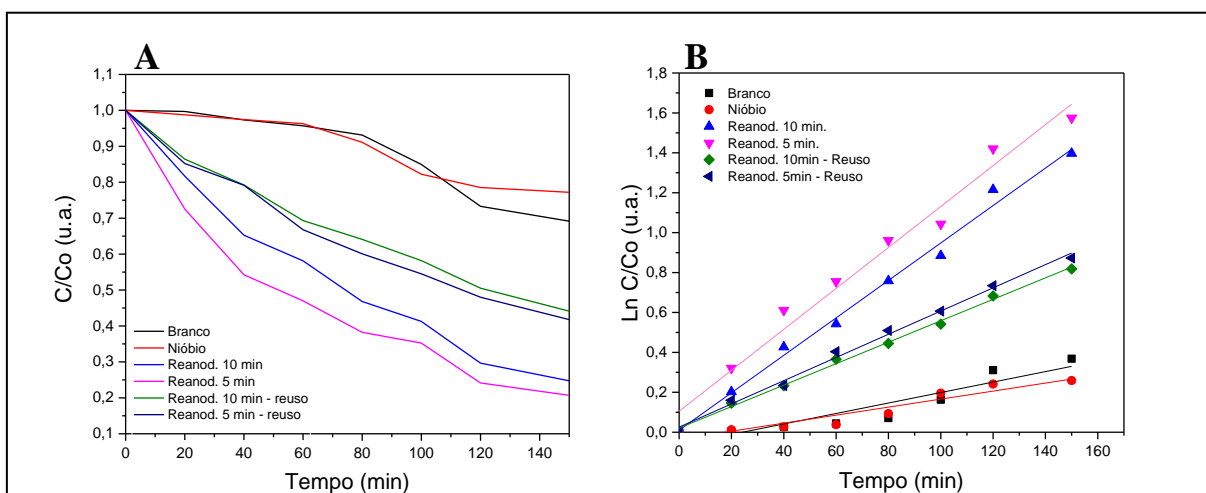
Na Tabela 9 estão registrados os valores calculados através do ajuste linear das curvas, obtendo-se os valores de k' e R^2 . Dentre os métodos testados, o que mais se aproximou da constante de velocidade de pseudo primeira ordem obtido com a amostra $Nb_C_2H_2O_4$ em seu primeiro uso ($0,387 R^2 0,83$) foi a amostra apenas seca em estufa ($k'=0,00437$ e $R^2=0,91$). As amostras que foram reanodizadas tiveram o resultado de k' significativamente acima dos valores obtidos anteriormente com $0,00938$ para a amostra reanodizada por 10 minutos e $0,001026$ para a amostra reanodizada por 5 minutos.

Tabela 9: Resultados de constante de pseudo-primeira ordem e R-quadrado após ajuste linear das curvas $-\ln(C/C_0)$ das amostras de reuso após tratamentos.

Amostra	Azul de Metileno	
	k'	R^2
Branco	0,00262	0,87
Nióbio	0,00201	0,91
$Nb_C_2H_2O_4$ _seco estufa	0,00437	0,91
$Nb_C_2H_2O_4$ _H2O+estufa	0,00120	0,92
$Nb_C_2H_2O_4$ _Álcool	0,00315	0,92
$Nb_C_2H_2O_4$ _Álcool+estufa	0,00307	0,92
$Nb_C_2H_2O_4$ _Reanod. 10min.	0,00938	0,99
$Nb_C_2H_2O_4$ _Reanod. 5min.	0,01026	0,98

Também foi realizado um novo ciclo cinético de reuso das amostras reanodizadas por 10 e 5 minutos e utilizadas no teste de reuso após tratamento, porém nesse experimento as amostras foram utilizadas sem tratamento prévio, apenas breve enxágüe com água destilada e secagem com papel toalha. A Figura 42 contém a representação cinética C/C_0 e ajuste linear da curva $-\ln C/C_0$ das amostras reanodizadas e comparação dos resultados de seu primeiro ciclo (teste de reuso após tratamento) e ciclo de reuso (sem tratamento).

Figura 42: Curva de comportamento cinético C/C_0 (A) e $-\ln C/C_0$ (B) do reaproveitamento das amostras reanodizadas por 10 e 5 minutos.



Fonte: Próprio Autor

Nesse novo ciclo observou-se uma redução da constante de velocidade de pseudo-primeira ordem, obtendo-se 0,00537 para a amostra reanodizada por 10 minutos e 0,00582 para a amostra reanodizada por 5 minutos (Tabela 10).

Tabela 10: Resultados de constante de pseudo-primeira ordem e R^2 após ajuste linear das curvas $-\ln(C/C_0)$ das amostras reanodizadas por 10 e 5 minutos.

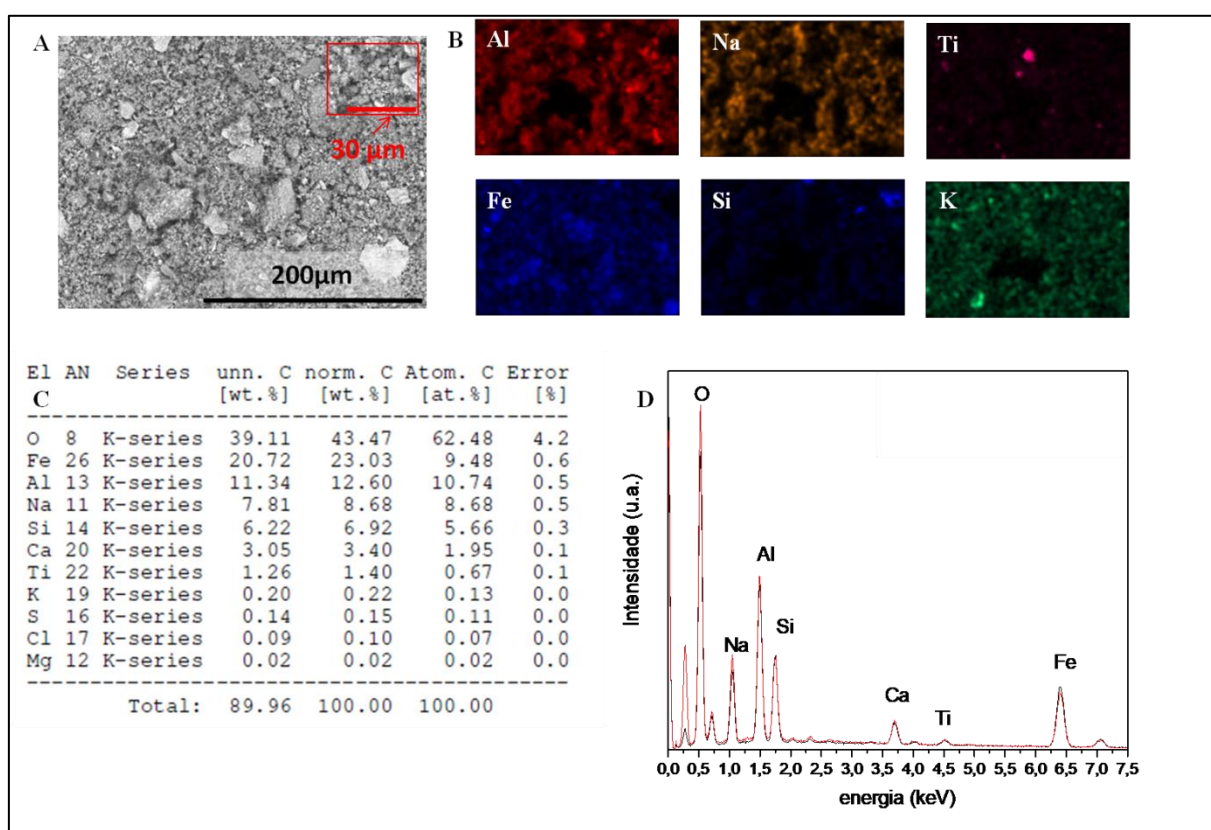
Amostra	Azul de Metileno	
	k'	R^2
Branco	0,00262	0,87
Nióbio	0,00201	0,91
Nb_C ₂ H ₂ O ₄ _Reanod. 10min.	0,00938	0,99
Nb_C ₂ H ₂ O ₄ _Reanod. 5min.	0,01026	0,98
Nb_C ₂ H ₂ O ₄ _Reanod. 10min. - reuso	0,00537	0,99
Nb_C ₂ H ₂ O ₄ _Reanod. 5min.- reuso	0,00582	0,99

Com os testes de reuso realizados verificou-se a possibilidade da perda de eficiência de fotodegradação após a primeira utilização das amostras, porém com valores ainda significativos em comparação com as amostras em branco e o substrato de Nióbio. O tratamento de reanodização por 10 ou 5 minutos, tiveram valores de k' acima dos valores obtidos com o primeiro ciclo cinético da amostra Nb_C₂H₂O₄, portanto deve-se verificar a possibilidade do método como otimização para melhor eficiência ou realizar um aprofundamento dos tempos de anodização por PEO e a sua influência na fotoatividade das amostras.

APÊNDICE C - CARACTERIZAÇÕES DA LAMA VERMELHA

A amostra de Lama Vermelha em pó foi caracterizada utilizando as técnicas de Microscopia eletrônica de Varredura (MEV), Espectroscopia por energia dispersiva (EDS) e Difração de raios x (DRX). A Figura 43 contém um quadro com o resultado dessas medições através da micrografia obtida por MEV (Figura 43-A) e EDS como, as imagens dos elementos contidos na amostra do resíduo (Figura 43-B), cálculo estimado dos percentuais em massa e atômico dos elementos (Figura 43-C) e espectrograma com os picos de intensidade.

Figura 43: Micrografia de amostra de Lama Vermelha escala com 200 μ m e detalhe com escala 30 μ m (A), imagem por EDS dos elementos encontrados na amostra de Lama Vermelha (B), percentual em massa e atômico dos elementos encontrados (C) e espectrograma com picos de intensidade da amostra de Lama Vermelha (D).

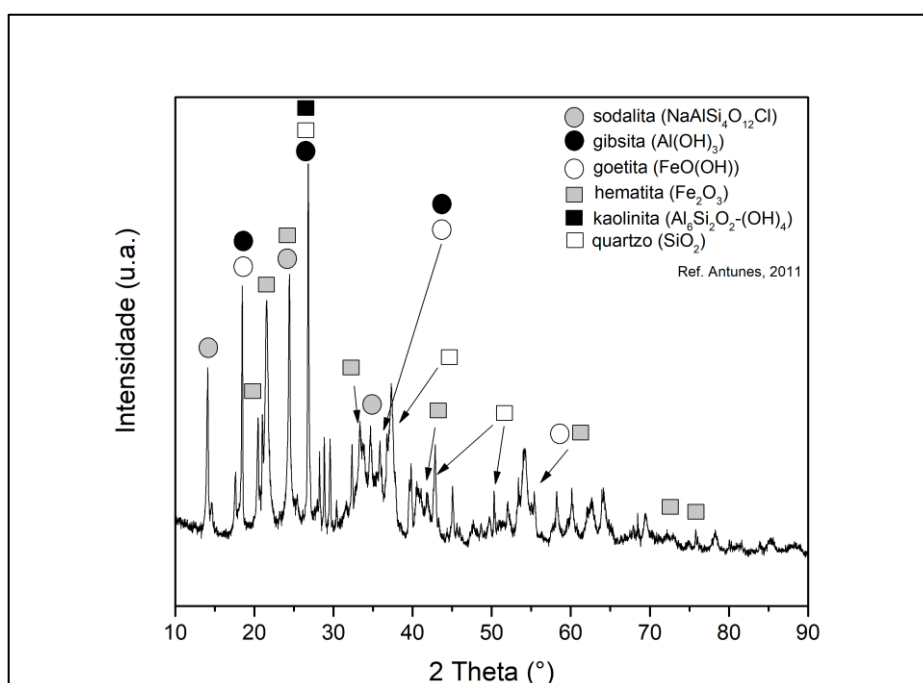


Fonte: Próprio Autor

Após o preparo da lama com a secagem e moagem em almofariz, ela apresentou granulometria variada em sua maioria de grãos menores que 3 μ m, porém ainda há grãos maiores que 30 μ m (Figura 43-A), Na medição por EDS foram encontrados elementos como Alumínio, Ferro, Sódio, Silício, Potássio e Titânio (Figura 43 – B e D). Há um maior percentual atômico (Figura 43-C) dos elementos Alumínio (10,74%), Ferro (9,48%), Sódio (8,68%) e Silício (5,66 %).

A análise da estrutura cristalina da Lama Vermelha pode ser realizada através do difratograma obtido com a medição da amostra no Difratorômetro por Raios x (Figura 44). Para a medida foi utilizado o difratômetro Shimadzu XRD-6100, com tubo de cobre ($\lambda=1,5418 \text{ \AA}$), a 40 kV e 30 mA. O intervalo angular 2θ foi de 10 a 90° a $0,50^\circ$ por minuto e o passo de amostragem de $0,02^\circ$. A atribuição dos picos de contagem foi realizada utilizando como referência o trabalho já realizado por Antunes 2011 (ANTUNES et al., 2012), com a caracterização de Lama Vermelha sem tratamento prévio, obtida com o mesmo fornecedor da amostra utilizada neste trabalho.

Figura 44: Difratorograma de amostra em pó de Lama Vermelha.



Fonte: Próprio Autor

Na análise por difração de raios x (Figura 44) foram identificadas principalmente as fases mineralógicas sodalita ($\text{NaAlSi}_4\text{O}_{12}\text{Cl}$), gibbsita ($\text{Al}(\text{OH})_3$), goetita ($\text{FeO}(\text{OH})$), hematita (Fe_2O_3), kaolinita ($\text{Al}_6\text{Si}_2\text{O}_2-(\text{OH})_4$), quartzo (SiO_2). Dentre essas fases, chama a atenção a presença da hematita que é um semi-condutor utilizado em aplicações fotocatalíticas (SANTOS et al., 2021).