



Universidade Federal de São Carlos – UFSCar
Centro de Ciências e Tecnologia para a Sustentabilidade -
CCTS Departamento de Química, Física e Matemática.
Programa de Pós-Graduação em Ciências dos Materiais

MARIA ANGELICA CASSU MENCK

SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE FILMES ANÓDICOS DE
Nb-Al₂O₃ SOBRE Al POR OXIDAÇÃO ELETROLÍTICA À PLASMA

Sorocaba
2019

MARIA ANGELICA CASSU MENCK

**SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE FILMES ANÓDICOS DE
Nb-Al₂O₃ SOBRE Al POR OXIDAÇÃO ELETROLÍTICA À PLASMA**

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

Orientação: Prof^o.Dr^o. Francisco Trivinho Strixino
Co-Orientação: Prof^a.Dr^a. Janaina Soares Santos

Sorocaba
2019

Menck, Maria Angélica Cassú

Síntese e Caracterização de filmes anódicos de Nb-Al₂O₃ sobre Al por oxidação eletrolítica à plasma / Maria Angélica Cassú Menck. -- 2019.
86 f. : 30 cm.

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

Orientador: Francisco Trivinho Strixino, Janaina Soares Santos

Banca examinadora: Ernesto Chaves Pereira de Souza, Nilson Cristino da Cruz

Bibliografia

1. Oxidação Eletrolítica à Plasma . 2. Óxidos Anódicos Mistos. 3. Nióbio. I. Orientador. II. Universidade Federal de São Carlos. III. Título.

Ficha catalográfica elaborada pelo Programa de Geração Automática da Secretaria Geral de Informática (SIn).

DADOS FORNECIDOS PELO(A) AUTOR(A)

Bibliotecário(a) Responsável: Maria Aparecida de Lourdes Mariano – CRB/8 6979

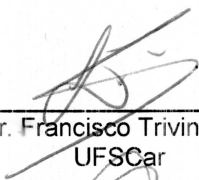


UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS

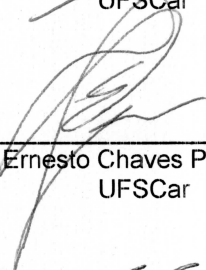
Centro de Ciências e Tecnologias Para a Sustentabilidade
Programa de Pós-Graduação em Ciência dos Materiais

Folha de Aprovação

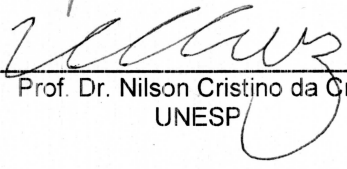
Assinaturas dos membros da comissão examinadora que avaliou e aprovou a Defesa de Dissertação de Mestrado da candidata Maria Angélica Cassú Menck, realizada em 07/03/2019:



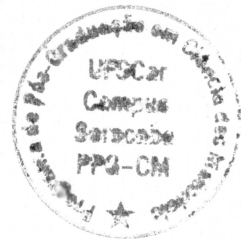
Prof. Dr. Francisco Trivinho Strixino
UFSCar



Prof. Dr. Ernesto Chaves Pereira de Souza
UFSCar



Prof. Dr. Nilson Cristino da Cruz
UNESP



Aos meus pais, Pedro e Angélica, meu irmão, Petrus, que ao decorrer dos anos passamos por tantas adversidades, mas que no final deixaram-nos ainda mais fortes.

Vocês são os heróis da minha vida!

Dedico esse projeto a vocês.

AGRADECIMENTOS

À Deus, por sempre estar ao meu lado.

Ao meu orientador Prof^o Dr^o Francisco Trivinho Strixino, pelo conhecimento compartilhado, paciência durante nossas reuniões e a todo incentivo durante o decorrer desses dois anos.

À minha co-orientadora Prof^a Dr^a Janaina Soares Santos pelas sugestões, críticas e melhoramentos dados ao projeto e a todo conhecimento transmitido.

Ao Prof^o Dr^o Nilson Cruz e Prof^a Dr^a Adriana de Oliveira Delgado Silva pelas contribuições durante a qualificação.

Ao Prof^a Dr^a Airton Natanael Coelho Dias e Prof^a Dr^a Luciana Sgarbi Rossino, por toda ajuda durante o processo de embutimento das seções transversais, na utilização das politrizes e microscópios ópticos.

Aos Professores Giovanni Pimenta Mambrini, Johnny Vilcarromero Lopez e Walter Ruggeri Waldman pela dúvidas sanadas e sugestões construtivas.

Ao técnico de mecânica Vinicius do LecMat, pela ajuda no nivelamento das amostras embutidas com o uso do torno mecânico.

Aos amigos formados no Mestrado (Douglas, Antônio, Acácio, Jéssica, Cris e Amanda), pelo companheirismo e amizade. Em especial ao Brian, Joelen e Winicius, pelas experiências compartilhadas e momentos de bom humor durante o mestrado.

Aos amigos adquiridos ao longo vida (Nicole, Luiz, Júlia, Natália, Vitória, Cassiano), pelo carinho e apoio moral.

Aos colegas do Grupo de Pesquisa de Superfícies e Materiais Nanoestruturados (Andressa, Paula, Uanderson, Lígia), pelas discussões e ajuda durante a pesquisa. Em especial, a Yasmin pela ajuda e trabalho em equipe desenvolvido durante alguns experimentos.

Ao meu namorado Tony, pela assistência ao decorrer desse trabalho e por todo amor.

À FACENS pela análise de Fluorescência de raios-x, utilizada na identificação da composição química da placa de alumínio utilizada neste trabalho

Ao CNPEM-LNN nano, pela caracterização através das microscopias eletrônicas de varredura (FEGMEV) das morfologias frontais e transversais dos revestimentos.

Ao Programa de Pós-Graduação em Ciências dos Materiais (PPGCM), por

disponibilizar os equipamentos multiusuários (MEV/EDS e DRX), que possibilitaram uma análise detalhada dos materiais sintetizados.

À Companhia Brasileira de Metalurgia e Mineração (CBMM), pelo fornecimento do complexo oxaloniobato de amônio utilizado para compor os eletrólitos desse trabalho.

À CAPES pelo financiamento da bolsa durante o desenvolvimento da pesquisa.

À todos que participaram de forma direta ou indireta para o desenvolvimento desse trabalho.

“Não há nada que seja maior evidência de insanidade, do que fazer a mesma coisa dia após dia e esperar resultados diferentes”

Albert Einstein

RESUMO

MENCK, M. A. C. Síntese e caracterização de filmes anódicos de Nb-Al₂O₃ sobre Al por oxidação eletrolítica à plasma (PEO). Dissertação de Mestrado em Ciência dos Materiais – Universidade Federal de São Carlos, *campus* Sorocaba, Sorocaba, 2019.

Neste estudo, o processo de anodização em alto campo elétrico, conhecido como Oxidação Eletrolítica à plasma (PEO, do inglês “Plasma Electrolytic Oxidation”), foi utilizado na síntese de revestimentos de óxidos mistos contendo Nb₂O₅/Al₂O₃ sobre Al. Os mecanismos de crescimento desse óxido anódico foi estudado em diferentes condições experimentais de preparo utilizando-se um planejamento fatorial 2² para otimizar os experimentos e estudar a influência de variáveis nas propriedades dos filmes formados. Os filmes anódicos de Nb-Al₂O₃ foram preparados pela anodização galvanostática do Al em solução eletrolítica contendo diferentes quantidades do complexo oxalatoniofato de amônia (NH₄H₂(NbO(C₂O₄)₃).3H₂O) em solução aquosa de hidróxido de sódio (NH₄OH). As anodizações foram feitas em um reator de vidro com camisa externa isolada para controle da temperatura do eletrólito. As amostras foram dimensionadas (1,3 cm x 0,5 cm x 0,2 cm) a partir de uma placa de alumínio comercial (98,7%). As variáveis de síntese estudadas foram temperatura, composição e concentração do eletrólito contendo o Nb. Os filmes foram caracterizados por microscopia eletrônica de varredura (MEV), espectroscopia de energia dispersiva (EDS), difração de raios-X (DRX) e espectroscopia de reflectância difusa. A influência das variáveis sobre as respostas eletroquímicas, morfológicas e composicionais foi avaliada utilizando as curvas cronopotenciométricas, a densidade de poros a partir da análise das micrografias e o teor de Nióbio nos filmes obtido por EDS. O aumento da concentração nos eletrólitos diminuiu em aproximadamente 20 V a Tensão Média de oscilação dos cronopotenciogramas, reduziu a densidade de poros nos filmes e aumentou o teor de Nb no óxido. A temperatura do eletrólito causou efeito mais significativo sobre as respostas morfológicas. O aumento na temperatura provocou uma diminuição na densidade de poros dos filmes de óxidos. As propriedades eletrônicas e microestruturais também foram investigadas. Valores de *bandgap* dos revestimentos foram determinados a partir dos espectros de reflectância difusa na região do ultravioleta visível. A análise de difração de raios-x revelou um revestimento cristalino contendo polimorfos do pentóxido de Nióbio (Nb₂O₅) e γ-Al₂O₃.

Palavras-chave: Oxidação Eletrolítica à plasma (PEO). Óxidos Anódicos. Planejamento Fatorial . Alumínio. Complexo oxaloniobato de Amônia.

ABSTRACT

In this study, the anodization under high electric field, also known as Plasma Electrolytic Oxidation (PEO), was used for the synthesis of oxide coatings containing Nb_2O_5 and Al_2O_3 on Al substrate. The mechanisms of the anodic oxide growth was investigated in different experimental conditions using a factorial design 2^2 to optimize the experiments and to analyze the influence of variables on the properties of the films formed. The anodic films of $\text{Nb}_2\text{O}_5 / \text{Al}_2\text{O}_3$ were prepared by galvanostatic anodization of Al in an electrolytic solution containing different quantities of ammonium oxaloniobate complex ($\text{NH}_4\text{H}_2(\text{NbO}(\text{C}_2\text{O}_4)_3) \cdot 3\text{H}_2\text{O}$) in aqueous solution of ammonium hydroxide (NH_4OH). The anodization's were carried out in a glass reactor with external jacket insulated to control the temperature of the electrolyte. The samples were cut in 1.3 cm x 0.5 cm x 0.2 cm dimensions from a commercial aluminum plate (98,7%). The synthesis variables studied were temperature, composition and electrolyte concentration. The anodic films were characterized by Scanning Electron Microscopy (SEM), Energy Dispersive Spectroscopy (EDS), X-rays Diffraction (XRD) and reflectance diffuse spectroscopy. The influence of the variables on electrochemical, morphological and compositional responses were evaluated using the chronopotentiometric curves, pore density from SEM images analysis and Niobium content in the anodic coatings from EDS spectra. The increase of the electrolyte concentration decreased approximately 20 V the potential oscillation as observed in chronopotentiograms, reduced the pore density of the films and increased the Nb content into oxide. The electrolyte temperature presented a more significant effect on the morphological responses. The increase of the electrolyte temperature promoted a decrease of the pore density of the oxide coatings. The electronic and microstructure properties were also investigated. The bandgap values of the oxide coatings were estimated from diffuse reflectance spectra in the UV-Vis region. X-ray diffraction patterns revealed a crystalline coating containing polymorphs of Niobium pentoxide and $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$.

Keywords: Plasma Electrolytic Oxidation (PEO). Anodic Oxides. Factorial Design. Aluminum. Ammonium Oxaloniobate complex.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Modelo esquemático do revestimento de PEO em diferentes regiões: (A) Espessamento do óxido e eletrólise da água ; (B) Microdescargas mais intensas e formação de poros e (C) Estrutura final do óxido com três camadas.....	22
Figura 2 – Modelo representativo de bandas de energia e <i>band gap</i> para os metais, semicondutores e isolantes.....	24
Figura 3 – Esquema dos diferentes estágios e fenômenos envolvidos durante a formação dos filmes anódicos por PEO.	27
Figura 4 – Características das microdescargas durante o processo PEO no óxido: (A) Sparks ou Centelhas, (B) Arcos e (C) Micro-Arcos.	28
Figura 5 - Processos elementares ocorrendo no sistema metal/óxido/eletrólito durante a anodização.....	30
Figura 6 – Condições de Anodização e esquema ilustrativo do reator de vidro, com detalhamento do eletrodo de trabalho (Ânodo-Alumínio) e contra-eletrodos (Cátodos-Platina) em paralelo.	38
Figura 7 – Exemplo-esquemático de cronopotenciograma e variação da temperatura do eletrólito em função da carga registrado durante a anodização galvanostática do Al em regime de PEO. As regiões demarcadas: A – Crescimento do óxido barreira (C_{OB}), B – Tensão Média de oscilação em regime de PEO (T_{MOS}) e C – Temperatura Média (T_M).	40
Figura 8 – Um sistema pode ser representado por uma função relacionando os fatores (variáveis de entrada) às respostas (variáveis de saída).....	45
Figura 9 – Representação geométrica dos efeitos no planejamento fatorial 2^2	49
Figura 10 – Cronopotenciograma da anodização do Al em solução contendo Ácido Oxálico $0,05 \text{ mol L}^{-1}$ e de NH_4OH $0,15 \text{ mol L}^{-1}$, e variação da temperatura do eletrólito em função da carga de anodização, conforme parâmetros experimentais nas Tabela 2.....	52
Figura 11 – Cronopotenciogramas e variação da temperatura do eletrólito em função da carga de anodização dos filmes anódicos de Nb- Al_2O_3 , em proporções específicas do complexo oxaloniobato de amônio e hidróxido de amônio, conforme as condições experimentais apresentadas nas Tabelas 2 e 4. (A) – Nb02, (B) – Nb04, (C) – Nb01 e (D) – Nb03.	54

Figura 12 – Resposta Eletroquímica: Tensão Média de oscilação (T_{MOS}), ilustradas nos vértices do quadrado na representação geométrica do planejamento fatorial 2^2	57
Figura 13 – Micrografias de MEV realizadas do Alumínio, Branco sem Nióbio e os filmes anódicos Nb-Al ₂ O ₃ preparados em NH ₄ H ₂ (NbO(C ₂ O ₄) ₃).3H ₂ O : NH ₄ OH nas condições indicadas nas Tabelas 2 e 4. Nas magnitudes de 1.000 x. (A) – Al, (B) – Branco, (C) – Nb02, (D) – Nb04, (E) – Nb01 e (F) – Nb03.	59
Figura 14 – Respostas morfológicas: A - Densidade de poros (D_P) e B - Área Total de Poros (A_{TP}), ilustradas nos vértices do quadrado na representação geométrica do planejamento fatorial 2^2	61
Figura 15 – Distribuição das áreas individuais dos poros, obtidas pelo tratamento das micrografias pelo software ImageJ®, dada em frequência absoluta (poros/ μm^2) / área (μm^2). (A) - Nb02, (B) - Nb04, (C) - Nb01 E (D) - Nb03.	62
Figura 16 – Teor de nióbio incorporado nos revestimento anódicos representados nos vértices no quadrado do planejamento fatorial 2^2	65
Figura 17 – Mapa qualitativo da seção transversal e localização dos elementos ao longo da espessura do filme anódico Nb-Al ₂ O ₃ , na condição Nb01.	67
Figura 18 – Mapa qualitativo da seção transversal e localização dos elementos ao longo da espessura do filme anódico Nb-Al ₂ O ₃ , na condição Nb02.	67
Figura 19 – Mapa qualitativo da seção transversal e localização dos elementos ao longo da espessura do filme anódico Nb-Al ₂ O ₃ , na condição Nb03.	68
Figura 20 – Mapa qualitativo da seção transversal e localização dos elementos ao longo da espessura do filme anódico Nb-Al ₂ O ₃ , na condição Nb04.	68
Figura 21 – Difractogramas de raios-X do Branco e dos filmes anódicos de Nb-Al ₂ O ₃ e região 2theta ampliada destacando a localização dos picos em 20° à 40°. B – Branco, 1 – Nb01, 2 – Nb02, 3 – Nb03 e 4 – Nb04.....	70
Figura 22 – Gráficos de Tauc utilizando a função de Kubelka-Munck para a extrapolação dos valores de energia de bandgap do branco sem nióbio e dos filmes anódicos Nb-Al ₂ O ₃	74

LISTA DE EQUAÇÕES

Equação 1 - Eletrólise da água	23
Equação 2 - Mecanismo de transferência de íons oxigênio na interface M/O.....	23
Equação 3 - Síntese do Óxido de Alumínio	23
Equação 4 - Área Total dos Poros (A_{TP}).....	42
Equação 5 - Densidade de Poros (D_P)	42
Equação 6 - Transformada de Kubelka-Munck.....	43
Equação 7 - Método de Tauc	43
Equação 8 - Método de Tauc adaptado.....	43
Equação 9 – Cálculo de Tamanho de cristalito por Debye-Scherrer.....	44
Equação 10 - Cálculo do Efeito Principal.....	46
Equação 11 - Cálculo do Efeito Principal (A).....	47
Equação 12 - Cálculo do Efeito Principal (B).....	47
Equação 13 - Cálculo do Efeito da interação (AxB).....	47
Equação 14 - Cálculo Erro Experimental.....	50
Equação 15 - Cálculo Erro Gobl do Efeito	50

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Composição dos elementos presentes no substrato de alumínio comercial utilizado, obtido por fluorescência de raios-x.....	36
Tabela 2 – Condições experimentais utilizadas para o preparo dos filmes anódicos em regime galvanostático realizados em duplicata.	39
Tabela 3 – Modelo esquemático das matrizes do planejamento fatorial 2 ²	46
Tabela 4 – Variáveis experimentais e suas respostas a serem analisadas à esquerda e matriz do Planejamento fatorial 2 ² utilizada à direita.	48
Tabela 5 – Efeitos principais e interação entre as variáveis sobre a resposta eletroquímica: Tensão Média de Oscilação (T _{MOS}).....	58
Tabela 6 – Efeitos principais e interação entre as duas variáveis sobre as respostas morfológicas.....	63
Tabela 7 – Valores de EDS das micrografias frontais - Percentual Atômico dos elementos: Nióbio, Oxigênio, Alumínio, Nitrogênio e Carbono nos revestimentos formados.....	64
Tabela 8 – Efeitos Principais das variáveis experimentais e interação entre as duas variáveis sobre a resposta “Teor Nb % atômico”.....	66
Tabela 9 - Espessuras Média obtida a partir da seção transversal das camadas de óxido.	69
Tabela 10 – Valores de tamanho de cristalito relacionados a cada fase cristalina presente nos filmes anódicos nas amostras preparadas em contato com o Nb, calculadas de acordo com a equação de Scherrer.....	72

LISTA DE NOMENCLATURAS QUÍMICAS, ABREVIÇÕES E SÍMBOLOS

SIGNIFICADO	NOMENCLATURAS QUÍMICAS
Óxido de alumínio	Al_2O_3
Pentóxido de nióbio	Nb_2O_5
Complexo oxaloniobato de amônia	$\text{NH}_4\text{H}_2(\text{NbO}(\text{C}_2\text{O}_4)_3) \cdot 3\text{H}_2\text{O}$
Hidróxido de amônio	NH_4OH
Ácido fosfórico	H_3PO_4
Ácido Oxálico	$\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_6$
Fase alfa - alumina	$\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$
Fase gama - alumina	$\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$
Fase Monoclínica - pentóxido de Nióbio	H- Nb_2O_5
Fase Ortorrômbica - pentóxido de Nióbio	T- Nb_2O_5
SIGNIFICADO	ABREVIÇÕES
Microscopia eletrônica de varredura	MEV
Microscopia eletrônica de varredura por emissão de campo	FEGMEV
Energia Dispersiva de Raios-X	EDS
Difração de Raios-X	DRX
Kubelka-Munck	KM
Reflectância	R
Crescimento do óxido barreira	C_{OB}
Tensão Média de Oscilação	T_{MOS}
Densidade de Poros	D_{P}
Área Total de Poros	A_{TP}

SIGNIFICADO	SÍMBOLOS
Área Individual de Poros	A_{IP}
Temperatura Média	T_M
Banda de Condução	BC
Banda de Valência	BD
Energia de <i>gap</i>	E_g
Densidade de Corrente	J/cm^2
Carga	mC/cm^2
Condutividade Iônica	$\mu S/cm^2$
Tensão ou Potencial	V
Segundos	s
Ângulo Theta (°)	θ
Coulombs	C
Elétron-volt	eV
Comprimento de onda	λ
Constante de Planck (J.s)	h
Velocidade da luz (s^{-1})	v
Debye-Scherrer	D
Largura à meia altura - da amostra (rad)	β_m
Largura à meia altura - padrão de silício (rad)	β_s

SUMÁRIO

RESUMO	7
ABSTRACT.....	8
LISTA DE FIGURAS	9
LISTA DE EQUAÇÕES.....	11
LISTA DE TABELAS	12
LISTA DE NOMENCLATURAS QUÍMICAS, ABREVIACÕES E SÍMBOLOS	13
1. INTRODUÇÃO	17
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	20
2.1. Formação de óxidos anódicos sobre metais-válvula e PEO	20
2.2. Propriedades do óxido de alumínio (Al_2O_3) e pentóxido de nióbio (Nb_2O_5)..	24
2.3. Mecanismos eletroquímicos envolvidos no processo de PEO	26
2.4. Modelos Teóricos para o Fenômeno de Ruptura Dielétrica	29
2.5. Influência dos parâmetros do Processo PEO	32
3. OBJETIVOS	35
4. MATERIAIS E MÉTODOS.....	36
4.1 Síntese e caracterização das amostras de alumínio	36
4.2 Pré-tratamento	36
4.3 Preparação das soluções eletrolíticas para anodização do Al	37
4.4 Metodologia para o tratamento do Al em regime de oxidação eletrolítica à plasma (PEO)	37
4.5 Experimentos e Caracterizações.....	40
4.5.1 Comportamento eletroquímico através dos cronopotenciogramas registrados	40
4.5.2 Análise morfológica e composicional - Frontal e corte-transversal (MEV) e Composição Química (EDS)	41

4.5.3 Determinação do <i>band gap</i> dos filmes anódicos (Medidas de Reflectância Difusa e Modelo Tauc)	42
4.5.4 Análise microestrutural dos revestimentos com difração de raios-X (DRX).....	44
4.6 Planejamento Fatorial 2 ²	45
5 RESULTADOS E DISCUSSÃO	51
5.1 Investigação do comportamento eletroquímico durante o processo de PEO	51
5.2 Investigação das propriedades morfológicas dos filmes anódicos	58
5.3 Investigação da composição Química e resposta Teor percentual de Nb – nos filmes anódicos	64
5.4 Investigação da microestrutura dos revestimentos anódicos: fases cristalinas presentes no óxido (γ - Al ₂ O ₃) e fases cristalinas relacionadas aos polimorfos de Nb (Nb ₂ O ₅)	69
5.5 Investigação preliminar das propriedades eletrônicas – TAUC.....	73
6 CONCLUSÃO.....	76
SUGESTÕES FUTURAS.....	78
REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS	79

1. INTRODUÇÃO

O Alumínio, titânio, nióbio, tungstênio, tântalo, háfnio e zircônio se enquadram em um grupo de metais que despertam características interessantes para a síntese de revestimentos cerâmicos e são conhecidos como metais-válvulas ^[1-2-3], pois apresentam como característica a formação de camadas de óxido espessas por oxidação quando polarizados anodicamente. Esses metais ao serem polarizados catodicamente, permitem a passagem de corrente sobre o metal diretamente ao eletrólito, fornecendo elétrons para reduzir espécies em superfície (dependendo do metal) ou para eletrólise da água. Por outro lado, na polarização anódica, a corrente de oxidação fluindo pelo metal decresce até atingir um comportamento estacionário promovendo a oxidação do metal com o crescimento de uma película de óxido aderida a superfície ^[4]. Essa película pode atingir grandes espessuras e sofrer ruptura dielétrica dependo das condições e do campo elétrico aplicado.

As ligas à base de alumínio são resistentes à corrosão devido à uma fina camada nativa de óxido de alumínio (Al_2O_3) existente sobre a superfície do metal ^[5]. No entanto, muitas de suas aplicações são limitadas devido à baixa dureza e resistência ao desgaste. A modificação da superfície é conduzida para melhorar as propriedades químicas e físicas desse revestimento de modo a otimizar e proteger o metal. O óxido de alumínio por meio da síntese eletroquímica, é conhecido como alumina anódica, consistindo em uma camada de Al_2O_3 barreira e outra mais externa porosa preparado sobre o alumínio a partir do processo de anodização ^[4]. Esse óxido apresenta propriedades interessantes, tais como: baixa condutividade térmica, alta resistência mecânica e a corrosão, estabilidade química e alto ponto de fusão ^[3-6]. O óxido poroso sobre o substrato pode vir a apresentar poros auto-organizados ^[7] ou poros desordenados ^[1-8-9] dependendo das condições experimentais durante a anodização ^[9-10]. A composição e a concentração do eletrólito utilizados exercem grande influência, visto que, o contato com espécies iônicas presentes na solução eletrolítica propicia a formação e alterações nas propriedades do óxido anódico formado.

No processo de Oxidação Eletrolítica à Plasma (PEO - do inglês Plasma Electrolytic Oxidation), também conhecido na literatura como Spark Anodization [11-12], Micro-Arc Anodization (MAO) [13-14-15], o óxido anódico é anodizado sob alto campo elétrico (10^7 V/cm²) [9-16], o que favorece o crescimento de um óxido compacto até uma espessura crítica na qual o fenômeno de ruptura dielétrica pode ser observado sobre a superfície. Esse fenômeno é caracterizado pela formação de microdescargas, intensa evolução de gases no eletrodo e altas temperaturas locais, consequência do alto campo elétrico e do fenômeno de ruptura em si, possibilitando a sinterização e cristalização do revestimento anódico *in-situ* [17-18-19]. A pureza do alumínio a ser anodizado, a composição do eletrólito e suas propriedades físico químicas (temperatura, pH, condutividade iônica), bem como a presença de espécies iônicas dissolvidas ou partículas e nanopartículas dispersas no eletrólito influenciam na formação dos revestimentos e suas propriedades finais [16].

A síntese de revestimentos de óxido de alumínio contendo Nióbio, além de proporcionar proteção contra à corrosão ao substrato, possibilita a aplicação em catalisadores heterogêneos [20]. As propriedades catalíticas estão diretamente relacionadas à estrutura molecular das espécies na superfície, o seu uso como promotores na fase ativa ou como suporte, aumentam a atividade catalítica e prolonga o seu uso como catalisador. Nos processos que envolvem fotocatalise heterogênea, têm sido realizado diversas pesquisas em propor alternativas ao TiO₂ com a utilização do pentóxido de nióbio (Nb₂O₅). Esse semiconductor apresenta valores de energia de *band gap* entre 3,1 a 4,0 eV [21], que aliados a valores adequados de potencial redox das bandas de valência e condução tornam estes materiais altamente promissores do ponto de vista tecnológico.

Nesse sentido, a justificativa desse trabalho está na busca de condições satisfatórias de síntese para obter esses revestimentos, visando os óxidos formados em novas aplicações tecnológicas, que agreguem valor ao nióbio e seus compostos. Neste trabalho foram sintetizados filmes anódicos Nb-Al₂O₃ sobre alumínio em regime de PEO. Os eletrólitos foram preparados utilizando oxaloniobato de amônio como fonte de Nb para se verificar como a presença desse elemento afeta as propriedades dos revestimentos preparados. Um planejamento fatorial 2² foi utilizado para estudar a influência das variáveis concentração do eletrólito e temperatura sobre as respostas eletroquímicas, morfológicas e composicionais. As propriedades eletrônicas e

microestruturais também foram investigadas e correlacionadas com os resultados obtidos.

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Nesta revisão são fornecidas informações pertinentes aos óxidos anódicos preparados à partir de metais-válvulas, assim como as propriedades do óxido de alumínio (Al_2O_3) e do pentóxido de nióbio (Nb_2O_5), os mecanismos eletroquímicos envolvidos no processo PEO sobre o alumínio, que é o foco principal deste trabalho. Também é apresentada uma breve discussão sobre os fenômenos envolvidos na superfície do substrato metálico durante o PEO, assim como as teorias difundidas na literatura sobre o mecanismo de ruptura dielétrica, alguns parâmetros de anodização utilizados durante o processo e como estes afetam a formação dos óxidos.

2.1. Formação de óxidos anódicos sobre metais-válvula e PEO

Ao decorrer das décadas desenvolveu-se muitas pesquisas sobre os óxidos anódicos [7-22-23-24-25], sendo propostas diversas possibilidades de aplicação tecnológica como o seu uso em dispositivos eletrônicos, no tratamento de superfícies anticorrosivas e mais resistentes, membranas e *templates*, materiais para catálise e até mesmo para fins decorativo de metais. Atualmente, os filmes anódicos estão ganhando cada vez mais atenção para o desenvolvimento de revestimentos multifuncionais quando preparados sobre metais e ligas leves [2-7-8-26-27-28]. Os filmes anódicos formados por alumina (Al_2O_3) sobre o alumínio, fornecem características dielétricas interessantes: como elevado ponto de fusão, baixa condutividade térmica, alta resistência ao desgaste mecânico e alta durabilidade na presença de meios corrosivos [17].

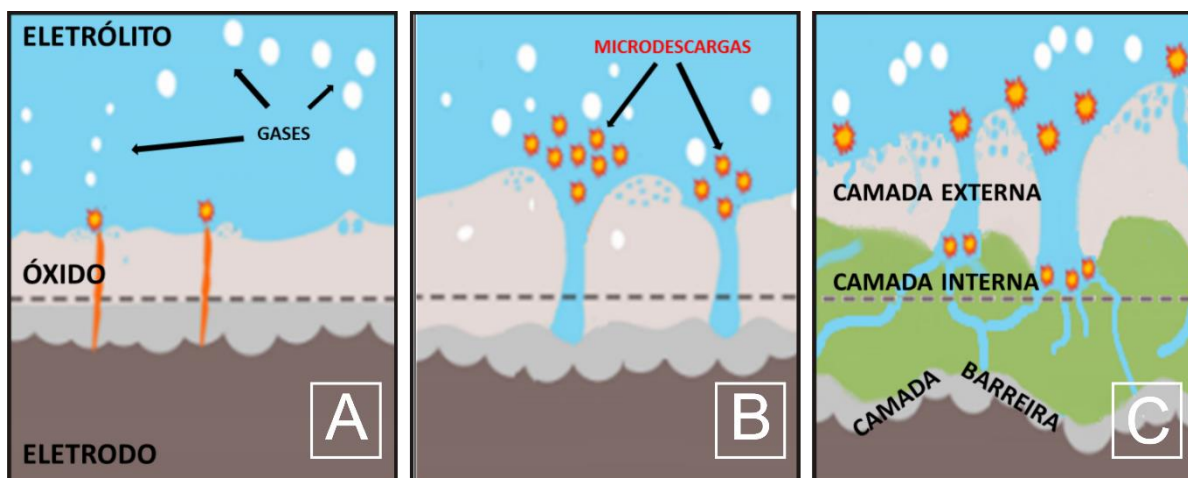
O Alumínio faz parte de um grupo conhecido como metais-válvulas [1-2-3], assim como os metais Nb, Zr, Ti, Ta, Hf, Bi, Sb e W. Esses metais quando expostos ao oxigênio da atmosfera, apresentam uma camada fina e aderente de óxido em sua superfície [29]. No entanto, quando polarizados anodicamente, oxidam formando óxidos espessos com características interessantes do ponto de vista tecnológico [1]. O Alumínio e Nióbio estão entre os metais-válvula capazes de produzir óxidos estáveis e inertes quando anodizados em meio aquoso [30]. A preparação dos óxidos

pode ocorrer por meio de diversas tecnologias, entre as mais utilizadas destacam-se as rotas químicas, eletroquímicas e físico-químicas [13]

Na oxidação anódica ou anodização ocorre o crescimento de um revestimento cerâmico sobre a superfície metálica, devido a reações químicas e fenômenos eletroquímicos na superfície do material. A Oxidação Eletrolítica à Plasma (PEO) é um método eletroquímico de alto desempenho e melhora significativamente a resistência à corrosão do material [9-31], refere-se a um método de anodização em alto campo elétrico [3-8-9-16], as microdescargas formadas na superfície do material durante o tratamento tem uma forte relação com as propriedades finais do óxido. As espessuras das camadas produzidas por estes métodos são mais eficientes que a produzida naturalmente.

A formação dos revestimentos pelo processo de PEO, é muito abordado na literatura [1-8-9-28-32-33-34], visto a ampla gama de aplicações dos óxidos anódicos formados e o relativo baixo custo envolvido na síntese dos óxidos com características funcionais e funções tribológicas otimizadas. A composição do metal a ser anodizado, o regime de anodização (tensão ou corrente constante ou pulsada) e as propriedades físico química da solução eletrolítica inserida no reator durante a anodização (composição, temperatura, pH e condutividade iônica) [28] podem modificar a estrutura do óxido. Um modelo simples composto de camadas de materiais, separados por interfaces metal/óxido (interna) e óxido/eletrolito (externa) [3-6-35], são observados na Figura 1, onde, conforme ocorre o espessamento do óxido, observa-se a formação do revestimento sobre o metal, assim como a estrutura final do óxido, a formação dos poros e suas respectivas camadas (barreira-interna-externa).

Figura 1 – Modelo esquemático do revestimento de PEO em diferentes regiões: (A) Espessamento do óxido e eletrólise da água ; (B) Microdescargas mais intensas e formação de poros e (C) Estrutura final do óxido com três camadas.



Fonte: Adaptado de Liu e colaboradores [35]

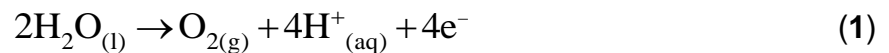
A camada de óxido formada inicialmente no processo de PEO é chamada de camada barreira e o seu espessamento ocorre pela oxidação subsequente do substrato metálico até que se atinja uma espessura limite, quando ocorre a ruptura dielétrica. As microdescargas e evolução intensa de gases são observadas na superfície na região de ruptura, conforme ilustra a Figura 1-A.

Conforme o tempo de anodização aumenta, as microdescargas se tornam mais intensas e duradouras, provocando um mecanismo de dissolução do alumínio mais intenso. A formação de poros são presentes nessa etapa, conforme ilustra a Figura 1-B. Após longo tempo em regime de PEO, a estrutura do óxido pode ser distinguido em três camadas adjacentes ao substrato [36].

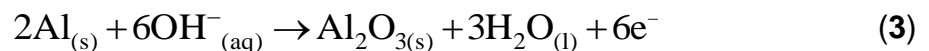
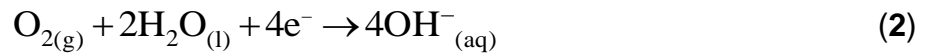
A primeira camada pouco espessa e compacta, é chamada de camada barreira. A segunda camada interna com espessura variável e porosidade relativamente baixa, constitui normalmente cerca de 70-80% do total da espessura do revestimento e fornece as principais funcionalidades termomecânicas e tribológicas do revestimento [3-35-36]. A terceira camada mais externa é porosa, localizada na superfície do óxido, contendo poros e fissuras que podem ser notadas na superfície, conforme mostra a Figura 1-C. Esse mecanismo de formação já foi observado por pesquisadores. De acordo com Liu e colaboradores [35], no estudo das estruturas tridimensionais dos óxidos anódicos sobre ligas de alumínio 1060, à medida que os revestimentos ficavam mais espessos, observou-se que a estrutura do óxido, era

formada por três camadas, a camada barreira, camada interna com poros fechados e uma camada externa com superfície rugosa.

As reações eletroquímicas envolvidas durante a anodização do Al podem ser representadas pelas etapas correspondentes. Primeiro ocorre a oxidação do alumínio com a formação de íons Al^{3+} , na interface metal/óxido, que são direcionados para a solução eletrolítica por conta do alto campo elétrico; simultaneamente, ocorre a eletrólise da água, de acordo com a equação (1) [16].



O mecanismo de transferência dos íons de oxigênio na interface metal/óxido no ânodo, é dada pela equação 2 [16]. Muitos pesquisadores [16-17-25-28-37-38-39] concordam que o crescimento de óxidos envolve a migração interna de grupos OH^- proveniente do eletrólito e os íons Al^{3+} liberados do alumínio, conforme a equação 3 [40].



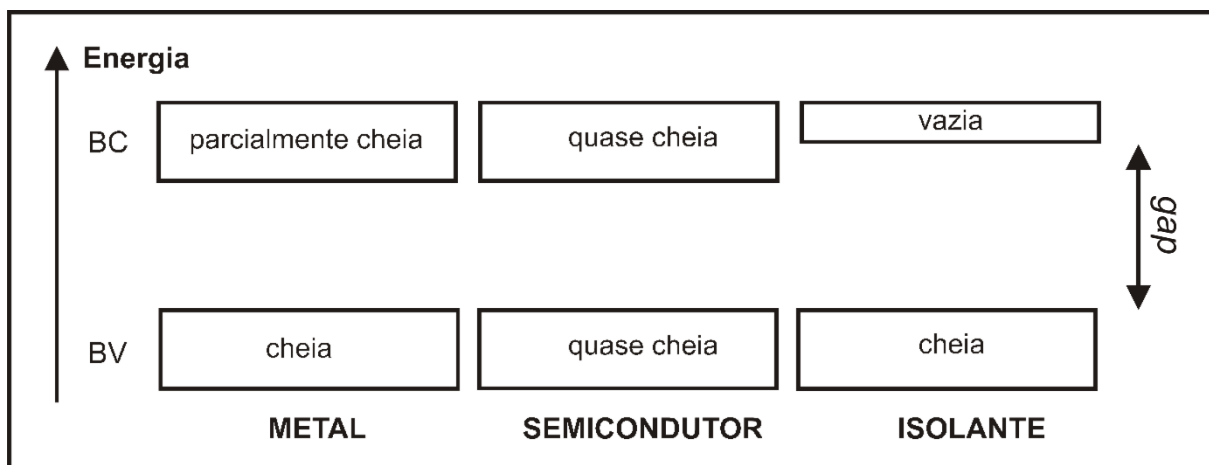
Nas considerações acima, a interface metal/óxido é considerado um limite bem definido entre o óxido e o eletrólito. Na realidade, porém, a parte externa do óxido provavelmente será hidratada e penetrada pelo eletrólito. A relação metal/óxido é verificada na superfície externa até uma profundidade suficiente de modo que algum óxido seja deixado sem qualquer campo elétrico imposto através dele [16]. Isso é evidenciado tanto para camadas de óxido poroso espesso, como também pode ocorrer com camadas mais compactas.

2.2. Propriedades do óxido de alumínio (Al_2O_3) e pentóxido de nióbio (Nb_2O_5)

O óxido de alumínio (Al_2O_3) está entre um dos óxidos termodinamicamente mais estáveis encontrados na atualidade, além de ser classificado como um material isolante, cerâmico e resistente à corrosão. Apresenta um valor de *band gap* estimado em torno de $\sim 7,0$ à $7,6$ eV em temperatura ambiente ^[41]. Porém ao ser exposto em condições de altas temperaturas e pressão parcial de oxigênio, pode apresentar o fenômeno de semicondução ^[42], no qual certo número de elétrons alocados na banda valência (BV) recebem energia necessária e saltam para a banda de condução de maior energia (BC) que encontrava-se vazia, conforme a Figura 2.

O salto energético dos elétrons provoca a formação de vacâncias carregadas positivamente na banda de valência (BV), que contribuem na condução sob aplicação de um campo elétrico, formando os pares “elétrons/vacâncias”. Dessa forma os pares formados mesmo que em pequenas quantidades contribuem de forma significativa para a condutividade elétrica do material.

Figura 2 – Modelo representativo de bandas de energia e *band gap* para os metais, semicondutores e isolantes.



Fonte: Adaptado de Kawasaki ^[42]

Na figura 2, observa-se que a condutividade dos semicondutores não é mais alta daquela dos metais, que apresentam uma banda de valência cheia e banda condução parcialmente cheia. Dentre os óxidos de nióbio reportados na literatura, o pentóxido de nióbio (Nb_2O_5) é um semicondutor tipo n, que apresenta um valor de

bandgap em torno de 3,1 a 4,0 eV ^[21], os elétrons dos átomos maiores e mais pesados, apresentam em geral, maior liberdade de movimento e estão menos fortemente ligados aos respectivos núcleos, tendo por isso tendência a ter menores *band gap* e maiores mobilidades dos elétrons, aliados a valores adequados de potencial redox das bandas de valência (BV) e banda de condução (BC) tornam estes materiais altamente promissores do ponto de vista tecnológico.

Diversos estudos sobre as estruturas polimórficas do óxido de alumínio ^[6-7-18-41] e pentóxido de nióbio ^[21-22-43] foram realizados e vários resultados diferentes foram obtidos, os polimorfos do óxido de alumínio são amplamente abordados na literatura, quais destaca-se as aluminas de transição $\eta-\delta-\theta-\chi-\gamma-\alpha$. Do ponto de vista tecnológico, as estruturas amorfas e cristalinas, como γ -Al₂O₃ e α -Al₂O₃ são as de maior interesse. De acordo com Parkhutić ^[18], a cristalinidade do óxido é observada para óxidos espessos e para aqueles que possuem estrutura composta. Além dos filmes de alumina amorfa formados na maioria em eletrólitos ácidos (exceto aqueles formados em ácido crômico e exibindo vestígios de γ -Al₂O₃), os óxidos de alumínio crescidos em soluções alcalinas exibem alta cristalinidade.

Nos estudos envolvendo as estruturas polimórficas do Nb₂O₅, Brauer ^[44] encontrou três fases cristalinas que ocorrem em diferentes temperaturas: fase T (até 900°C), a fase M (900 a 1100°C) e fase H (acima de 1100°C). Em seguida, Frevel e Rinn ^[45] encontraram uma nova fase denominada TT, formada em temperaturas inferiores à fase T descoberta por Brauer. As duas fases cristalinas T e TT, são formadas em baixas temperaturas e possuem estruturas semelhantes observadas em padrões de difração de raios-x similares, em que a maioria das reflexões existentes na fase T (ortorrômbica), ocorrem também na fase TT (pseudohexagonal) ^[21-45-46]. O grau de polimorfismo está relacionado as variáveis de preparação, como a natureza dos precursores, o tempo e a temperatura de tratamento ^[47]. Waring e colaboradores ^[48] propuseram outra fase similar a fase T, demonstrando que esta fase forma-se tanto em baixas temperaturas e altas pressões, como a altas temperaturas e altas pressões. Portanto, pode ser verificado que apesar das diversas nomenclaturas adotadas para as fases do Nb₂O₅, muitas destas são correspondentes.

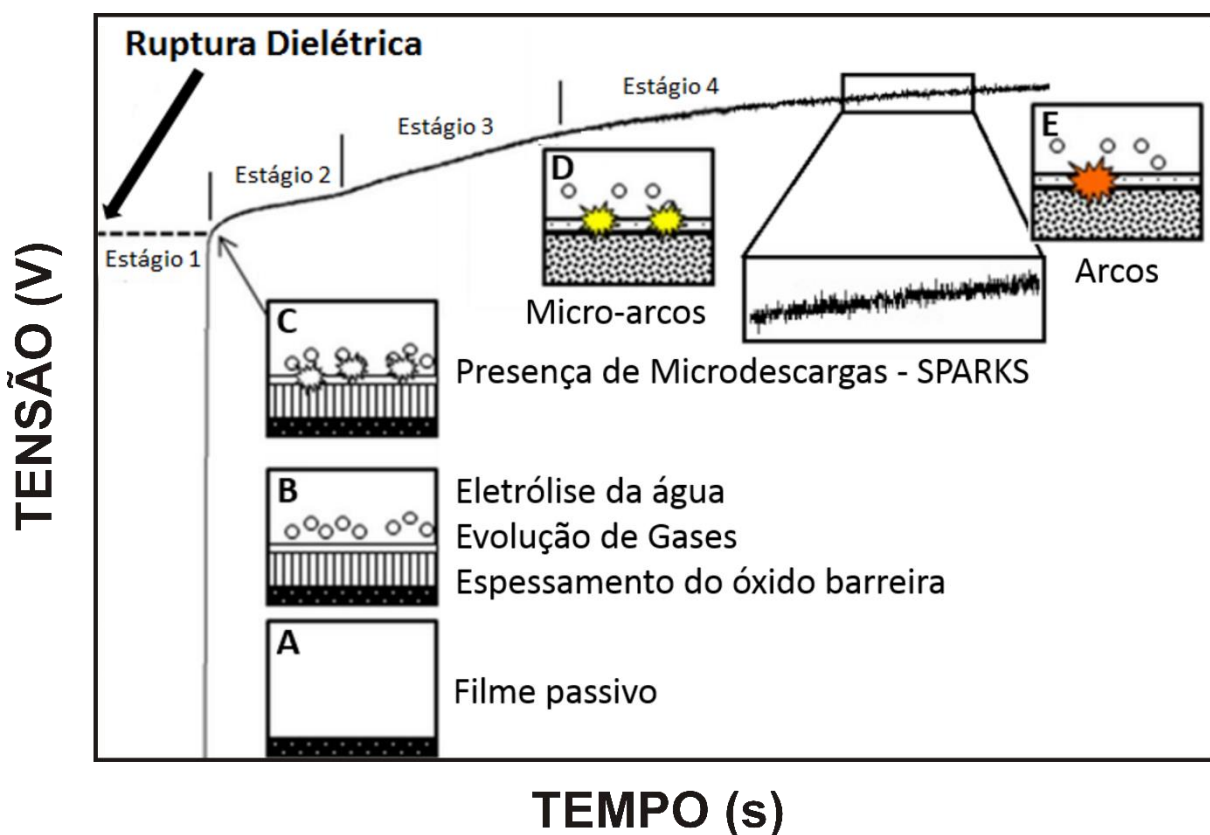
O interesse nas propriedades químicas e físicas desse material, possibilita a aplicação como catalisadores heterogêneos [49-50], sensores de gases, células fotovoltaicas [51-52] e em componentes eletrocromáticos [46]. Sendo muito utilizado em catálise heterogênea como promotor, dopante e suporte, devido a sua alta acidez e alta área superficial [53]. Além disso, o Nb₂O₅ apresenta uma grande absorção de energia na região do ultravioleta, e pode ser utilizado na proteção de materiais sensíveis a esta radiação, essas características o conferem como um forte candidato em aplicações em fotocatalise [54-55-56] .

Como o Brasil é o maior produtor mundial de nióbio, é importante que estudos sejam direcionados no sentido da geração de aplicações tecnológicas que agreguem valor ao nióbio e seus compostos. O complexo oxaloniobato de amônio formulado pela Companhia Brasileira de Metalurgia e Mineração (CBMM) é um sólido branco e higroscópico, de acordo com a FISPQ do material, apresenta estrutura cristalina monoclinica e contém em torno de 5 a 30% em peso. Alguns estudos abordam a utilização do complexo como eletrólito durante a anodização [57-58], o que possibilitou a incorporação de espécies iônicas complexadas aos revestimentos formados.

2.3. Mecanismos eletroquímicos envolvidos no processo de PEO

Os mecanismos eletroquímicos sobre filmes anódicos preparados em regime de PEO foram investigadas por Yerokhin [9], Ikonopisov [59] e Parkhutik [16], onde seus trabalhos expõem propostas sobre os mecanismos de crescimento dos óxidos anódicos e a modificação das morfologias pela formação dos poros e fissuras, bem como as condições experimentais que podem influenciar na cinética de formação do óxido envolvida durante a anodização. Na Figura 3, é fornecida uma curva Tensão (V) em função do Tempo (s), às informações nos diferentes estágios e fenômenos são observados na superfície do metal.

Figura 3 – Esquema dos diferentes estágios e fenômenos envolvidos durante a formação dos filmes anódicos por PEO.



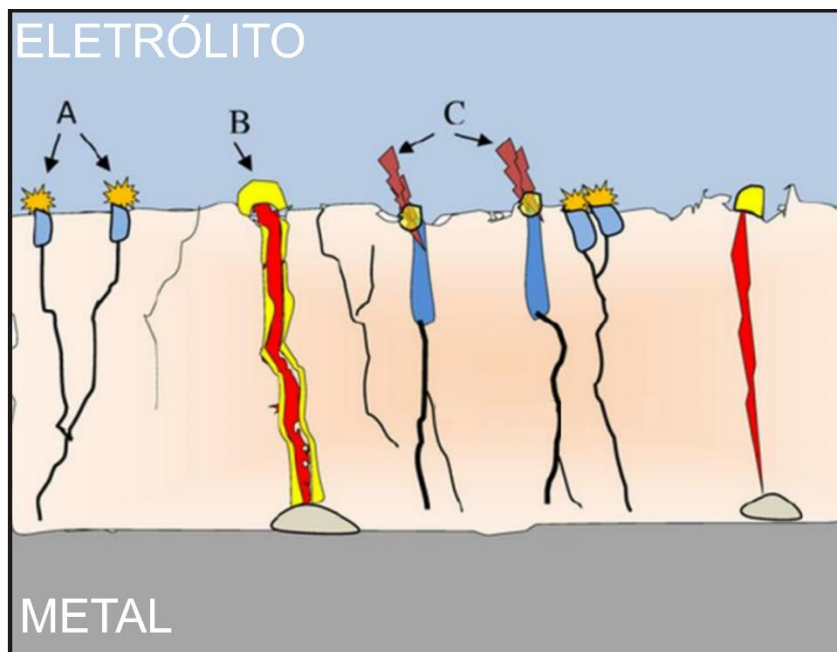
Fonte: Adaptado de Dehnavi [36]

No estágio 1, o crescimento de óxido barreira ocorre de forma linear e a corrente iônica é predominantemente nesta etapa, sendo responsável por esse comportamento em relação a tensão [7-16]. As reações eletroquímicas envolvidas neste estágio são descritas nas equações 1, 2 e 3.

O revestimento cerâmico ao adquirir uma espessura crítica, atinge a ruptura dielétrica e a energia é dissipada na forma de calor e microdescargas localizadas sobre a superfície do metal. O início do fenômeno de ruptura dielétrica pode ser verificado na curva através da mudança da inflexão da curva, representado no final do estágio 1 e início do estágio 2, indicado pela seta na Figura 3. A corrente eletrônica tem grande influência após a ruptura do óxido e as abruptas mudanças no comportamento da tensão são evidenciadas, estando associadas aos mecanismos localizados de dissolução e reconstrução do óxido acontecendo simultaneamente, conforme o estágio 2.

Nos estágios 3 e 4, ocorre a mudança do comportamento e intensidade das microdescargas do tipo sparks para micro-arcos mais intensos e duradouros, até mesmo arcos que são mais destrutivos para o revestimento. As microdescargas observadas sobre a superfície das amostras podem ser classificadas de acordo com a intensidade e o tempo de anodização, conforme a Figura 4.

Figura 4 – Características das microdescargas durante o processo PEO no óxido: (A) Sparks ou Centelhas, (B) Arcos e (C) Micro-Arcos.



Fonte: Adaptado de Yerokhin e colaboradores [9]

As microdescargas desempenham um papel fundamental no processo de oxidação eletrolítica à plasma (PEO). De acordo com Yerokhin [9] e Dehnavi [36], estima-se se que a temperatura das microdescargas estão entre a faixa de 4000-10000 K. Sendo resultado da ruptura dielétrica através de pontos frágeis no revestimento, influenciando a transformação de fase, cristalização, recozimento e sinterização do revestimento[36].

Revestimentos mais espessos necessitam de uma energia maior envolvida, para que a corrente consiga atravessar todo revestimento, e conseqüentemente, o alto campo elétrico localizado é responsável pela criação dos canais de descarga [15-36]. [15-36]. O aumento da temperatura local é decorrente do efeito Joule e das microdescargas na superfície do óxido, onde as espécies iônicas presentes no

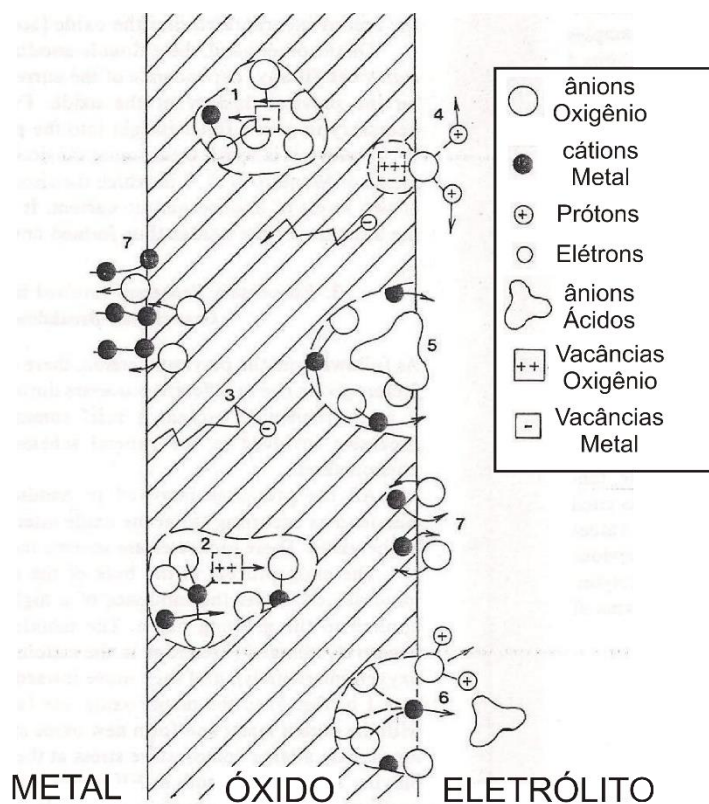
eletrólito podem ser incorporadas no interior da estrutura do óxido, sendo os filmes anódicos formados pelos óxidos do substrato e óxidos mais complexos contendo espécies adicionadas ao eletrólito [2-9-16]. A adição de íons ao eletrólito é um procedimento vantajoso e de baixo custo, pois permite a incorporação de íons diferentes na microestrutura do óxido, além de modificar suas propriedades morfológicas e ópticas [60-61].

Outra característica marcante durante o processo por PEO é a formação de fases cristalinas [17-18-19] na microestrutura do óxido. Os mecanismos associados a fusão, solidificação, sinterização e cristalização ocorrem em regiões relativamente fracas da superfície do revestimento, possibilitando a obtenção de um material de caráter poroso e cristalino, apresentando baixo grau de ordenamento na geometria e dependendo fortemente das condições empregadas na síntese eletroquímica. A vantagem desse processo em relação ao tratamento térmico em materiais cerâmicos é que isso é possível em temperaturas relativamente baixas (10°C a 30°C) em comparação ao processo térmico cerâmico. Assim, ligas com baixo ponto de fusão podem ser tratadas e revestidas pelo processo de PEO sem que haja comprometimento do substrato metálico [6].

2.4. Modelos Teóricos para o Fenômeno de Ruptura Dielétrica

Há diversos modelos teóricos [9-16-25-33-59-62] utilizados para tentar explicar o fenômeno de ruptura dielétrica na superfície do eletrodo, porém não há um modelo unificado que consiga expor todos mecanismos envolvidos e reações complexas envolvidas no crescimento dos revestimentos nesse processo. Dessa forma, muitos pesquisadores [4-9-16-25-33-62-63], ressaltam que a ruptura dielétrica é um fenômeno complexo, que agrega uma série de processos elementares no crescimento do óxido. A figura 5 ilustra esquematicamente alguns processos que podem ocorrer dentro do filme de óxido: como a migração de defeitos iônicos; a incorporação de espécies iônicas do eletrólito; o transporte eletrônico e a dissolução do filme [16].

Figura 5 - Processos elementares ocorrendo no sistema metal/óxido/eletrolito durante a anodização.



Fonte: Adaptado de Parkhucik e colaboradores [16] [9]

O mecanismo sugerido com Partikutik [16], demonstra que há uma variedade de fatores externos que originam diferentes processos durante o crescimento do óxido. O principal processo ocorrendo no interior do filme de óxido é a migração de defeitos iônicos sobre a influência do alto campo elétrico. As espécies carregadas negativamente, como vacâncias do metal e principalmente oxigênio intersticiais se movem em direção ao metal formando o óxido na interface metal/óxido (processo 1 na figura 5). Já as espécies carregadas positivamente, como vacâncias de oxigênio podem migrar na direção da interface óxido/eletrolito e como resultado deste movimento intersticial do metal, óxido pode crescer também nesta interface (processo 2). No entanto, na medida em que a espessura do filme aumenta o transporte eletrônico desempenha um papel importante, sendo considerado a principal causa da ruptura dielétrica nos óxidos anódicos (processo 3) [16-59-62]. Além disso, o transporte iônico e eletrônico ocorre durante o crescimento do óxido, há outros processos

ocorrendo simultaneamente, como a incorporação de íons oxigênio decorrentes da reação da eletrólise da água (processo 4) e impurezas aniônicas presentes na solução eletrolítica dentro do óxido (processos 5). A dissolução do óxido por íons agressivos, como fluoretos, cloretos e nitratos (processo 6) [16-62]. O crescimento do óxido ocorre nos limites interno e externo (processo 7).

O modelo de avalanche de elétrons, proposto por Ikonopisov [59], é um dos modelos mais abordados na literatura para explicar o fenômeno de ruptura dielétrica, considera que a corrente eletrônica está associada a ionização por impacto dos elétrons, provenientes da oxidação da água, que são acelerados devido ao alto campo elétrico. Como a energia dos elétrons é muito alta, ao se chocarem com átomos ou moléculas presentes na estrutura do óxido, promovem à ionização instantânea dos elementos, assim ligações químicas são rompidas e mais elétrons/buracos positivos são ejetados, promovendo o efeito em cascata que provoca uma “avalanche de elétrons”.

No entanto, esse modelo não leva em consideração o estresse mecânico durante o crescimento do óxido, muito menos o efeito da incorporação de ânions provenientes de espécies do eletrólito durante o processo [11-62]. Uma versão estendida do modelo foi retificada por Albella [25], demonstrando que o efeito da avalanche de elétrons é intensificado devido a incorporação das espécies aniônicas presentes no eletrólito.

O modelo de estresse mecânico, proposto por Di Quarto e colaboradores [59-64], refere-se a ruptura mecânica do óxido ao atingir uma espessura crítica. O estresse interno seria provocado pela incorporação de íons presentes no eletrólito, ocasiona o acúmulo da tensão na microestrutura, o que levaria a exceder a resistência mecânica e o rompimento seria iminente [23-64]. De acordo com Sikora [11], a ruptura mecânica pode ser visualizada por meio do aparecimento de um ombro na curva de anodização e vir a ocorrer antes do fenômeno de ruptura dielétrica do material.

Com base nos modelos apresentados, um modelo unificado ainda não foi estabelecido na literatura, que consiga expor todas as características presentes no processo de PEO. Dessa forma, a compreensão dos mecanismos de crescimento e fenômenos envolvidos nas interfaces metal/óxido/eletrólito durante o processo de PEO, pode ajudar entender algumas das propriedades (eletrônicas, eletroquímicas, morfológicas, composicionais e microestruturais) dos óxidos anódicos obtidos.

2.5. Influência dos parâmetros do Processo PEO

Os principais fatores que podem influenciar a ruptura dielétrica e as propriedades finais do óxido são o regime de anodização e densidade de corrente utilizado no reator, e as condições pertinentes à natureza do meio, como a composição química, propriedades físico-químicas e temperatura no eletrólito.

2.5.1. Regimes de anodização e densidade de corrente

Existem três regimes de anodização que podem ser empregados: potencioestático, galvanostático e pulsado [7]. Os filmes anódicos produzidos por estes três métodos apresentam características distintas. No regime potencioestático mantém-se constante a tensão aplicada (V). Neste regime, observa-se no início do processo um aumento da corrente elétrica devido à oxidação do metal e ao decorrer do espessamento do óxido, a corrente tende a diminuir até atingir um valor constante [7-40-65]. No regime galvanostático mantém-se constante a corrente elétrica aplicada (mA). Neste regime, o comportamento durante a formação do óxido é significativamente diferente, visto que, é possível monitorar o crescimento do óxido e os diferentes processos que ocorrem durante a anodização [12-16-58]. No modo pulsado, além dos parâmetros utilizados na anodização, é utilizado um valor máximo e um valor mínimo – relacionado a tensão (V) ou corrente (mA) - que variam durante a aplicação de cada pulso, por meio de um ciclo de trabalho.

A densidade de corrente é um fator importante no processo de ruptura de filmes anódicos, variando-se o seu valor, a relação entre as componentes das correntes catiônica e aniônica são mudadas, e conseqüentemente, o campo elétrico também é alterado, assim como os demais mecanismos envolvidos na anodização provavelmente serão afetados. Belo [66] demonstrou que ao alterar os valores de densidade de corrente em seus estudos, provocou mudanças não somente durante o crescimento do óxido barreira, assim como durante a ruptura dielétrica do material.

2.5.2. Composição Química e propriedades físico-químicas do eletrólito

O emprego de um eletrólito adequado promove a passivação do metal e o espessamento do óxido até o fenômeno de ruptura dielétrica [7]. Os óxidos anódicos formados por PEO apresentam diferentes morfologias de acordo com o metal e a propriedade desejada, diferentes eletrólitos, tanto ácido, neutros e básicos podem ser utilizados.

Os óxidos compactos e não porosos podem ser crescidos em soluções neutras, como boratos, citratos, tartaratos, fosfatos, etc. No entanto, os óxidos porosos, podem ser crescidos com a utilização de eletrólitos ácidos, como ácido sulfúrico, oxálico ou fosfórico, provocando a dissolução assistida pelo alto campo elétrico durante sua formação e, em condições específicas, pode provocar a formação dos nanoporos auto-organizados, com espessura de até centenas de microns [16]. Em pHs alcalinos, por outro lado, a dissolução do óxido não é facilitada, havendo espessamento até a ruptura dielétrica do material [1-7].

Dependendo do tipo ânion presente e da concentração do eletrólito, os processos de incorporação aniônica e dissolução do óxido são afetados [62]. Dessa forma, a escolha do eletrólito apropriado tem efeito significativo no crescimento do óxido, visto que, o eletrólito funciona como uma fonte de oxigênio na formação do revestimento e uma reserva de espécies aniônicas que podem ser incorporadas durante a ruptura dielétrica do material [16-62].

Além disso, as soluções eletrolíticas utilizadas no processo de PEO não apresentam cromatos contendo metais pesados tóxicos, o que agrega segurança na escolha de tratamentos simples para descarte das soluções. A ampla variedade de concentrações, temperaturas e regimes de anodização, providenciam uma variação na cinética de anodização, na estrutura formada, na composição e microestrutura dos filmes anódicos.

2.4.3. Temperatura do eletrólito

O efeito da temperatura não tem influência direta no fenômeno de ruptura dielétrica, mas indiretamente pode afetar a resistividade do meio, influenciando os processos de transporte (difusão e migração) das espécies dissociadas no eletrólito e a dissolução do filme de óxido [62-67]. De acordo com Tafel [16-68], deve-se ter em mente que um aumento da temperatura influencia a corrente iônica no regime de anodização galvanostática, que o campo elétrico efetivo no óxido tende a ser diminuído.

O crescimento do óxido ocorre em toda porção do substrato metálico em contato com o eletrólito, durante a anodização ocorre a dissipação de energia térmica promovida pelas microdescargas e pelo efeito Joule, ocorrendo o aumento da temperatura local do metal. Dessa forma, deve-se esperar uma interferência complexa entre os vários processos elementares dependentes da temperatura envolvidos. Isso pode vir a afetar a resistividade do eletrólito próximo ou em contato com o ânodo, promovendo alterações na cinética de dissociação de espécies adicionadas ao eletrólito e sua condutividade. Assim, a morfologia da superfície do óxido anódico pode ser afetada pelo temperatura e volume de eletrólito observados no reservatório do reator eletrolítico [33-62-69].

De acordo com Kato et al. [70], a tensão de ruptura dielétrica é logaritmicamente dependente da concentração aniônica do eletrólito, sendo assim dependente da resistividade do eletrólito. Dessa forma, verifica-se que a resistividade do eletrólito diminui como resultado do aumento da temperatura.

3. OBJETIVOS

Estudar os óxidos anódicos de $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Al}$ obtidos por oxidação eletrolítica à plasma contendo nióbio, na busca de condições satisfatórias de síntese, visando os revestimentos em novas aplicações tecnológicas, que agreguem valor ao nióbio e seus compostos. Avaliar as condições experimentais aplicadas no processo de PEO galvanostático. Investigar a influência das variáveis experimentais (concentração e temperatura do eletrólito) utilizando o planejamento fatorial 2^2 , a fim de verificar os efeitos provocados nas respostas eletroquímicas, morfológicas e composicionais. Analisar as propriedades microestruturais e eletrônicas sua eventual correlação com as propriedades finais agregadas nos revestimentos.

4. MATERIAIS E MÉTODOS

4.1 Síntese e caracterização das amostras de alumínio

Para a síntese dos filmes anódicos foram preparadas as amostras a partir de uma placa de alumínio comercial com pureza de 98,7% e com dimensões - 1,3 cm x 0,5 cm x 0,2 cm. A composição da liga de alumínio foi determinada por meio da técnica de Fluorescência de raios-x e está disposta na Tabela 1.

Tabela 1 – Composição dos elementos presentes no substrato de alumínio comercial utilizado, obtido por fluorescência de raios-x.

Composição Química do material utilizado (%Massa)	
Al	98,7
Si	0,9
Fe	0,3
Zn / Ga / S / Cl	<0,1

Fonte: Elaborada pela autora

4.2 Pré-tratamento

Para garantir a uniformidade das amostras, um pré-tratamento para a remoção química do óxido presente na superfície das amostras foi realizado em solução de ácido fosfórico seguido pelo polimento mecânico das faces e posterior limpeza em água ultrapura

Esse pré-tratamento consistiu em mergulhar as amostras de Al em solução de H_3PO_4 0,05 mol L^{-1} (H_3PO_4 , Qhemis 98%), por um período de uma hora, com agitação e temperatura controlada em 70 °C. Logo após, as amostras foram lavadas em água ultrapura e secadas ao ar atmosférico.

Após o procedimento de remoção química, foi realizado o polimento mecânico das faces metálicas das amostras com lixas de granulometrias diferentes: #600 e #1200, nessa ordem. Ambas as faces do substrato foram polidas, nas direções horizontal e vertical durante 4 minutos aproximadamente, garantindo desta forma que irregularidades fossem removidas da superfície metálica. Em seguida, as

amostras foram limpas em água ultrapura (Osmose Reversa Gehaka 10LX), secadas ao ar atmosférico e reservadas para a posterior anodização.

4.3 Preparação das soluções eletrolíticas para anodização do Al

Os eletrólitos empregados foram preparados através da mistura de duas soluções: uma contendo o complexo oxaloniobato de amônio em solução ($\text{NH}_4\text{H}_2(\text{NbO}(\text{C}_2\text{O}_4)_3)\cdot 3\text{H}_2\text{O}$, cedido pela CBMM), e a outra contendo solução de hidróxido de amônio (NH_4OH , Synth 27%). O volume final do eletrólito inserido no reator de vidro (home-made) foi de 100 mL contendo o eletrólito nas seguintes concentrações:

- Eletrólitos com menor teor de Nb, denominado Nb01 e Nb03, consistiu de solução de $\text{NH}_4\text{H}_2(\text{NbO}(\text{C}_2\text{O}_4)_3)\cdot 3\text{H}_2\text{O}$ $0,025\text{mol L}^{-1}$ e NH_4OH $0,15\text{mol L}^{-1}$;
- Eletrólitos com maior teor de Nb, denominados Nb02 e Nb04, consistiu de solução de $\text{NH}_4\text{H}_2(\text{NbO}(\text{C}_2\text{O}_4)_3)\cdot 3\text{H}_2\text{O}$ $0,05\text{mol L}^{-1}$ e NH_4OH $0,15\text{mol L}^{-1}$.

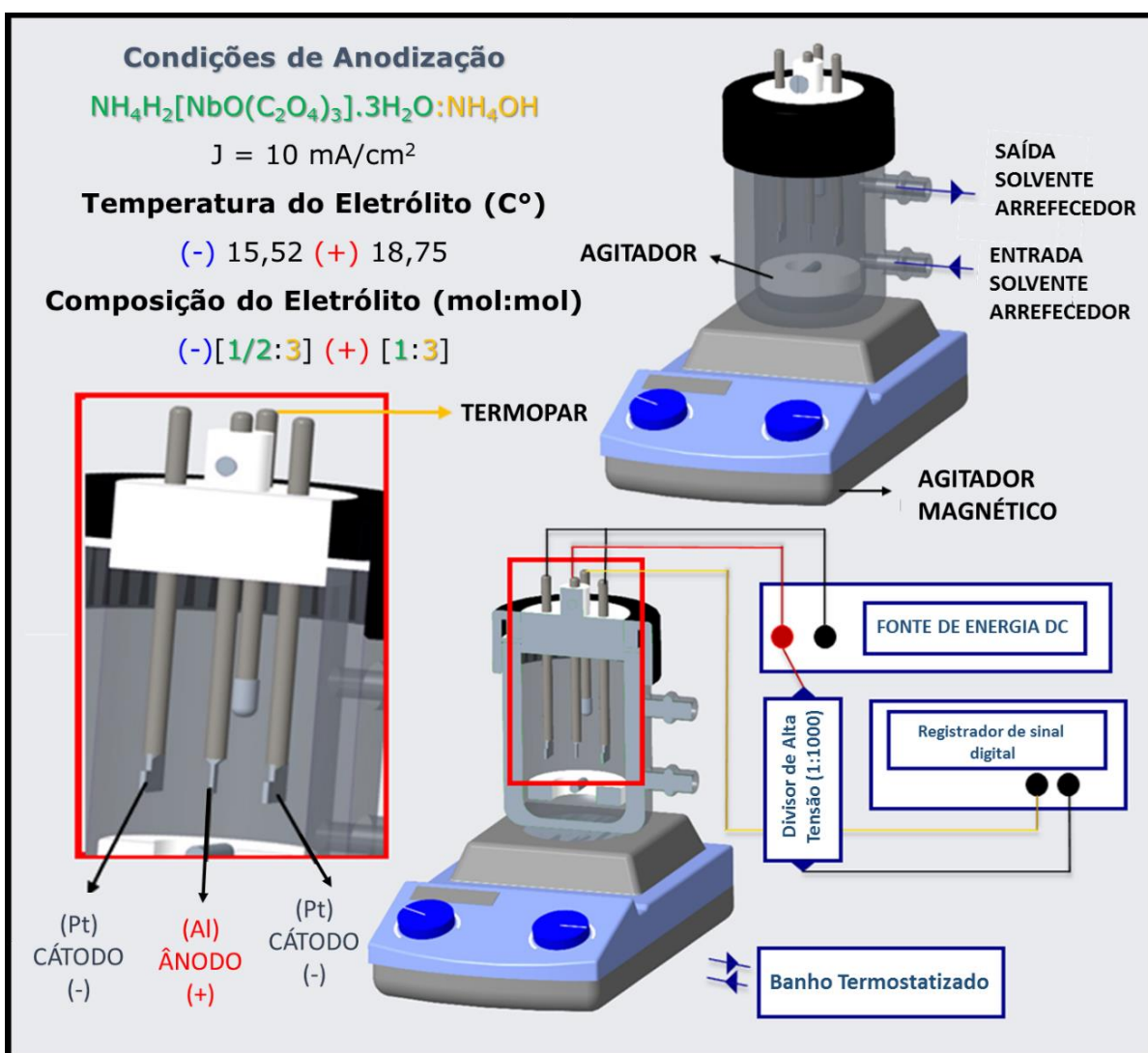
O oxaloniobato de amônio é um sal que quando dissolvido em água dissocia-se em cátions tridentados de oxalatos complexando o Nb e íons amônio. Constitui-se de um pó branco higroscópico, solúvel em água e que pode ser manuseado em condições atmosféricas normais. Por ser higroscópico, foi mantido em estoque dentro de um dessecador evacuado.

4.4 Metodologia para o tratamento do Al em regime de oxidação eletrolítica à plasma (PEO)

As amostras foram tratadas pelo processo de oxidação eletrolítica à plasma, utilizando-se um reator de vidro contendo camisa externa para circulação de líquido refrigerante permitindo o controle de temperatura do eletrólito, conforme a Figura 6. As anodizações foram realizadas utilizando-se uma fonte de tensão e corrente constantes (Keithley 2410 Source Meter 1100V e 21W). Os parâmetros mantidos constantes durante o processo de anodização foram a densidade de corrente de 10

mA/cm² e o tempo total de anodização que foi de 1h. Um divisor de tensão (1:1000) de alta tensão, um registrador de sinal digital conectado em paralelo ao sistema elétrico, junto com um termopar digital (e-corder 410 Edaq-Q) e o software E-Chart de aquisição, foram utilizados para registrar os cronopotenciogramas e as variações de temperatura do eletrólito durante a anodização.

Figura 6 – Condições de Anodização e esquema ilustrativo do reator de vidro, com detalhamento do eletrodo de trabalho (Ânodo-Alumínio) e contra-eletrodos (Cátodos-Platina) em paralelo.



Fonte: Elaborada pela autora

O eletrólito inserido dentro do reator é uma mistura formada em proporções específicas do complexo oxaloniobato de amônio e hidróxido de amônio. O regime

galvanostático foi utilizado, sendo a corrente aplicada ao sistema fixa e a resposta observada é em relação à variação de tensão durante a anodização. Dois canais foram mensurados pelo sistema externo de registro de sinal, sendo um a variação da tensão e outro a variação da temperatura no eletrólito durante a anodização.

A Tabela 2 apresenta as condições experimentais empregadas durante as anodizações. Os valores de pH e condutividade iônica no eletrólito foram mensurados com um pHmetro (Tecnal TEC-5) e um condutivímetro (Gehaka CG2000). Para efeito de escolha de variáveis de estudo, para a variável temperatura (T_M) considerou-se o valor médio de temperatura do eletrólito medido durante 2/3 do tempo da anodização dentro do regime de PEO, onde neste intervalo temos um valor de temperatura constante e que foi considerado no planejamento fatorial 2^2 adotado.

Tabela 2 – Condições experimentais utilizadas para o preparo dos filmes anódicos em regime galvanostático realizados em duplicata.

Amostras	Eletrólito	Proporção [mol : mol]	Concentração [molL ⁻¹ : molL ⁻¹]	T_M [°C]	pH [25°C]	σ (μS/cm ²) [25°C]	
Nb01.A	COMPLEXO:NH ₄ OH	[1/2 : 3]	0,025 : 0,15	11,5±0,5	9,86±0,04	10,06±0,06	
Nb01.B							
Nb02.A	COMPLEXO:NH ₄ OH	[1 : 3]	0,05 : 0,15		9,25±0,05	16,67±0,20	
Nb02.B							
Nb03.A	COMPLEXO:NH ₄ OH	[1/2 : 3]	0,025 : 0,15	18,7±0,8	9,86±0,04	10,06±0,06	
Nb03.B							
Nb04.A	COMPLEXO:NH ₄ OH	[1 : 3]	0,05 : 0,15		9,25±0,05	16,67±0,20	
Nb04.B							
BRANCO	C ₂ H ₂ O ₆ :NH ₄ OH	[1 : 3]	0,05 : 0,15		13,6±0,5	9,59±0,03	7,64±0,02

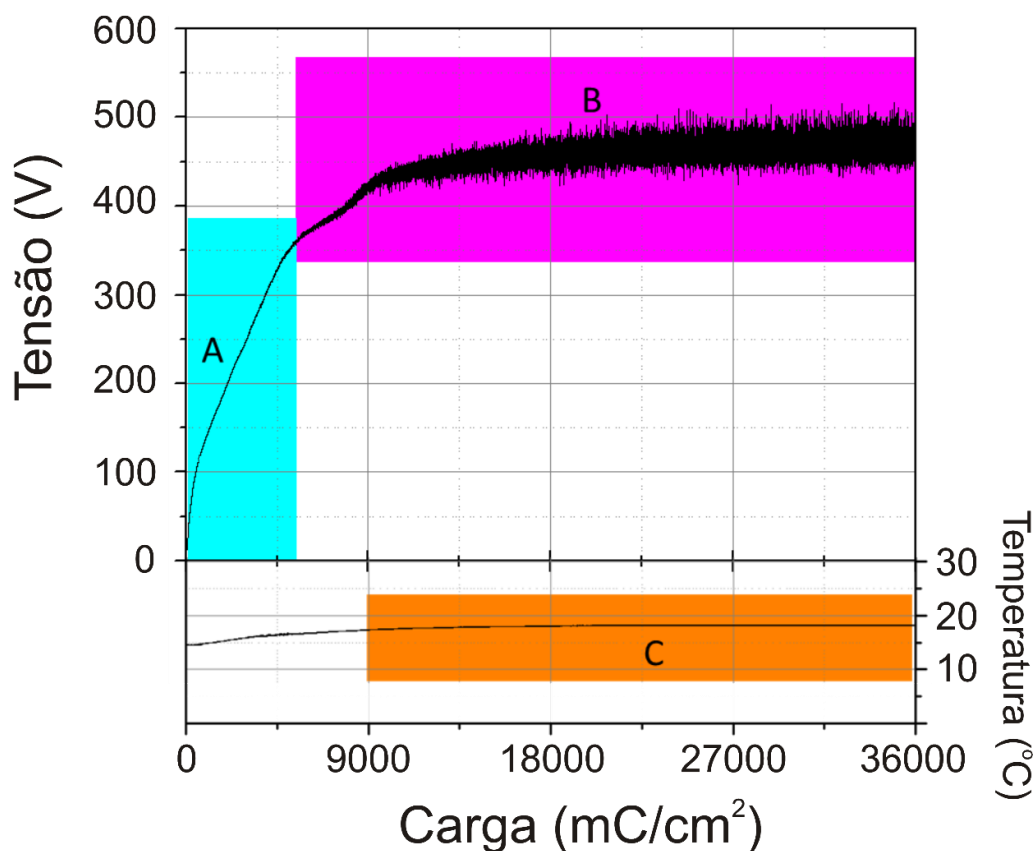
Fonte: Elaborada pela autora

4.5 Experimentos e Caracterizações

4.5.1 Comportamento eletroquímico através dos cronopotenciogramas registrados

O processo de anodização em condição de ruptura eletrolítica em alumínio pode ser visualizado através de um cronopotenciograma típico apresentado na Figura 7. Nesse gráfico observa-se a variação da tensão (V) e a variação da temperatura do eletrólito em função da carga (mC/cm^2) durante o processo de anodização. Por meio das regiões demarcadas, verifica-se o comportamento eletroquímico e regiões fundamentais nos mecanismos de crescimento e formação dos filmes anódicos.

Figura 7 – Exemplo-esquemático de cronopotenciograma e variação da temperatura do eletrólito em função da carga registrado durante a anodização galvanostática do Al em regime de PEO. As regiões demarcadas: A – Crescimento do óxido barreira (C_{OB}), B – Tensão Média de oscilação em regime de PEO (T_{MOS}) e C – Temperatura Média (T_M).



Fonte: Elaborada pela autora

A região A, logo no início da anodização refere-se ao crescimento do óxido barreira (C_{OB}), onde seu espessamento ocorre pelo transporte iônico de espécies presentes no eletrólito promovendo o aumento da resistência do revestimento dielétrico. Ao atingir uma espessura crítica, o comportamento da tensão se torna variável e pode apresentar os primeiros indícios (microdescargas menos intensas) do fenômeno de ruptura dielétrica sobre a superfície do eletrodo de interesse.

Na região B observa-se uma mudança no comportamento do sinal de tensão com uma inflexão da curva e o surgimento de oscilações de tensão de amplitude maior e variável em função do tempo de anodização, que pode estar relacionado com a formação de poros e presença de microdescargas sobre a superfície. Após a ruptura dielétrica, os mecanismos localizados de dissolução do alumínio e reconstrução do óxido são característicos do PEO, assim como a mudança no perfil da curva, que se torna evidente no cronopotenciograma. Por meio desta região, a Tensão Média de Oscilação (T_{MOS}) representa a resposta eletroquímica de interesse a ser investigada, que está associada ao valor médio das amplitudes máximas e mínimas da tensão durante o processo de PEO.

A região C refere-se a 2/3 da curva de variação da temperatura do eletrólito, o qual foi utilizado para determinar a Temperatura Média (T_M), onde o valor encontrado nesse intervalo é próximo de uma constante, sendo inserido no planejamento fatorial 2^2 , conforme a Tabela 2.

4.5.2 Análise morfológica e composicional - Frontal e corte-transversal (MEV) e Composição Química (EDS)

Para verificar as propriedades morfológicas e composicionais dos óxidos formados técnicas de imagens e análise foram utilizadas. As micrografias eletrônicas e os dados da análise composicionais por meio de EDS foram obtidas através dos seguintes equipamentos, respectivamente: Microscópio Eletrônico de Varredura (FEGMEV), localizado em Campinas no CNPEM-LNN nano e Microscópio Eletrônico de Varredura (MEV/EDS) da marca Hitachi, modelo TM3000, nas seguintes magnitudes 1.000x em uma tensão de 15 kV, localizados no FINEP 2 na UFSCar-Sorocaba.

As micrografias frontais foram tratadas com o uso software ImageJ®, a fim de melhorar a visualização e a contagem dos poros, assim como dimensionar a área individual e total dos poros distribuídos pela morfologia. As micrografias das seções transversais também foram tratadas a fim de estimar a espessura média ao longo do comprimento da camada de óxido. Por meio das micrografias e do tratamento das imagens pelo software, foram investigadas duas respostas morfológicas: Densidade de Poros e a Área Total dos Poros.

A Área Total dos Poros (A_{TP}) é dada, conforme a equação 4, pela somatória das áreas individuais dos poros (A_{IP}) sobre a morfologia fotografada.

$$A_{TP} = \sum A_{IP} \quad (4)$$

A Densidade de Poros (D_P) é dada, conforme a equação 5, onde D_P é o número de poros que pode ser encontrado por unidade de área, e n é o número de poros e S a área total da micrografia de alumínio anodizado.

$$D_P = \frac{n}{S} \quad (5)$$

4.5.3 Determinação dos valores de energia de *band gap* dos óxidos anódicos (Medidas de Reflectância Difusa e Modelo Tauc)

Para a determinação dos valores de energia de *band gap* dos óxidos formados e do substrato, foi utilizado o espectrofotômetro UV-VIS-NIR 3600 Plus 750 acoplado a uma esfera integradora 150 mm, do fabricante Shimadzu, localizado no laboratório FINEP 2 da UFSCar, campus Sorocaba. O espectro foi obtido com uso do software UV Probe, o comprimento de onda do espectrofotômetro variou de 200 a 700 nm. Antes de analisar as amostras foi realizado um baseline utilizando um padrão de sulfato de bário. A amostra por ser sólida e opaca, foi analisada utilizando o modo reflectância difusa do equipamento. Para superfícies rugosas é necessária uma normalização dos valores obtidos de refletância difusa de forma a tornar os valores do espectro

proporcionais a absorbância do revestimento. Para isso, os espectros foram convertidos utilizando a transformada de Kubelka-Munck (KM).

A teoria de Kubelka-Munck (KM) é uma abordagem da transferência de radiação de dois fluxos que foi adequada para descrever com precisão aceitável, propriedades de reflexão de dispersão de luz em materiais absorventes, iluminados com radiação difusa semi-isotrópica [71]. Na equação 6, a transformada de Kubelka-Munck, proporciona valores mais precisos para a representação do espectro de absorção da amostra, onde o espectro corrigido por $KM(R)$ também pode ser expresso por $\frac{K}{S}$, onde k é coeficiente de absorvidade e S o coeficiente de espalhamento.

$$KM(R) = \frac{\left(\frac{1-R}{100}\right)^2}{\frac{2 * R}{100}} = \frac{K}{S} \quad (6)$$

Por meio do modelo proposto por Tauc, Davis e Mott [72] é possível calcular os *band gaps* dos revestimentos, como descrito na equação 7. Os coeficientes de absorção α na equação 8 foram substituídos pelos valores de reflectância difusa corrigidos por (KM) , conforme a equação 8:

$$(\alpha h\nu)^{\frac{1}{n}} = A(h\nu - E_g) \quad (7)$$

$$(KM(R)h\nu)^{\frac{1}{n}} = A(h\nu - E_g) \quad (8)$$

onde h representa a constante de Planck (J.s), ν é a velocidade da luz (s^{-1}), E_g é a energia de gap (eV), A representa uma constante proporcionalidade, KM os valores de intensidade do espectro de reflectância difusa corrigida pelo modelo de Kubelka-Munck e n está relacionado ao tipo de transição eletrônica.

Os valores utilizados do expoente n para transições diretas permitidas são $n = \frac{1}{2}$ e para transições diretas proibidas $n = \frac{3}{2}$, transições indiretas permitidas $n = 2$ e transições indiretas proibidas $n=3$ [73]. Se o filme formado sobre o substrato ser amorfo ou apresentar uma *band gap* indireto, o valor mais usual é $n=1/2$. Dessa forma, optou-se por utilizar um valor de $n=1/2$, os gráficos foram plotados com os seguintes eixos $(KM(R)h\nu)^2$ por $(h\nu)$. Ao igualar os valores de $(KM(R)h\nu)^2$ da equação 8 à zero,

temos a seguinte relação que $h\nu = E_g$. A unidade adotada para $h\nu$ é elétron volts (eV) e a relação com o comprimento de onda λ (nm) se torna $h\nu = 1239/\lambda$. A extrapolação de uma reta perpendicular à curva, até a intersecção do eixo das abscissas, possibilita dimensionar os valores de energia de *band gap* dos revestimentos formados.

4.5.4 Análise microestrutural dos revestimentos por difração de raios-X (DRX)

As propriedades microestruturais e a identificação das fases cristalinas presentes nos revestimentos obtidos foram analisadas por difração de raios-X (DRX). Os difratogramas foram obtidos através de uma difratômetro Shimadzu XRD 6100, com uma radiação monocromática CuK α ($\lambda = 1.5406 \text{ \AA}$), com tensão de 40 KV e 30 mA (1200 Watts). A análise foi realizada operando o equipamento em modo *step scan* (passo = $0,02^\circ$ e tempo de exposição = 10 segundos/passos), com um theta fixo no porta-amostra de $0,25^\circ$ e intervalo de varredura $20^\circ < 2\theta < 80^\circ$.

Para determinar o tamanho médio de cristalitos dos óxidos formados, foi utilizada a equação de Debye-Scherrer (D), que relaciona o tamanho dos cristais com a largura à meia altura dos picos de difração, conforme a equação 9:

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

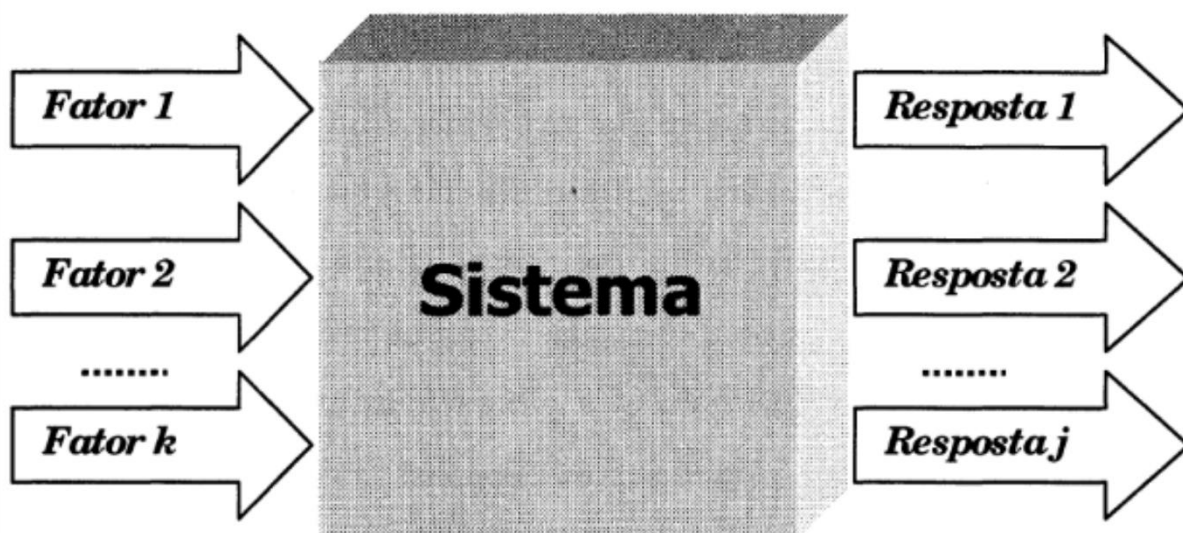
onde, os valores de β_m e β_s representam a largura em radianos dos picos de difração medidos à meia altura da amostra de interesse e do padrão de silício utilizado para calibrar o equipamento e o valor do comprimento de onda (λ) do tubo de raios-x, no caso de Cu ($1,542510 \text{ \AA}$)

4.6 Planejamento Fatorial 2²

Um dos problemas mais comuns, para quem faz muitos experimentos e obtém muitos resultados, é definir a influência de um ou mais fatores sobre uma determinada resposta. A técnica quimiométrica, conhecida como Planejamento Fatorial, é indicada para avaliar a influência dos fatores sobre uma resposta de interesse, além de possibilitar a relação do efeito da interação cruzada e reduzir o número de experimentos realizados [62-66-74].

A figura 8 demonstra uma figura esquemática da relação entre os fatores e respostas associados a um sistema. Os fatores (variáveis de entrada), são definidos como as variáveis a serem investigadas no sistema. A influência dessas variáveis provoca um ou mais efeitos sobre as respostas (variáveis de saída) do sistema, nas quais estamos interessados e que podem ser afetadas por mudanças provocadas nos fatores.

Figura 8 – Um sistema pode ser representado por uma função relacionando os fatores (variáveis de entrada) às respostas (variáveis de saída).



Fonte: Bruns [74]

Ao iniciar um planejamento fatorial, os experimentos devem ser realizados em todas as combinações possíveis das variáveis (k) e níveis (n), dessa forma que o número de experimentos é definido por n^k . Deve-se especificar os níveis em que cada

fator deve ser analisado, sendo pelo menos dois níveis, ou seja, um menor valor será representado por (-) e um maior valor representado (+). No Planejamento Fatorial 2², é necessário duas variáveis e dois níveis. A Tabela 3 ilustra as combinações dos experimentos e como são organizadas as matrizes do planejamento [74]. De acordo com Bruns [74], os experimentos devem ser realizados no mínimo em duplicata, dessa forma é possível estimar o erro experimental de uma resposta individual e o erro global do efeito. A extensão do erro global do efeito é importante para decidirmos se existem ou não efeitos significativos que possamos atribuir à ação das variáveis.

Tabela 3 – Modelo esquemático das matrizes do planejamento fatorial 2².

EXPERIMENTO		MÉDIA	Variável A	Variável B	Interação (A x B)
1.A	1.B	\bar{y}_1	$-\bar{y}_1$	$-\bar{y}_1$	$+\bar{y}_1$
2.A	2.B	\bar{y}_2	$+\bar{y}_2$	$-\bar{y}_2$	$-\bar{y}_2$
3.A	3.B	\bar{y}_3	$-\bar{y}_3$	$+\bar{y}_3$	$-\bar{y}_3$
4.A	4.B	\bar{y}_4	$+\bar{y}_4$	$+\bar{y}_4$	$+\bar{y}_4$
EFEITO			Efeito Principal	Efeito Principal	Efeito da Interação

Fonte: Adaptado de Bruns [74]

O cálculo do efeito principal de cada uma das variáveis é realizado por meio da somatória da média dos positivos e negativos de cada experimento, realizado em duplicata e dividido por dois, descrito na equação 10. É válido somente para casos que aplique o planejamento fatorial 2², conforme o tamanho do planejamento a ser utilizado, essa expressão pode ser modificada.

$$\text{Efeito Principal} = \frac{\sum (\bar{y}_+ + \bar{y}_-)}{2} \quad (10)$$

Estas considerações servem para lembrar que os planejamentos de dois níveis constituem uma etapa inicial na investigação das respostas sobre um sistema de

interesse. Para conhecer melhor o comportamento das mesmas, é necessário realizar experimentos num número maior de variáveis ^[74]. Dessa forma, com base na Tabela 3 e no cálculo do Efeito Principal, na equação 6, é possível calcular os efeitos das variáveis A e B, bem como calcular o Efeito da interação entre duas variáveis (A x B), conforme as equações 11, 12 e 13.

$$\text{Efeito Principal (A)} = \frac{(\bar{y}_2 + \bar{y}_4) - (\bar{y}_1 + \bar{y}_3)}{2} \quad (11)$$

$$\text{Efeito Principal (B)} = \frac{(\bar{y}_3 + \bar{y}_4) - (\bar{y}_1 + \bar{y}_2)}{2} \quad (12)$$

$$\text{Efeito da interação (AxB)} = \frac{(\bar{y}_1 + \bar{y}_4) - (\bar{y}_2 + \bar{y}_3)}{2} \quad (13)$$

Para investigar a influência das variáveis experimentais nas propriedades eletroquímicas, morfológicas e composicionais, foi utilizado um planejamento fatorial 2^2 para tratar e otimizar os dados obtidos (com 2 variáveis em 2 níveis), com 4 experimentos diferentes ($2^2 = 4$ experimentos, em duplicata = 8 experimentos). Todos os experimentos foram feitos em duplicata, com uso de uma distribuição t de Student com 4 graus de liberdade para cada resposta a ser investigada, com um intervalo de confiança de 95% para estimar o erro global do efeito. Os efeitos principais foram calculados através do cálculo de matrizes com as variáveis e seus respectivos níveis investigados, conforme a Tabela 4.

Tabela 4 – Variáveis experimentais e suas respostas a serem analisadas à esquerda e matriz do Planejamento fatorial 2² utilizada à direita.

VARIÁVEIS		NÍVEIS		EXP	C	T
		(-)	(+)			
C	Concentração do Eletrólito / molL ⁻¹	[½ : 3]	[1 : 3]	1	-	-
T	Temperatura do Eletrólito / °C	11,5±0,5	18,7±0,8	2	+	-
Respostas	Eletroquímica Tensão Média de oscilação durante o regime de PEO (V)			3	-	+
	Morfológica Densidade de Poros (x10 ⁻³ poros/μm ²) Área Total de Poros (μm ²)			4	+	+
	Composicional Teor Percentual de Nióbio (%Atômico)					

Fonte: Elaborada pela autora

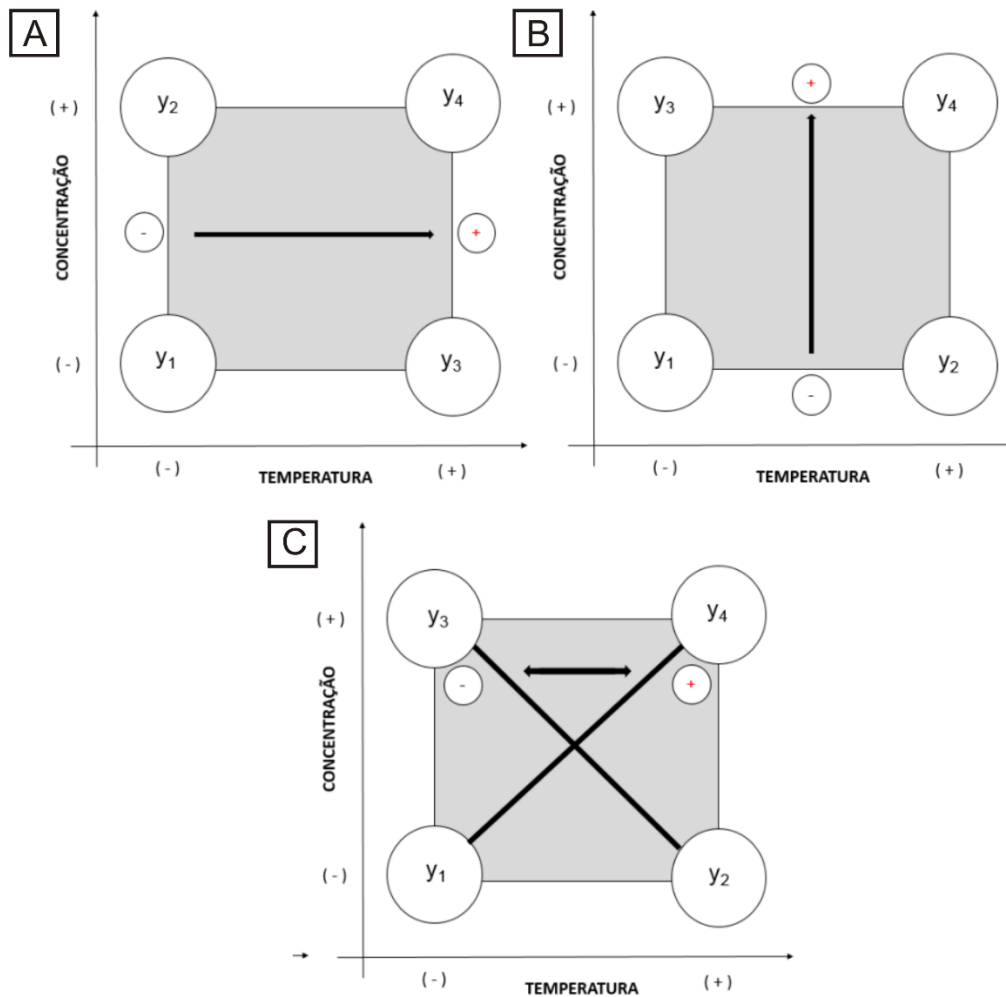
As variáveis experimentais foram a concentração e temperatura do eletrólito dentro do reator de vidro com controle de temperatura. As variáveis foram estudadas em dois níveis, sendo o menor valor indicado sinal (-) e o maior por (+). Todas as amostras foram preparadas com carga de 36000 mC/cm² durante o processo em PEO, ou seja, 1 hora de anodização e 10mA/cm² em todas as amostras. Para investigar as propriedades dos filmes formados, quatro respostas foram analisadas, a Tensão média de oscilação (T_{MOS}) como a resposta eletroquímica, a Densidade de poros (D_p) e Área total dos poros (A_{TP}) como respostas morfológicas e o Teor percentual de Nióbio como resposta composicional, relacionada pela incorporação do elemento de interesse na microestrutura do óxido.

Para representar os valores das respostas acima, uma representação geométrica (quadrado) foi inserida. Dessa forma, o planejamento experimental foi apresentado sobre um sistema cartesiano, com um eixo para cada variável investigada [74]. No Planejamento Fatorial 2², só temos apenas duas variáveis. Portanto, o espaço definido por eles é um plano em que foram colocados

apropriadamente as escalas nos eixos e os valores das respostas sobre os vértices do quadrado.

Atribuindo sinais algébricos aos experimentos de acordo a Tabela 3 e 4, observa-se que os efeitos principais são diferenças médias entre valores situados em arestas opostas e perpendiculares ao eixo da variável correspondente, conforme as Figuras 8A-8B. O efeito da interação cruzada $C \times T_M$, na Figura 8C, representa a diferença entre as duas diagonais, considerando-se positiva a diagonal que liga o experimento y_1 (- -) ao experimento y_4 (++) , divide-se por 2 e assim ele também pode ser representado geometricamente como uma diferença média.

Figura 9 – Representação geométrica dos efeitos no planejamento fatorial 2^2 .



Fonte: Bruns [74]

Como as observações individuais foram todas realizadas em duplicata, foi calculada a estimativa conjunta da variância de uma observação individual [74], conforme a equação 14:

$$s^2 = \frac{\sum d_i^2}{2N} \quad (14)$$

onde d_i representa a diferença entre as duas respostas individuais correspondentes ao mesmo experimento e N é o número de total de experimentos realizados. No caso de um planejamento fatorial 2^2 , onde N corresponde a 4.

O cálculo do efeito é uma combinação linear de 4 valores com coeficientes a_i igual à $\pm 1/2$. Considerando que os valores são independentes e homogêneos, a variância de um efeito pode ser escrita da seguinte forma, na equação 15.

$$s^2 = \sum_i (a_i^2 \frac{s_1^2}{2}) \quad (15)$$

O erro global do efeito é obtido extraindo-se a raiz quadrada desde valor [74]. Uma distribuição de t Student com 95% do intervalo de confiança foi usado para calcular o erro associado às respostas individuais. Uma descrição mais detalhada referente aos procedimentos dos cálculos dos efeitos e o erro global dos efeitos para um planejamento fatorial pode ser encontrado em Bruns [74].

É importar ressaltar, que os efeitos observados sobre as respostas de interesse, são válidos somente nessa faixa de condições investigadas [74].

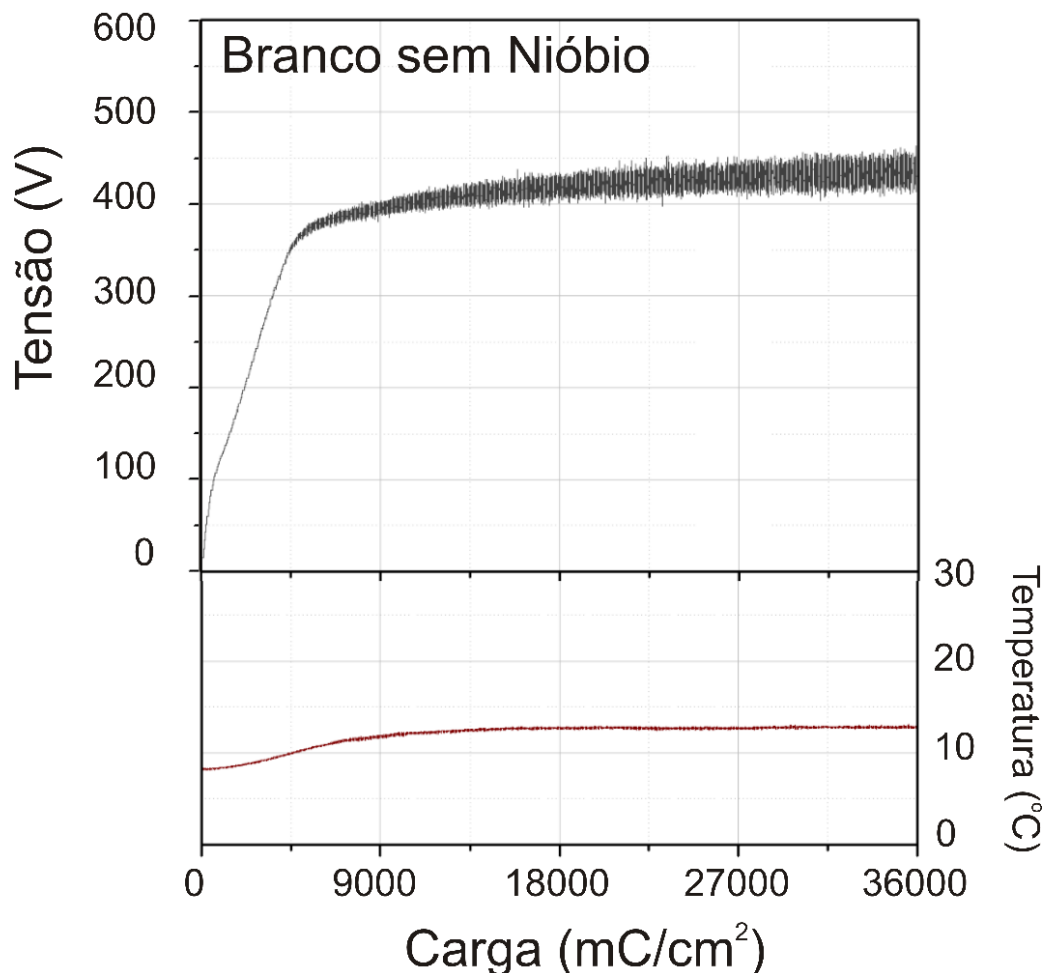
5 RESULTADOS E DISCUSSÕES

Nesta seção são reportados os resultados obtidos durante o PEO galvanostático dos filmes anódicos de Nb-Al₂O₃ sobre Al. Inicialmente serão apresentadas as condições de preparo das amostras e os cronopotenciogramas com as variações de temperatura do eletrólito registrados em função da carga de anodização. Nesta etapa, serão discutidos os principais mecanismos durante o crescimento galvanostático dos filmes de óxido de alumínio e o fenômeno de ruptura dielétrica na superfície do eletrodo de trabalho. Em seguida, os resultados referentes morfologia e composição química dos revestimentos em função das variáveis experimentais serão apresentados e discutidos. Com o objetivo de comparar diferentes condições de síntese dos filmes formados, foi utilizado a técnica quimiométrica de planejamento fatorial 2², que possibilitou mapear os sistemas, investigar a influência das variáveis experimentais e os efeitos sobre as respostas eletroquímicas, morfológicas e composicionais. As variáveis experimentais (concentração e temperatura do eletrólito) foram definidas e dessa forma foi possível verificar que a natureza do eletrólito, intensifica o fenômeno de ruptura dielétrica e potencialmente a incorporação de ânions no óxido, sendo possível otimizar a morfologia e a microestrutura dos revestimentos formados. Essas características, por sua vez, correlacionam com as propriedades microestruturais e eletrônicas que serão discutidas mais adiante.

5.1 Investigação do comportamento eletroquímico durante o processo de PEO

A Figura 10 apresenta o cronopotenciograma da anodização do Al em eletrólito na ausência de espécies de Nb. Essa amostra foi denominada “Branco”. A utilização de uma solução livre de Nb contendo uma mistura de ácido oxálico e hidróxido de amônio como eletrólito, com pH próximo às soluções contendo Nb, permitiu verificar o comportamento da formação do óxido em eletrólito sem esse elemento.

Figura 10 – Cronopotenciograma da anodização do Al em solução contendo Ácido Oxálico $0,05 \text{ mol L}^{-1}$ e de NH_4OH $0,15 \text{ mol L}^{-1}$, e variação da temperatura do eletrólito em função da carga de anodização, conforme parâmetros experimentais nas Tabela 2.



Fonte: Elaborada pela autora

Nessa curva observa-se um aumento linear da tensão em função da carga de anodização relacionado com o crescimento do filme de óxido. Até a carga de 4500 mC/cm^2 observou-se os primeiros indícios da ruptura dielétrica em torno de 350 V com a presença de microdescargas com curto tempo de vida e menos intensas. Após alcançar essa carga, o fenômeno de ruptura dielétrica se intensificou e a presença de microdescargas com maior tempo de vida foram observadas distribuindo-se aleatoriamente sobre toda a superfície do anodo em contato com o eletrólito. Esse fenômeno é representado pela variação da tensão no ânodo, que oscila em torno de um valor médio até o final do tratamento.

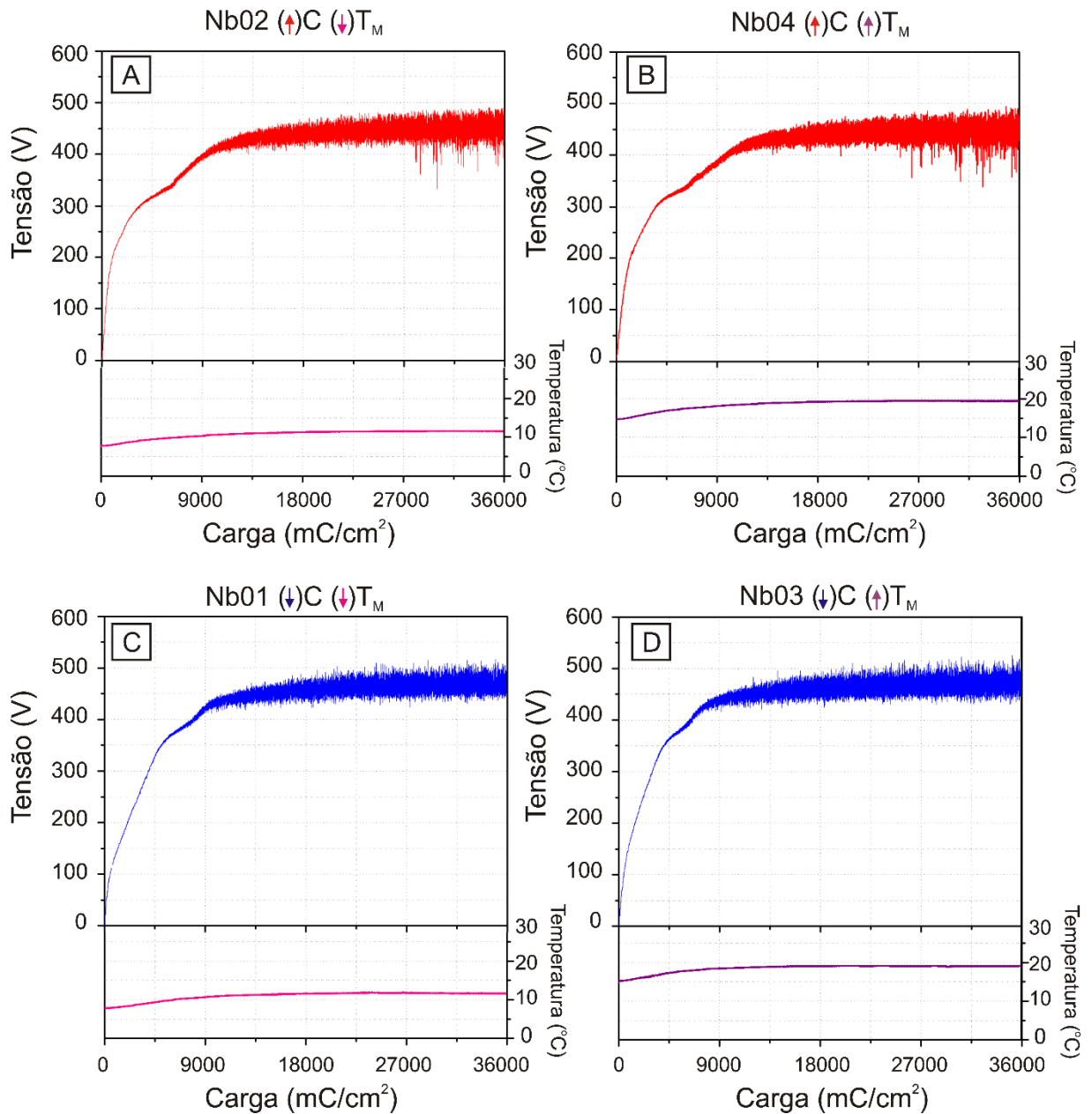
Na Figura 10 observa-se também a variação da temperatura do eletrólito durante o tratamento eletroquímico, no qual essa grandeza variou de 7,9°C para 13,6°C ocasionado pelo efeito Joule e pelas microdescargas durante a ruptura dielétrica. O eletrólito utilizado nessa condição apresentava um pH próximo (9,59) aos eletrólitos preparados para síntese dos filmes anódicos de Nb-Al₂O₃. No entanto, um valor inferior de condutividade iônica (7,64±0,02 μS/cm) foi mensurado, o que representa uma diminuição na condutividade do eletrólito preparado e, conseqüentemente, no cronopotenciograma uma queda na tensão média de oscilação (417,7 V) foi observado após a ruptura do material.

Na Figura 11 estão apresentados os cronopotenciogramas da preparação dos filmes anódicos de Nb-Al₂O₃ sobre Al juntamente com a variação da temperatura do eletrólito durante a anodização em função da carga de anodização, conforme os parâmetros experimentais apresentados nas Tabela 2 e 4. Os cronopotenciogramas registrados auxiliam na compreensão do mecanismo de formação envolvido no processo de oxidação eletrolítica à plasma. O espessamento do óxido sobre o substrato promove o aumento resistência do dielétrico formado. Assim, um aumento da tensão com o tempo, ou carga de anodização pode ser observado nas curvas de anodização nos instantes iniciais do processo. O espessamento do óxido ocorre primeiramente com a formação da camada barreira de óxido (C_{OB}), seguida pela formação logo em seguida da camada porosa mais externa. A corrente atravessando o anodo é predominante iônica no início do processo e influencia diretamente na variação de crescimento do óxido barreira durante essa etapa, na qual ocorre a incorporação de espécies iônicas presentes no eletrólito.

A corrente que atravessa o ânodo durante a anodização em alto campo elétrico é resultado de duas componentes: a corrente iônica e corrente eletrônica [7-16], na qual pode-se separar a contribuição dessas componentes na corrente total em função do estágio do processo na anodização. Assim, no início do processo com o espessamento do óxido a corrente predominante apresenta uma maior componente iônica, enquanto que após a ruptura dielétrica, quando muitas microdescargas surgem com intensa liberação de gás, há predominância da componente eletrônica de corrente. Além disso, os ombros observados no início das curvas podem estar

associados a intensa evolução de gases com subsequentemente ionização e stress mecânico provocado pela incorporação das espécies na microestrutura.

Figura 11 – Cronopotenciogramas e variação da temperatura do eletrólito em função da carga de anodização dos filmes anódicos de Nb-Al₂O₃, em proporções específicas do complexo oxaloniobato de amônio e hidróxido de amônio, conforme as condições experimentais apresentadas nas Tabelas 2 e 4. (A) – Nb02, (B) – Nb04, (C) – Nb01 e (D) – Nb03.



Fonte: Elaborada pela autora

As Figura 11C e 11D, representam as curvas de anodização das amostras Nb01–Nb03, que referem-se ao eletrólito com menor concentração de Nb (1/2:3) em mol:mol e condutividade iônica $10,06 \pm 0,06 \mu\text{S}/\text{cm}$. Os cronopotenciogramas das amostras Nb02 – Nb04 (Figuras 11A e 11B), que referem-se ao eletrólito com maior concentração de Nb (1:3) em mol:mol e maior condutividade iônica $16,67 \pm 0,20 \mu\text{S}/\text{cm}$. O aumento da condutividade de eletrólito está diretamente relacionado com o aumento da concentração das espécies iônicas dissolvidas, que no caso do eletrólito com maior concentração do sal de Nb contém mais íons dissolvidos. Dentre as variáveis experimentais estudadas (concentração e temperatura do eletrólito) que podem influenciar no crescimento dos filmes, o aumento da concentração de Nb no eletrólito provocou uma mudança significativa no comportamento da tensão registrada nas curvas de anodização, na faixa de condições investigadas pelo planejamento.

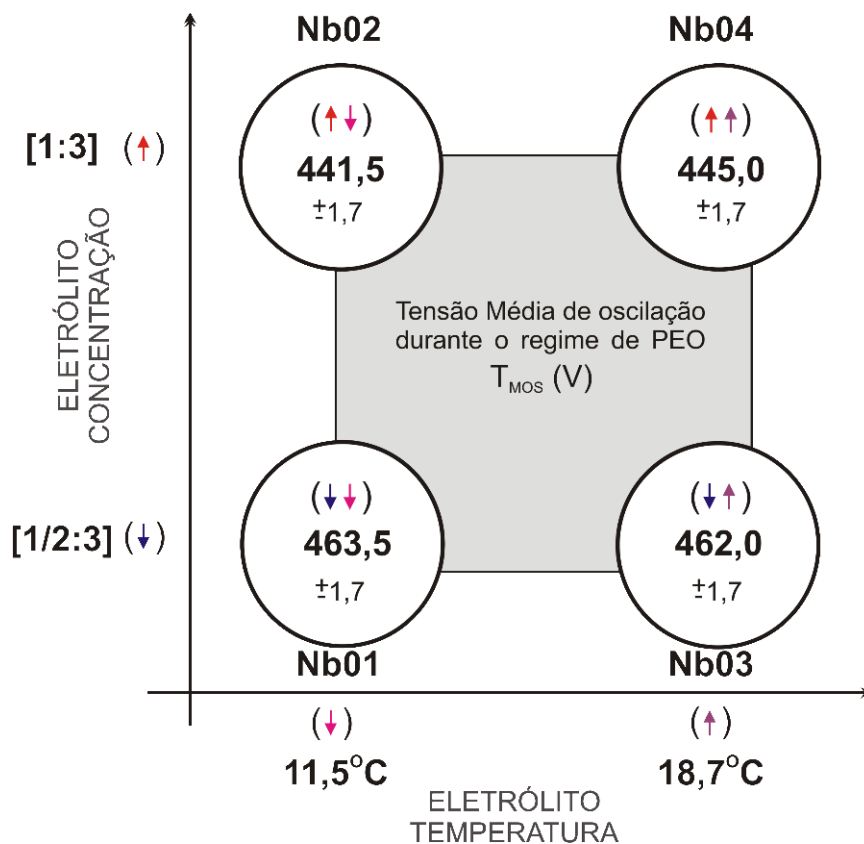
Após atingir uma espessura crítica, o sistema elétrico estabelecido responde com um valor de tensão média máxima, na qual o fenômeno de ruptura dielétrica na superfície das amostras se torna evidente com a presença de microdescargas, que se espalham rapidamente nas bordas do eletrodo e na região central da superfície da amostra, intensa liberação de gás na superfície do anodo e ruídos sonoros relacionados a ruptura dielétrica do óxido que está se formando. Tal tipo de propagação não uniforme das faíscas nas amostras é atribuído obviamente ao efeito de borda do campo elétrico [75]. O valor exato de tensão onde inicia-se a ruptura do óxido anódico é muito impreciso de se determinar somente com sua visualização na curva. No entanto, pode-se estimar esse valor logo quando os eventos de tensão oscilatória se tornam mais evidentes.

Nessa região, os processos intensos de destruição e reconstrução do óxido estão ocorrendo. O início do processo de ruptura dielétrica pode ser definido pela mudança de comportamento das amplitudes máximas e mínimas das oscilações de tensão até o final do tempo da anodização. Além da incorporação das espécies aniônicas no início do crescimento do óxido, durante os mecanismos de dissolução/formação, espécies presentes no eletrólito podem ser incorporadas ao óxido anódico. Nessa etapa, de intensa destruição e reconstrução do óxido, por conta do alto campo elétrico e temperatura local, podem haver fusão do óxido e queima do

eletrólito com subsequente recristalização do material evaporado depositado sobre o anodo. Essa característica pode estar associada ao aumento da velocidade de espessamento do filme que intensifica o processo de ruptura dielétrica.

Nesse trabalho adotou-se a resposta Tensão Média de oscilação durante PEO (T_{MOS}), para o estudo da influência das variáveis experimentais sobre os dados eletroquímicos. De acordo com Belo ^[66], ao aplicar um planejamento fatorial 2^3 em seus experimentos para estudar o influência das variáveis experimentais, verificou-se que o aumento da temperatura do eletrólito ocasionou um decréscimo na tensão média de oscilação em regime de PEO do zircônio. No entanto, no planejamento aqui apresentado, o efeito do aumento da temperatura do eletrólito não causou mudança significativa nessa resposta no substrato de alumínio. Os valores experimentais da resposta eletroquímica e suas interações com as variáveis investigadas podem ser representados pelos vértices no quadrado do planejamento fatorial 2^2 ^[74], conforme a Figura 12, e seguem a mesma lógica de apresentação geométrica do mosaico apresentado nas curvas de anodização da Figura 11.

Figura 12 – Resposta Eletroquímica: Tensão Média de oscilação (T_{MOS}), ilustradas nos vértices do quadrado na representação geométrica do planejamento fatorial 2^2 .



Fonte: Elaborada pela autora

De acordo com os valores de Tensão média de oscilação (T_{MOS}), conforme a Figura 12, observa-se um decréscimo nos valores de tensão nos cronopotenciogramas ao se aumentar a concentração do complexo de Nb, A magnitude do erro global do efeito foi calculada, dessa forma para se obter um efeito significativo sobre determinada variável ou interação, o valor deve ser $\pm 2,6$ V, os efeitos produzidos das variáveis experimentais são apresentados na Tabela 5. De acordo com essa tabela, observa-se que essa variável (Concentração do eletrólito) causou um efeito negativo sobre essa resposta, com uma queda de 19,5 V em média. A variável temperatura média e interação entre as duas variáveis, não apresentaram valores maiores ou menores sobre o erro global e não foi verificado efeitos significativos sobre esta resposta (T_{MOS}), nesta faixa de condições analisadas. De

acordo com Lu e colaboradores [2], a diminuição da tensão média pode estar relacionada com o aumento da condutividade do eletrólito (Tabela 2).

Tabela 5 – Efeitos principais e interação entre as variáveis sobre a resposta eletroquímica: Tensão Média de Oscilação (T_{MOS}).

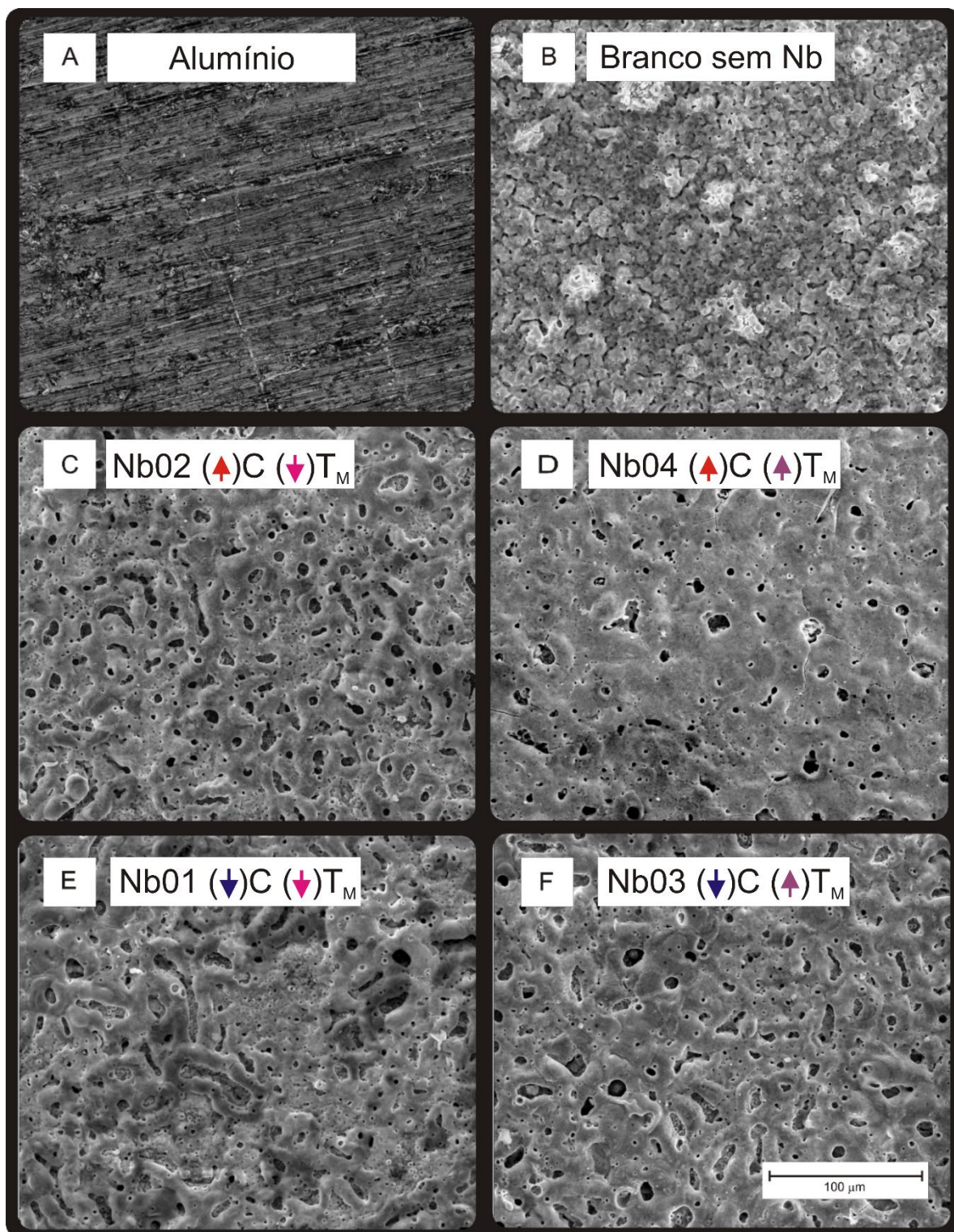
Variáveis	Estimativa dos efeitos das variáveis sobre a resposta eletroquímica
	(T_{MOS}) (V)
Concentração do Eletrólito (C) / mol L ⁻¹	-19,5 ± 2,6
Temperatura do Eletrólito (T_M) / °C	1,0 ± 2,6
Interação entre duas variáveis ± Erro	
C x T_M	2,5 ± 2,6

Fonte: Elaborada pela autora

5.2 Investigação das propriedades morfológicas dos filmes anódicos

Para analisar superfície dos filmes anódicos Nb-Al₂O₃, foram realizadas análises de FEGMEV e EDS. As micrografias e seus respectivos dados semi-quantitativos de EDS, fornecem informações sobre a morfologia e composição química dos óxidos formados. Durante o processo de PEO em Al, após atingir a ruptura dielétrica, mecanismos de dissolução/reconstrução simultânea do óxido ocorrem conferindo aos revestimentos uma estrutura irregular e porosa, conforme observada nas micrografias apresentadas na Figura 13.

Figura 13 – Micrografias de MEV realizadas do Alumínio, Branco sem Nióbio e os filmes anódicos Nb-Al₂O₃ preparados em NH₄H₂(NbO(C₂O₄)₃).3H₂O : NH₄OH nas condições indicadas nas Tabelas 2 e 4. Nas magnitudes de 1.000 x. (A) – Al, (B) – Branco, (C) – Nb02, (D) – Nb04, (E) – Nb01 e (F) – Nb03.

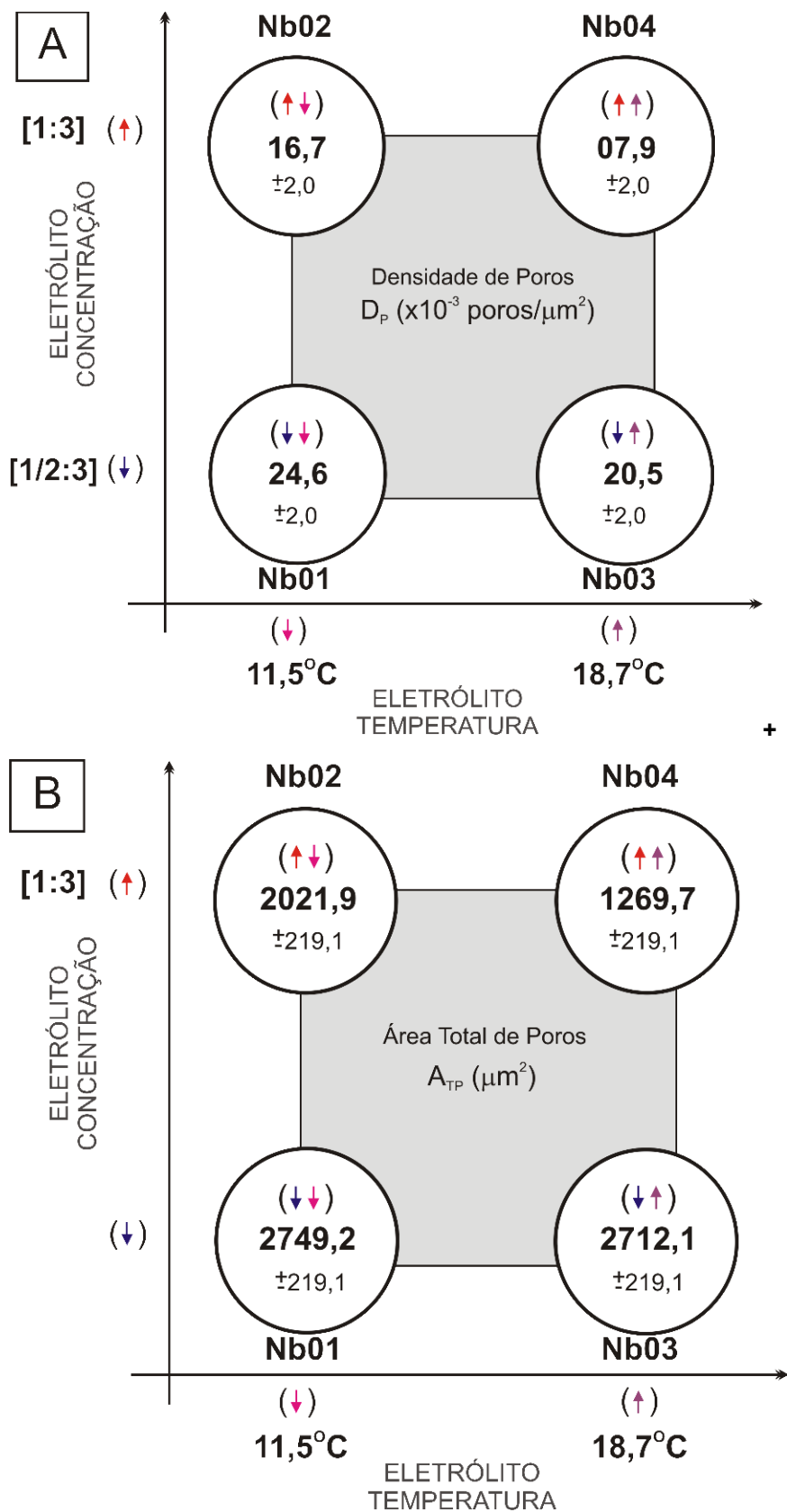


Fonte: Elaborada pela autora

A micrografia realizada do substrato de alumínio após passar pelo pré-tratamento, apresenta uma superfície lisa e compacta, contendo ranhuras provenientes do processo de polimento mecânico (Figura-13A). As demais amostras apresentam morfologias diferentes provenientes da mudança das condições experimentais do processo de anodização. O branco sem nióbio (Figura-13B), apresenta um revestimento com grânulos e alguns poros sobre a superfície. Nas amostras preparadas em eletrólito com maior teor de Nb, Figuras 13C-13D, uma estrutura com poros abertos e dispersos pode ser observada. Além disso, observa-se que com aumento da temperatura houve uma diminuição na densidade de poros sobre a camada porosa, comparando-se a Figura 13C com a 13D. Nas amostras preparadas em eletrólito com menor teor de Nb, Figuras 13E-13F, há uma grande densidade de poros sobre as camadas porosas e algumas fissuras. Ambas micrografias demonstram a existência de poros pequenos dentro de poros com área maior. De acordo com Hussein et al. [76], as condições de preparo das amostras, podem ocasionar um efeito na morfologia dos revestimentos que podem conter poros de diversos tamanhos, na dimensão de nanômetros a alguns micrômetros.

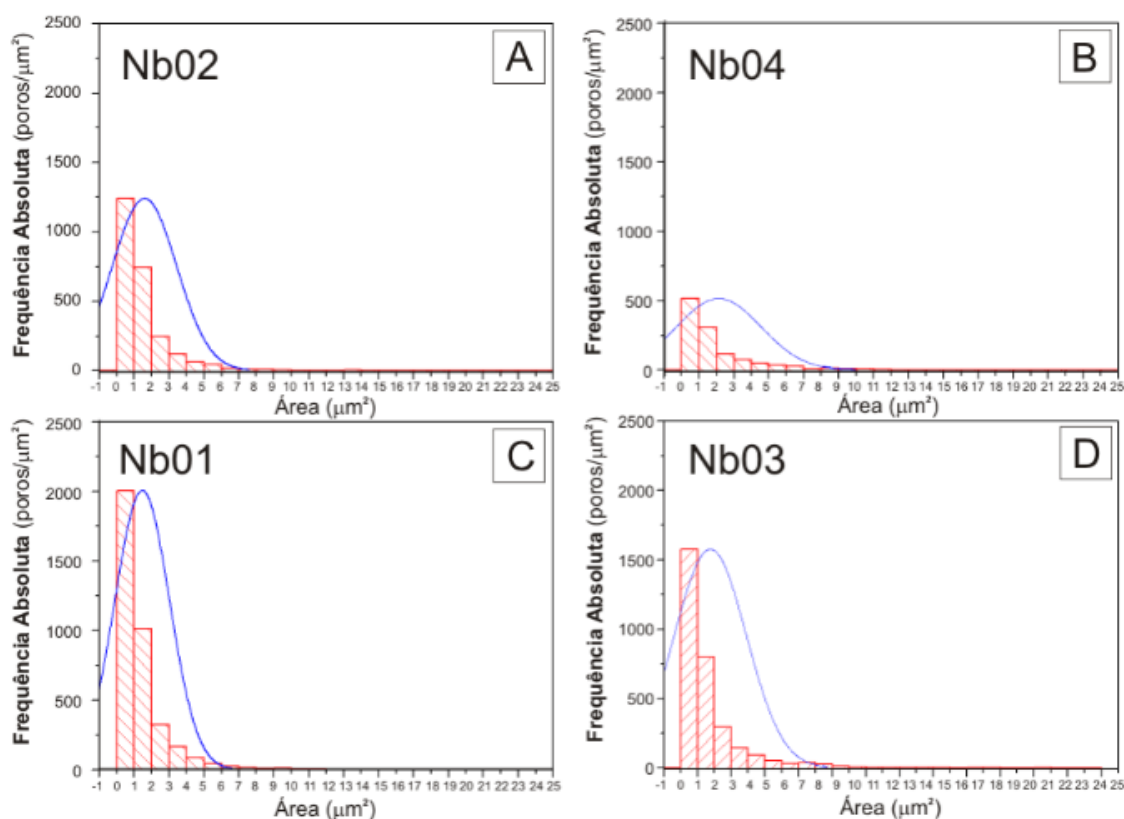
As mudanças visualizadas nos formatos dos poros sobre a morfologia podem estar associadas ao aumento das espécies iônicas no eletrólito, que quando em maior quantidade promovem um aumento na condutividade iônica e maior mobilidade de espécies a serem incorporadas. A forte atração das cargas exercida pelo alto campo elétrico do PEO, favorece o transporte de íons entre as interfaces metal/óxido/eletrólito. A intensidade e duração das microdescargas durante os eventos ligados a ruptura dielétrica, também apresenta um papel significativo na formação e geometria dos poros formados. Assim, microdescargas mais intensas podem provocar o surgimento de poros maiores por ter um poder destrutivo local mais pronunciado [9-35-36-76], isso pode estar associado ao comportamento dos cronopotenciogramas na região de tensão média de oscilação (T_{MOS}), das amostras Nb02 e Nb04 e relação aos demais, de acordo com as figuras 11 e 12. A Área Total dos Poros (A_{TP}) e a densidade de poros (D_p) foram escolhidas como as respostas morfológicas de interesse. Os valores dessas respostas e suas interações com as variáveis investigadas estão representados nos vértices do quadrado do planejamento fatorial 2^2 , conforme a Figura 14.

Figura 14 – Respostas morfológicas: A - Densidade de poros (D_p) e B - Área Total de Poros (A_{TP}), ilustradas nos vértices do quadrado na representação geométrica do planejamento fatorial 2^2



Os valores das medidas de Área Total dos Poros (A_{TP}), conforme a Figura 14B, foram obtidos utilizando a somatória das áreas individuais dos poros (A_{IP}) dispersos sobre as micrografias. De acordo com esses valores, foram plotados histogramas que representam os valores de frequência absoluta em função da área, são apresentados na Figura 15. Delimitou-se 26 classes, com incremento de $1 \mu\text{m}^2$ e um intervalo de áreas de -1 até $25 \mu\text{m}^2$.

Figura 15 – Distribuição das áreas individuais dos poros, obtidas pelo tratamento das micrografias pelo software ImageJ®, dada em frequência absoluta (poros/ μm^2) / área (μm^2). (A) - Nb02, (B) - Nb04, (C) - Nb01 E (D) - Nb03.



Fonte: Elaborada pela autora

De acordo com os histogramas foram observados perfis assimétricos nas distribuições de área, comprovando que maioria dos poros mensurados utilizando as micrografias de FEGMEV e com o uso do software ImageJ® possuem áreas entre 0 e $2 \mu\text{m}^2$. A área média individual dos poros avaliados é de aproximadamente $1,62 \pm 0,22 \mu\text{m}^2$.

Os valores obtidos das respostas morfológicas, conforme a Figuras 14A e 14B, confirmam que as variáveis concentração do eletrólito (C) e temperatura média do eletrólito (T_M), modificaram as geometrias dos poros, produzindo efeitos significativos pela influência das variáveis experimentais (Tabela 6).

Tabela 6 – Efeitos principais e interação entre as duas variáveis sobre as respostas morfológicas.

Variáveis	Estimativa dos efeitos das variáveis sobre as respostas morfológicas	
	Densidade de Poros (poros $\times 10^{-3}/\mu\text{m}^2$)	Área Total de Poros (μm^2)
Concentração do Eletrólito (C) / mol L ⁻¹	-10,3 \pm 3,1	-1084,8 \pm 351,2
Temperatura do Eletrólito (T_M) / °C	-6,5 \pm 3,1	-394,6 \pm 351,2
Interação entre duas variáveis \pm Erro		
C x T_M	-2,3 \pm 3,1	-357,5 \pm 351,2

Fonte: Elaborada pela autora

Ao dobrar a proporção do complexo oxaloniobato de amônio e aumentar a temperatura sobre o eletrólito mudanças significativas nas morfologias dos revestimentos foram observadas e quantificadas. As amostras Nb01 e Nb03 preparadas no eletrólito com menor teor de Nb, conforme as Figuras 13E-13F, apresentaram valores de densidade de poros maiores em relação às amostras preparadas no eletrólito com maior teor de Nb. Assim, ao se aumentar o teor de Nb no eletrólito houve uma redução de $10,3 \times 10^{-3}$ n°poros/ μm^2 em média sobre a densidade de poros e um decréscimo de $1084,8\mu\text{m}^2$ em média dos valores das áreas das morfologias nas condições experimentais estudadas. A variável temperatura média (T_M) também afetou a morfologia das amostras, ou seja, com o aumento de $11,5^\circ\text{C}$ para $18,7^\circ\text{C}$ na temperatura do eletrólito, houve uma redução de $6,5 \times 10^{-3}$ n°poros/ μm^2 em média na densidade de poros das amostras Nb03 e Nb04 e um decréscimo de $394,6\mu\text{m}^2$ em média da área total dos poros. Ambas as respostas

morfológicas avaliadas foram afetadas e demonstraram efeitos negativos sobre as variáveis concentração e temperatura, nesta faixa de condições analisadas. Na interação das variáveis investigadas observa-se um efeito sinérgico, que a combinação das variáveis, verificado na área total de poros, com uma redução $357,5\mu\text{m}^2$ em média sobre as áreas verificadas, quando as duas variáveis foram modificadas simultaneamente.

5.3 Investigação da composição Química e resposta Teor percentual de Nb- nos filmes anódicos

Para analisar a composição química dos filmes anódicos contendo Nb-Al₂O₃, foram analisados os valores semi-quantitativos obtidos por EDS, conforme a Tabela 7. Escolheu-se o teor de Nb % atômico como resposta composicional nos revestimentos, visto que, esse trabalho propõe a formação de óxidos de alumínio contendo o elemento Nióbio. Como houve a adição do complexo de oxaloniobato de amônio no eletrólito, torna-se interessante estimar a quantidade Nióbio que foi incorporado na microestrutura dos revestimentos.

Tabela 7 – Valores de EDS das micrografias superficiais em percentual atômico dos elementos: Nióbio, Oxigênio, Alumínio, Nitrogênio e Carbono nos revestimentos formados.

	Nb (%) at.	O (%) at.	Al (%) at.	N (%) at.	C (%) at.
Nb01	10,54± 0,39	55,02± 0,45	16,84±3,07	2,76± 0,10	11,53± 0,46
Nb02	18,79± 1,20	55,30± 0,55	9,72± 0,80	3,77± 0,18	12,42± 0,41
Nb03	11,57± 0,28	54,05± 0,62	17,06± 0,40	3,20± 0,22	14,12± 1,27
Nb04	16,95± 0,81	53,80± 0,16	10,56± 0,25	3,33± 0,27	14,71± 1,00

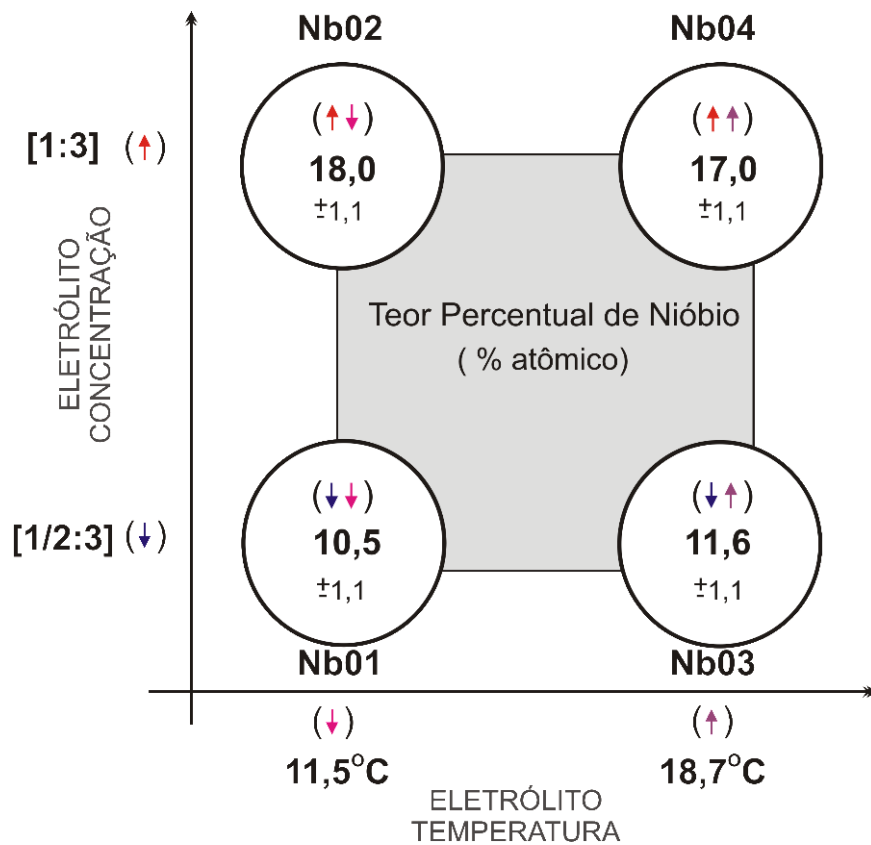
at. – atômico

Fonte: Elaborada pela autora

De acordo com os resultados das medidas de EDS houve incorporação de nióbio na composição química dos óxidos anódicos produzidos. As amostras Nb02 e

Nb04 preparadas em eletrólito com maior teor de Nb, os maiores percentuais desse elemento foram quantificados (18,79 e 16,95 %atômico), respectivamente, enquanto que em relação as amostras Nb01 e Nb03 preparadas em eletrólito com menor teor de Nb, os valores encontrados desse elemento foram de 10,54% e 11,57%, respectivamente. As médias obtidas do teor percentual atômico de Nióbio e suas interações com as variáveis experimentais investigadas são apresentadas nos vértices do quadrado do planejamento fatorial 2², conforme a Figura 16.

Figura 16 – Teor de nióbio incorporado nos revestimento anódicos representados nos vértices no quadrado do planejamento fatorial 2².



Fonte: Elaborada pela autora

Ao dobrar a proporção do complexo oxaloniobato de amônio sobre o eletrólito, houve maior incorporação do elemento Nióbio no óxido. De acordo com a Figura 16, as amostras Nb02 e Nb04, preparadas em eletrólito com maior teor de Nb, apresentaram um aumento percentual de 6,8% de Nb atômico em relação as amostras preparadas em eletrólito com menor teor desse elemento. O efeito

significativo foi verificado na variável concentração do eletrólito, porém a variável temperatura média do eletrólito e interação entre as variáveis, não apresentaram efeitos significativos sobre essa resposta, nesta faixa de condições analisadas (Tabela 8).

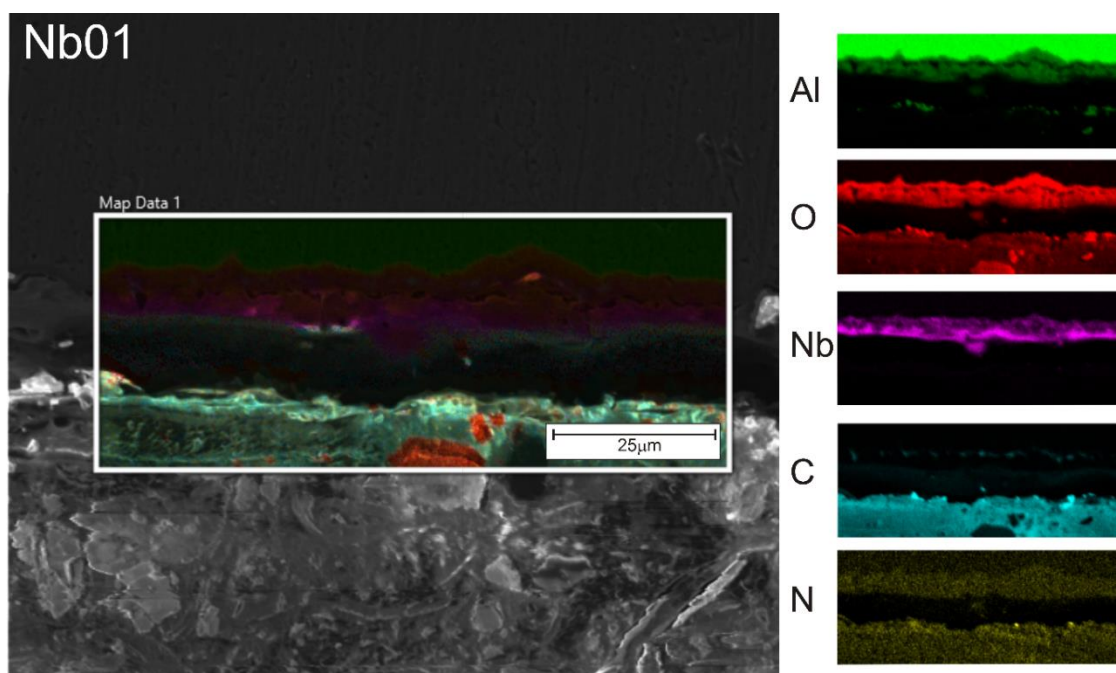
Tabela 8 – Efeitos Principais das variáveis experimentais e interação entre as duas variáveis sobre a resposta “Teor Nb % atômico”.

Variáveis	Estimativa dos efeitos das variáveis na resposta Teor Nb % atômico
Concentração do Eletrólito (C) / mol L ⁻¹	6,8 ± 1,5
Temperatura do Eletrólito (T _M) / °C	-0,3 ± 1,5
Interação entre duas variáveis ± Erro	
C x T _M	-1,4 ± 1,5

Fonte: Elaborada pela autora

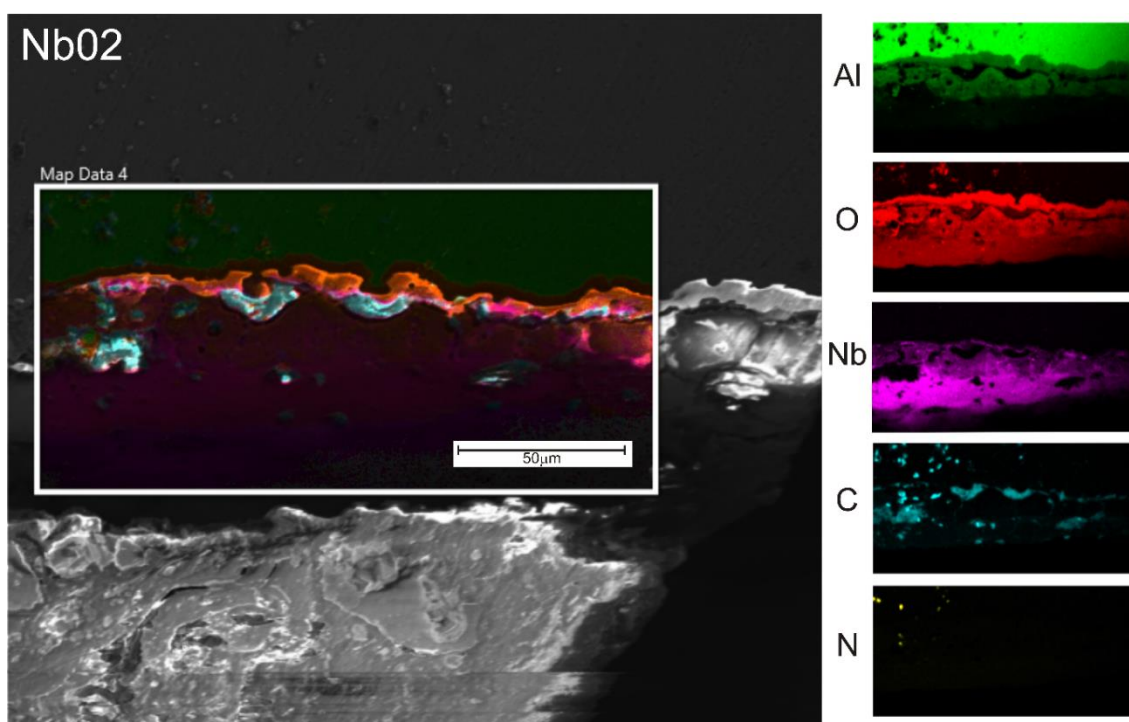
Utilizando medidas de FEGSEM, os mapas de composição dos elementos constituintes da seção transversal das amostras ilustram de forma definida a localização dos elementos nessa região. Os mapas qualitativos e a seção transversal das camadas estão ilustradas nas Figuras 17, 18, 19 e 20. De acordo com os mapas qualitativos nessas figuras pode-se observar uma morfologia semelhante ao representado na Figura 1, no qual se observa as diferentes camadas e morfologias encontradas em filmes anódicos preparados em regime de PEO.

Figura 17 – Mapa qualitativo da seção transversal e localização dos elementos ao longo da espessura do filme anódico Nb-Al₂O₃, na condição Nb01.



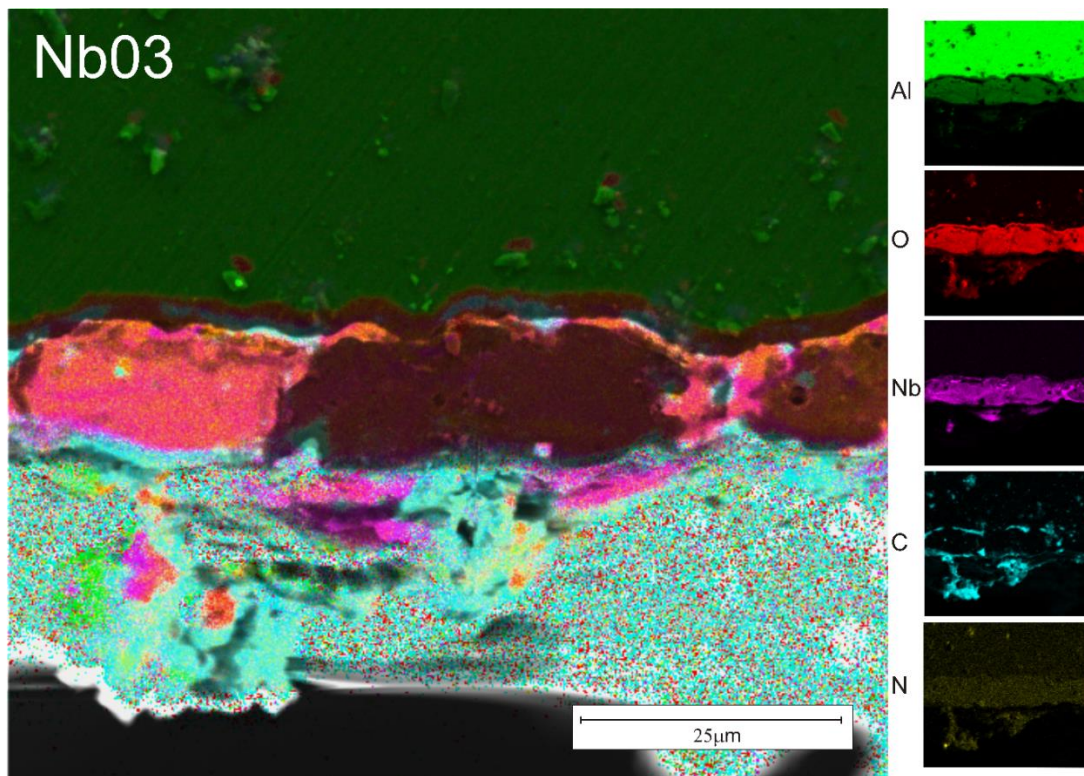
Fonte: Elaborada pela autora

Figura 18 – Mapa qualitativo da seção transversal e localização dos elementos ao longo da espessura do filme anódico Nb-Al₂O₃, na condição Nb02.



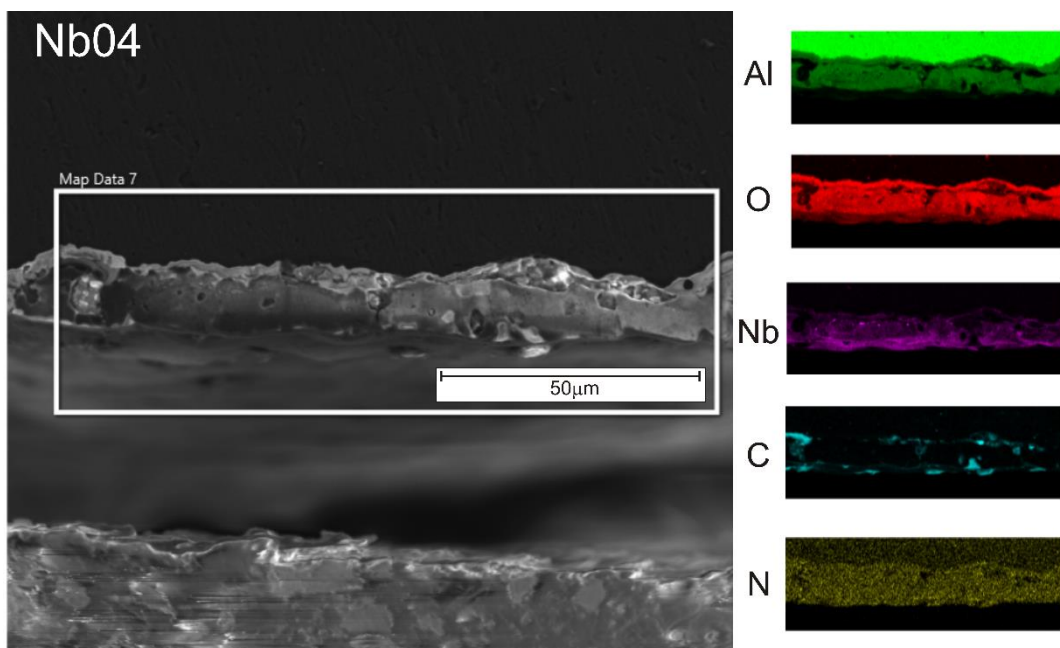
Fonte: Elaborada pela autora

Figura 19 – Mapa qualitativo da seção transversal e localização dos elementos ao longo da espessura do filme anódico Nb-Al₂O₃, na condição Nb03.



Fonte: Elaborada pela autora

Figura 20 – Mapa qualitativo da seção transversal e localização dos elementos ao longo da espessura do filme anódico Nb-Al₂O₃, na condição Nb04.



Fonte: Elaborada pela autora

Adicionalmente os mapas de mapeamento qualitativo (Figuras 17,18,19 e 20), observa-se que a distribuição do elemento Nióbio mais na superfície das amostras e os demais elementos dispersos na matriz do óxido, através dos mapas foram determinadas as espessuras nominais dos revestimentos anódicos.

Tabela 9 - Espessuras Média obtida a partir da seção transversal das camadas de óxido.

Espessura Média (μm)	
Nb01	13,4 \pm5,3
Nb02	13,4 \pm7,3
Nb03	13,3 \pm5,1
Nb04	19,0 \pm4,1

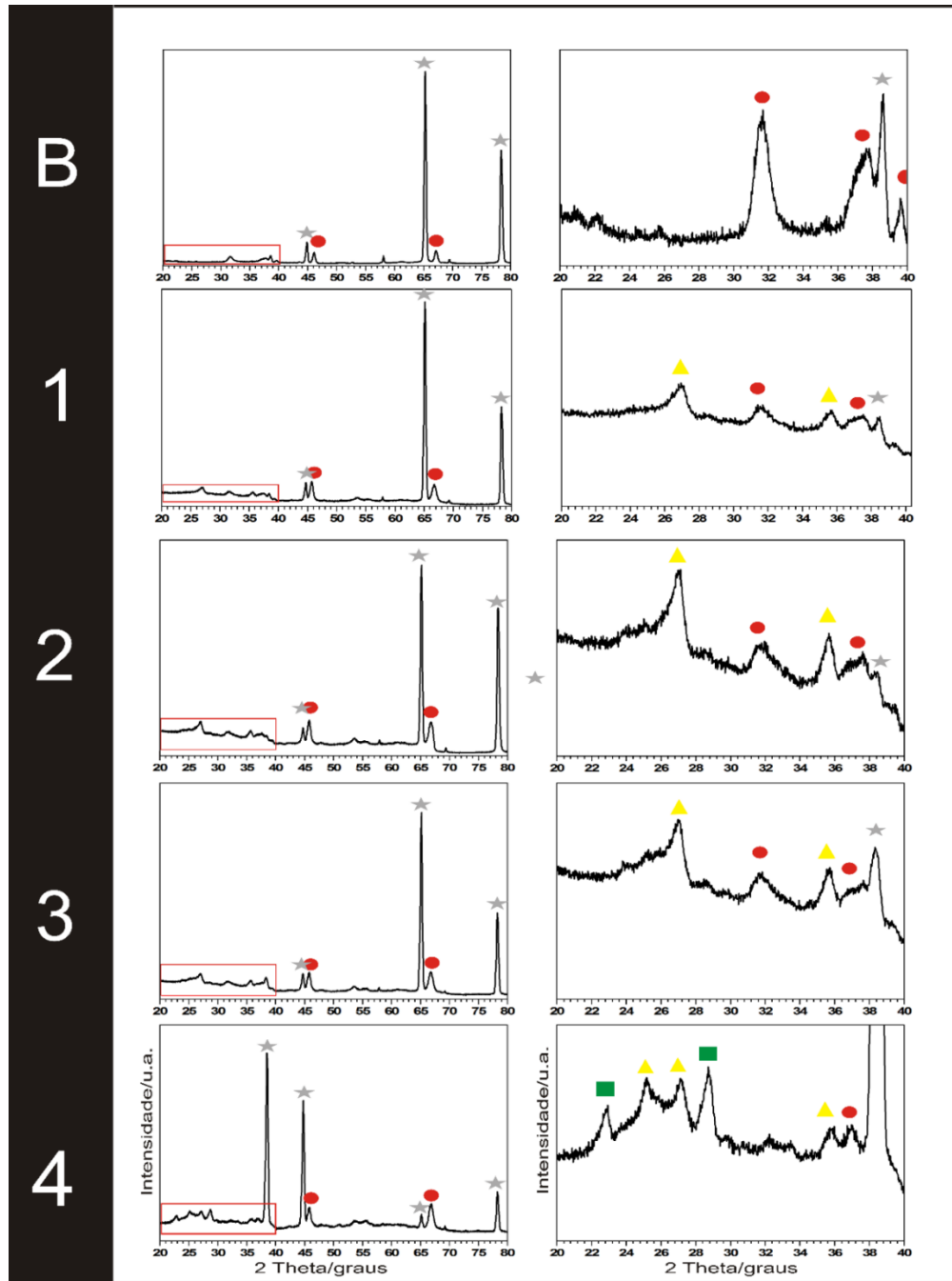
Fonte: Elaborada pela autora

5.4 Investigação da microestrutura dos revestimentos: fases cristalinas presentes no óxido ($\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$) e polimorfos de Nb (H-Nb₂O₅ e T-Nb₂O₅)

Os óxidos anódicos Nb-Al₂O₃ produzidos sobre o substrato de alumínio em regime PEO ficaram sujeitos às características dos eventos que ocorrem durante a ruptura dielétrica (aumento da temperatura local, presença de microdescargas e alto campo elétrico), o que possibilita a sinterização do material e sua instantânea cristalização [18]. De acordo com Matykina e colaboradores [32], as descargas elétricas seriam responsáveis pelo aquecimento localizado nos óxidos anódicos e consequente cristalização do óxido nas regiões circunvizinhas às descargas do plasma. O efeito Joule localizado provoca a fusão do óxido que está sendo formado, que logo em seguida quando em contato com o eletrólito resfriado, resulta em rápida taxa de resfriamento propiciando a formação de fases cristalinas de alta temperatura [3-16-18-30]. Deste modo, é possível que ocorra um processo de fusão localizada do óxido, possibilitando que os íons presentes no eletrólito serem incorporados na matriz do óxido durante sua formação, modificando suas composições químicas e estruturais [58]. Os difratogramas dos filmes anódicos Nb-Al₂O₃ e o do Branco sem Nióbio são exibidos na Figura 21, os principais picos utilizados para a identificação das fases

cristalinas, indicam que o revestimento contém principalmente as fases Alumínio, γ - Al_2O_3 , $\text{H-Nb}_2\text{O}_5$ e $\text{T-Nb}_2\text{O}_5$.

Figura 21 – Difractogramas de raios-X do Branco e dos filmes anódicos de $\text{Nb-Al}_2\text{O}_3$ e região 2theta ampliada destacando a localização dos picos em 20° à 40° . B – Branco, 1 – Nb01, 2 – Nb02, 3 – Nb03 e 4 – Nb04.



★ - Alumínio , ● - γ - Al_2O_3 , ▲ - $\text{H-Nb}_2\text{O}_5$, ■ - $\text{T-Nb}_2\text{O}_5$

Fonte: Elaborada pela autora

Os picos referentes a fase metálica do Alumínio (PDF 4-787) estão presentes em todos os difratogramas (Figura 21) realizados e associa-se à interferência do substrato, mesmo com a configuração óptica do theta em um ângulo de incidência de raios X relativamente baixo ($0,25^\circ$), os picos são observados em $2\theta = 38,5^\circ$; $44,7^\circ$; $65,26^\circ$ e $78,3^\circ$. O branco formado galvanostaticamente sem adição de Nióbio tende a cristalizar predominantemente na forma $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ (PDF 29-63), essa fase cristalina tem características de ser metaestável e estrutura cúbica, que pode se transformar em $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ se aquecida em o intervalo de 800°C a 1200°C . Portanto, os picos observados em $2\theta = 31,5^\circ$; $37,5^\circ$; $39,6^\circ$, $46,1^\circ$ e $67,1^\circ$ são referentes à fase cristalina $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$. É importante ressaltar que, as fases cristalinas presentes nos revestimentos resultam em maior dureza em comparação com os óxidos amorfos e são atrativos para vários setores tecnológicos.

A incorporação dos cátions Nb^{+5} na matriz do Al_2O_3 , é possível por meio da utilização de um íon complexo aniônico. A polarização anódica que ocorre no eletrodo de trabalho, favorece a migração dos ânions para a superfície do óxido que está sendo formado e ao ser degradado, possibilita o cátion ser incorporado na microestrutura [58]. Nas regiões 2θ ampliadas no intervalo $20^\circ < 2\theta < 40^\circ$ (Figura 21), os picos observados em $2\theta = 25,1^\circ$; $27,1^\circ$ e $35,7^\circ$ referem-se à fase cristalina $\text{H-Nb}_2\text{O}_5$ (PDF 19-864), enquanto que os picos observados em $2\theta = 22,8^\circ$ e $28,7^\circ$ podem ser atribuídos à fase cristalina $\text{T-Nb}_2\text{O}_5$ (PDF 27-1313).

Dependendo das condições experimentais e quantidade de espécies aniônicas incorporadas o óxido, a presença e intensidade das fases cristalinas dos polimorfos de Nióbio ($\text{H-Nb}_2\text{O}_5$ e $\text{T-Nb}_2\text{O}_5$) são alteradas, observa-se que nas quatro condições de síntese dos filmes anódicos de $\text{Nb-Al}_2\text{O}_3$, levaram a formação dos picos referentes à fase monoclinica do pentóxido de nióbio ($\text{H-Nb}_2\text{O}_5$), considerada a fase cristalina mais estável em temperaturas altas temperatura acima de 1000°C [46]. No entanto, estima-se que o processo de PEO foi intensificado nas condições da amostra Nb04, visto que, verificou-se à presença da fase ortorrômbica do pentóxido de nióbio ($\text{T-Nb}_2\text{O}_5$). Como discutido anteriormente, alguns polimorfos de Nb_2O_5 são metaestáveis [77-78], como a fase $\text{T-Nb}_2\text{O}_5$ que pode ser formada tanto em baixas temperaturas e altas pressões, como em altas temperaturas e altas pressões [48]. Estes resultados corroboram com alguns trabalhos relatados na literatura, onde os

polimorfos metaestáveis de Nb₂O₅ podem ser formados variando-se as condições experimentais (temperatura e pressão parcial de oxigênio) [46-77-78].

A partir dos difratogramas também foram determinados os valores de tamanho de cristalito das fases cristalinas presentes nos revestimentos, de acordo com a equação de Debye-Scherrer (equação 9) são apresentados na Tabela 10. As análises foram realizadas para os picos mais intensos correspondentes, para a fase metálica do Alumínio em 65,2°, para a fase gama-alumina em 39,4°, para a fase monoclinica-pentóxido de Nióbio em 27,1°C e para a fase ortorrômbica-pentóxido de Nióbio em 28,7°C.

Tabela 10 – Valores de tamanho de cristalito relacionados a cada fase cristalina presente nos filmes anódicos nas amostras preparadas em contato com o Nb, calculadas de acordo com a equação de Scherrer.

TAMANHO DE CRISTALITO	γ-Al₂O₃ (nm)	H-Nb₂O₅ (nm)	T-Nb₂O₅ (nm)
Branco	23,44	-	-
Nb01	24,94	29,98	-
Nb02	39,72	43,24	-
Nb03	25,84	18,61	-
Nb04	40,82	12,54	52,07

Fonte: Elaborada pela autora

Os valores obtidos de tamanho de cristalito de cada fase sofreram influência das condições de preparo. No entanto, não é possível quantificar o efeito das variáveis de síntese sobre esta resposta, visto que não foi possível fazer as duplicatas das medidas. Desta forma podemos considerar os valores obtidos mais como uma estimativa. Os resultados demonstram que nas amostras preparadas em temperatura menor (Nb01 e Nb02), a magnitude da fase γ-Al₂O₃ é menor do que nas amostras preparadas em temperatura maior (Nb03 e Nb04). No entanto, esse comportamento se inverteu para a fase H-Nb₂O₅, quando a temperatura do eletrolito aumentou (Nb03 e Nb04). As razões para este comportamento não são tão claras, sendo necessário um estudo mais aprofundado. Contudo, é interessante observar que o aumento de

temperatura e da concentração do eletrólito simultaneamente levaram à formação de um filme contendo pentóxido de nióbio em duas fases cristalinas (H-Nb₂O₅ e T-Nb₂O₅).

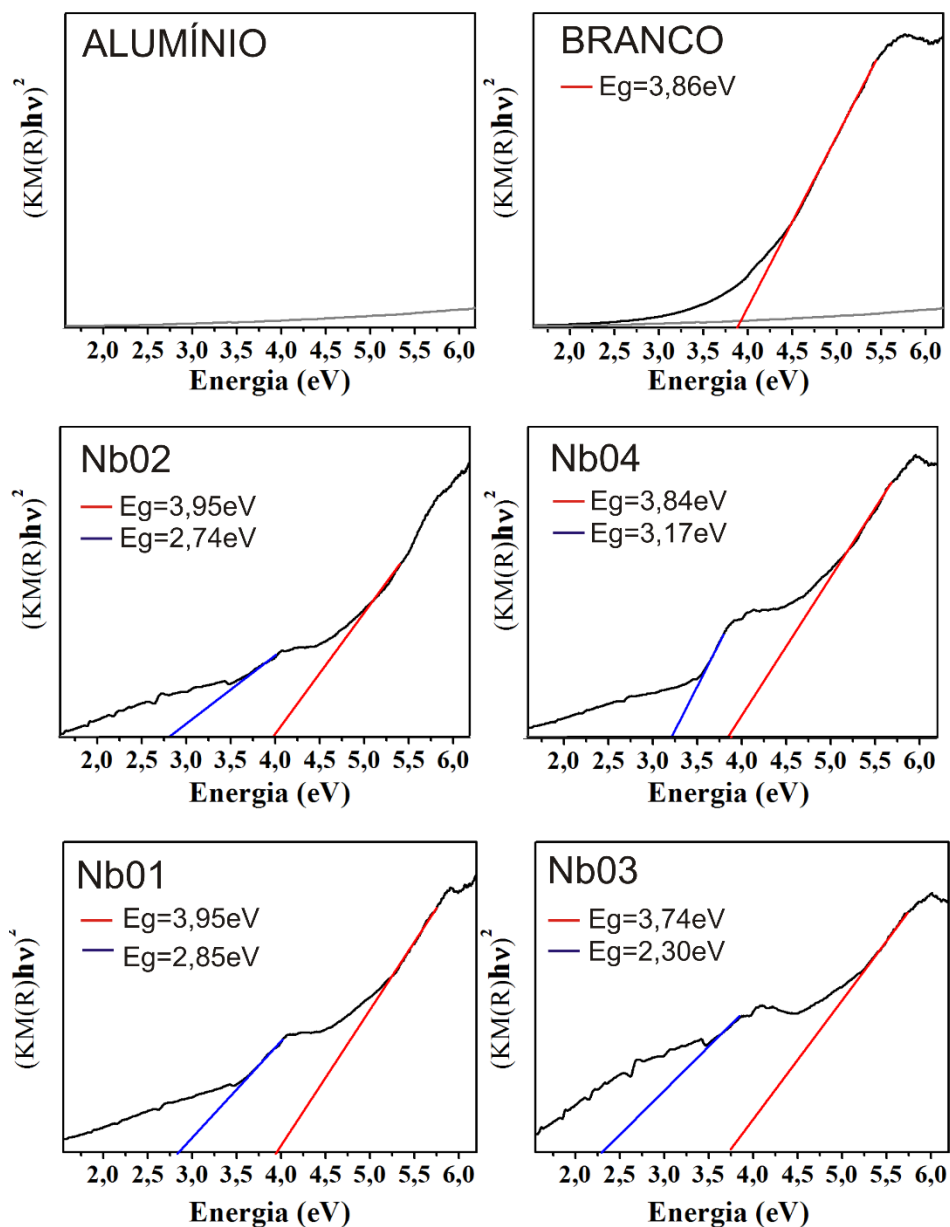
A análise de espectroscopia de energia dispersiva de raios-x (EDS) dos revestimentos preparados à 36000 mC/cm² (Tabela 7), revela que o percentual atômico de nióbio aumenta significativamente, à medida que a concentração do complexo oxaloniobato de amônio e a temperatura nas anodizações aumenta (NbO₂ e NbO₄), indicando que, os valores somados das fases (H-Nb₂O₅ e T-Nb₂O₅) também apresentam os maiores valores de tamanho de cristalito nestas condições (Tabela 10). Isso sugere que, a mobilidade das espécies iônicas e a resistividade do eletrólito podem vir a causar diferenças significativas entre os valores de magnitude dos tamanhos de cristalito para as fases obtidas nas quatro condições de síntese dos revestimentos. Ainda é possível observar que o tamanho do cristalito da fase γ -Al₂O₃ cúbica apresentou variação significativa entre todas as condições em relação ao branco sem nióbio (Figura 21-B) .

5.5 Investigação preliminar das propriedades eletrônicas – TAUC

Os valores de energia de *band gap* (E_g) do branco sem nióbio e das quatro condições preparadas dos filmes anódicos Nb-Al₂O₃ foram estimados a partir da extrapolação das retas perpendiculares dos gráficos de Tauc, até a intersecção do eixo das abscissas, de acordo com a equação 8 e representados na Figura 22. Pela análise das retas traçadas em vermelho, observa-se que todos os revestimentos tratados por PEO apresentaram degraus que geram valores de energia próximos em relação ao branco sem nióbio observado, que apresentou um valor de 3,86 eV e uma borda de absorção de 321nm.

A incorporação de espécies aniônicas provenientes do complexo nos revestimentos, pode formar compostos de óxido mistos e não estequiométricos, podendo gerar diversos degraus de absorção observados nos gráficos (Figura 22). Uma possível explicação para esses valores de degraus, pode estar associados a formação das fases cristalinas (provenientes da presença de espécies aniônicas agregadas do eletrólito) nestes materiais, assim como a geração de defeitos decorrentes das condições de síntese e que podem ter um efeito profundo nas propriedades eletrônicas [16].

Figura 22 – Gráficos de Tauc utilizando a função de Kubelka-Munck para a extrapolação dos valores de energia de bandgap do branco sem nióbio e dos filmes anódicos Nb-Al₂O₃.



Dentre os valores de energia estimados para os filmes anódicos Nb-Al₂O₃, as condições Nb01 e Nb04 apresentam dois degraus que geram valores de energia mais próximos dos valores encontrados na literatura [21-41] para o Nb₂O₅ e γ -Al₂O₃ respectivamente, 3,1 eV e 7,6 eV. As condições Nb02 e Nb03 apresentaram valores de energia menores em relação as demais amostras. Por conta dos valores de energia estimados, os óxidos mistos apresentem um comportamento mais condutor em

relação ao revestimento formado sem a adição do complexo (Branco). Como foram observados vários degraus de energia nas amostras realizadas, mais estudos devem ser direcionados para compreender a natureza e sua correlação com as propriedades eletrônicas dos revestimentos obtidos.

A presença do Nb na estrutura e sua combinação com outros óxidos resultam em propriedades únicas, descritas amplamente na literatura como catalisadores de diversas reações químicas, pode-se destacar as reações que ocorrem devido à fotoexcitação de alguns compostos semicondutores que, dispersos em soluções ou em misturas de gases, promovem reações simultâneas de oxidação e redução das espécies no meio [21-46-79].

O estudo em torno das propriedades eletrônicas dos filmes anódicos Nb-Al₂O₃ não é trivial, e deve-se à possibilidade do material formado ser aplicado em testes de fotodegradação. Muitos pesquisadores [20-21-57-80] retratam que as reações podem levar à oxidação seletiva em processos como a foto-oxidação de compostos orgânicos e da água (*water splitting*) para a geração de hidrogênio molecular, ou à completa degradação de substratos orgânicos (poluentes) presentes no meio.

Muitas linhas de pesquisas envolvendo a aplicação de semicondutores em processos de fotocatalise heterogênea têm sido desenvolvidas continuamente, com grande interesse em se investigar alternativas ao TiO₂, que é o semicondutor mais utilizado até o momento. A utilização dos óxidos anódicos mistos Nb₂O₅/Al₂O₃, como esses produzidos neste trabalho seria uma alternativa promissora, visto que, a presença dos polimorfos de Nb₂O₅ (H-Nb₂O₅ e T-Nb₂O₅) na microestrutura do material confere propriedades eletrônicas interessantes que podem ser testados como revestimentos ativos sobre substratos metálicos, como suporte para catalisadores ou fotocatalisadores heterogêneos.

6 CONCLUSÕES

Os resultados do estudo da síntese de óxidos anódicos de $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Al}$ contendo nióbio pelo processo de PEO galvanostático, revelaram uma influência significativa das variáveis concentração e temperatura do eletrólito. A alteração das variáveis ocasionou modificações nas características e propriedades dos revestimentos.

Nos estudos do comportamento eletroquímico foram considerados satisfatórios, visto que, foi possível realizar todas as condições traçadas pelo planejamento fatorial 2^2 . Durante o crescimento dos filmes anódicos $\text{Nb-Al}_2\text{O}_3$ em solução contendo complexo oxaloniobato de amônio e hidróxido de amônio, foi observado um decréscimo de 19,50V na resposta eletroquímica Tensão Média de Oscilação durante regime de PEO nos cronopotenciogramas quando se dobrou a proporção do complexo com Nb (Nb02-Nb04).

Os resultados morfológicos e composicionais comprovaram que os substratos de Al foram recobertos com uma camada porosa e espessa, com morfologias diversificadas e dispersão irregular dos poros. As mudanças observadas podem estar associadas ao aumento das espécies iônicas em solução, que quando em maior quantidade promovem um aumento na condutividade iônica da solução e maior mobilidade de espécies a serem incorporadas. Contudo, a forte atração das cargas exercida pelo alto campo elétrico do PEO, favorece o transporte de íons entre as interfaces metal/óxido/eletrólito.

As amostras preparadas em um eletrólito com maior teor de Nb (Nb02-Nb04), apresentaram os maiores valores dos teores percentuais da incorporação deste elemento nos revestimentos, ou seja, um aumento percentual em média de 6,8% de Nb atômico. Assim, com o aumento de $0,025 \text{ mol L}^{-1}$ para $0,05 \text{ mol L}^{-1}$ na concentração do eletrólito houve uma redução de $10,3 \times 10^{-3} \text{ n}^\circ\text{poros}/\mu\text{m}^2$ em média sobre a densidade de poros e um decréscimo de $1084,8 \mu\text{m}^2$ em média da área total dos poros. No entanto, as amostras preparadas em eletrólito com menor teor de Nb (Nb01-Nb03), apresentaram os maiores valores de densidade de poros sobre as morfologias.

A variável temperatura média também afetou a morfologia das amostras (Nb03 e Nb04), ou seja, com o aumento de $11,5^\circ\text{C}$ para $18,7^\circ\text{C}$ na temperatura do eletrólito, houve uma redução de $6,5 \times 10^{-3} \text{ n}^\circ\text{poros}/\mu\text{m}^2$ em média na densidade de poros e um decréscimo de $394,6 \mu\text{m}^2$ em média da área total dos poros.

A interação das variáveis investigadas resultou em um efeito sinérgico, verificado na área total de poros, com uma redução $357,5\mu\text{m}^2$ em média sobre as áreas verificadas quando as duas variáveis foram modificadas simultaneamente. Os histogramas plotados da frequência absoluta em função da área, comprovam que os valores de área individual dos poros estão entre 0 e $2\mu\text{m}^2$. Sendo a área média avaliada em aproximadamente $1,62\pm 0,22\mu\text{m}^2$.

A análise dos difratogramas dos filmes anódicos Nb-Al₂O₃ revelou a presença das fases cristalinas γ -Al₂O₃ e de polimorfos de Nióbio (H-Nb₂O₅ e T-Nb₂O₅). Os valores obtidos de tamanho de cristalito de cada fase sofreram influência das condições de preparo. Isso sugere que, a mobilidade das espécies iônicas e a resistividade do eletrólito podem vir a causar diferenças significativas entre os valores de magnitude dos tamanhos de cristalito para as fases obtidas nas quatro condições de síntese dos revestimentos.

A incorporação de espécies aniônicas proveniente do complexo nos revestimentos, podem indicar que haverá vários degraus de energia nas amostras realizadas, podendo formar compostos de óxidos mistos e não estequiométricos. Uma possível explicação pode estar associada a formação das fases cristalinas nestes materiais, assim como a geração de defeitos decorrentes das condições de síntese e que podem ter um efeito profundo nas propriedades eletrônicas.

A utilização dos óxidos anódicos mistos Nb₂O₅/Al₂O₃, como esses produzidos neste trabalho seria uma alternativa promissora, visto que, a presença dos polimorfos de Nb₂O₅ (H-Nb₂O₅ e T-Nb₂O₅) na microestrutura do material confere propriedades eletrônicas interessantes que podem ser testados como revestimentos ativos sobre substratos metálicos, como suporte para catalisadores ou fotocatalisadores heterogêneos.

SUGESTÕES FUTURAS

Os resultados deste trabalho mostraram-se bastante promissores, devido a essa premissa, sugere-se a realização de análises quantitativas alternativas ao EDS realizado neste trabalho, para a determinação do teor de nióbio incorporado nos revestimentos formados, como a análise de RBS e a quantificação das fases cristalinas pelo método de Rietveld.

A técnica quimiométrica abordada neste trabalho permite o mapeamento da influência das variáveis experimentais (concentração e temperatura do eletrólito) dos filmes anódicos Nb-Al₂O₃. Todavia o planejamento fatorial 2², possibilita uma análise exploratória inicial do sistema, dessa forma, a exploração de outras variáveis (densidade corrente, tempo de anodização, fase cristalina formada, entre outros) poderia vir a enriquecer o planejamento, tornando-o um planejamento de 2³, 2⁴ e obtendo mais respostas aos efeitos das variáveis.

Como discutido anteriormente, os óxidos anódicos mistos de Nb₂O₅/Al₂O₃, apresentam propriedades microestruturais e ópticas promissoras, estudos direcionados na aplicação dos revestimentos como suportes catalíticos ou fotocatalisadores devem ser avaliados e aprofundados.

REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] TRIVINHO-STRIXINO, F.; SANTOS, J. S.; SIKORA, M. S. **Síntese Eletroquímica de Materiais Nanoestruturados**. In: DA RÓZ, A. L.; LEITE, F. L.; FERREIRA, M.; OLIVEIRA JR., O. N. Nanoestruturas: Princípios e Aplicações. Rio de Janeiro. Elsevier, v. 1. cap. 3, p. 63-110. 2015.
- [2] LU, X.; MOHEDANO, M.; BLAWERT, C.; MATYKINA, E. et al. **Plasma electrolytic oxidation coatings with particle additions – A review**. Surface and Coatings Technology, v. 307, n., p. 1165-1182, 2016.
- [3] MOHEDANO, M.; LU, X.; MATYKINA, E.; BLAWERT, C. et al. **Plasma Electrolytic Oxidation (PEO) of Metals and Alloys**. In: WANDELT, K. Encyclopedia of Interfacial Chemistry. Elsevier. cap., p. 423-438. 2018.
- [4] IKONOPISOV, S. **Theory of Electrical Breakdown During Formation of Barrier Anodic Films**. Electrochimica Acta, v. 22, n. 10, p. 1077-1082, 1977.
- [5] YEROKHIN, A.; KHAN, R. H. U. **4 - Anodising of light alloys**. In: DONG, H. (Ed.). Surface Engineering of Light Alloys. Woodhead Publishing. cap., p. 83-109. 2010.
- [6] MATYKINA, E.; ARRABAL, R.; MOHEDANO, M.; MINGO, B. 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, 2017.
- [7] LOSIC, D. S. A. **Nanoporous Alumina: Fabrication, Structure, Properties and Applications**. Springer. 2015.
- [8] MONTEMOR, M. F. **Functional and smart coatings for corrosion protection: A review of recent advances**. Surface and Coatings Technology, v. 258, n., p. 17-37, 2014.
- [9] YEROKHIN, A. L.; NIE, X.; LEYLAND, A.; MATTHEWS, A. et al. **Plasma electrolysis for surface engineering**. Surface and Coatings Technology, v. 122, n. 2, p. 73-93, 1999.
- [10] MATYKINA, E.; ARRABAL, R.; SCURR, D. J.; BARON, A. et al. **Investigation of the mechanism of plasma electrolytic oxidation of aluminium using O-18 tracer**. Corrosion Science, v. 52, n. 3, p. 1070-1076, 2010.
- [11] SIKORA, M. S.; CARSTENSEN, J.; FOLL, H.; PEREIRA, E. C. **Theoretical Calculation of the Local Heating Effect on the Crystallization of TiO₂ Prepared by Sparking Anodization**. Current Nanoscience, v. 11, n. 3, p. 263-270, 2015.
- [12] SIKORA, M. S.; TRIVINHO-STRIXINO, F.; BELLO, M.; PEREIRA, E. C. **Using a galvanostatic anodization system as a water heater**. Journal of Applied Electrochemistry, v. 39, n. 10, p. 1883-1887, 2009.

- [13] JEĐRUSIK, M. D., A.; KOPIA, A. . **Characterisation of oxide coatings produced on aluminum alloys by MAO and chemical methods**. Metallurgy and Foundry Engineering, v. 63, n. 1, p. 125-128, 2018.
- [14] YANG, W.; XU, D.; CHEN, J.; LIU, J. et al. **Characterization of self-sealing MAO ceramic coatings with green or black color on an Al alloy**. RSC Advances, v. 7, n. 3, p. 1597-1605, 2017.
- [15] YANG, Y.; WU, H. **Effect of current density on corrosion resistance of micro-arc oxide coatings on magnesium alloy**. Transactions of Nonferrous Metals Society of China, v. 20, n., p. s688-s692, 2010.
- [16] PARKHUTIK, V. P.; ALBELLA, J. M.; MARTINEZ-DUART, J. M. **Electric Breakdown in Anodic Oxide Films**. In: CONWAY, B. E.;BOCKRIS, J. O. M.;WHITE, R. E. Moderns Aspects of Electrochemistry. Plenum Press, v.23. cap. 5, p. 315-391. 1992.
- [17] LEACH, J. S. L.; PEARSON, B. R. **Crystallization in Anodic Oxide-Films**. Corrosion Science, v. 28, n., p. 43, 1988.
- [18] NEUFELD, P.; AKBAR, M.; ASHDOWN, R.; NAGPAUL, N. K. **Crystallization of Anodic Al₂O₃**. Electrochimica Acta, v. 17, n., p. 1543, 1972.
- [19] DURADZHY, V. N.; PARSADANYAN, A. S. **Metal Heating in Electrolytic Plasma**. Kishinev: Shtiintsa. 1988.
- [20] MENDES, F. M. T.; PEREZ, C. A.; SOARES, R. R.; NORONHA, F. B. et al. **Ammonium complex of niobium as a precursor for the preparation of Nb₂O₅/Al₂O₃ catalysts**. Catalysis Today, v. 78, n. 1, p. 449-458, 2003.
- [21] LOPES, O. F.; MENDONÇA, V. R. D.; SILVA, F. B. F.; PARIS, E. C. et al. **Óxidos de nióbio: uma visão sobre a síntese do nb₂o₅ e sua aplicação em fotocatalise heterogênea**. Química Nova, v. 38, n., p. 106-117, 2015.
- [22] YOUNG, L. **Anodic Oxide Films on Niobium - Thickness, Dielectric Constant, Dispersion, Reflection Minima, Formation Field Strength, and Surface Area**. Canadian Journal of Chemistry-Revue Canadienne De Chimie, v. 38, n. 7, p. 1141-1147, 1960.
- [23] VERMILYEA, D. A. **Stresses in anodic films**. Journal of The Electrochemical Society, v. 110, n., p. 345-346, 1963.
- [24] DRAPER, P. H. G.; HARVEY, J. **Structure of Anodic Films .1. an Electron Diffraction Examination of Products of Anodic Oxidation on Tantalum, Niobium and Zirconium**. Acta Metallurgica, v. 11, n. 8, p. 873-875, 1963.

- [25] ALBELLA, J. M.; MONTERO, I.; MARTINEZ-DUART, J. M. **Theory of avalanche breakdown during anodic oxidation**. *Electrochimica Acta*, v. 32, n. 2, p. 255-258, 1987.
- [26] KRZAKALA, A.; KAZEK-KESIK, A.; SIMKA, W. **Application of plasma electrolytic oxidation to bioactive surface formation on titanium and its alloys**. *RSC Advances*, v. 3, n. 43, p. 19725-19743, 2013.
- [27] STOJADINOVIC, S.; VASILIC, R.; BELCA, I.; PETKOVIC, M. et al. **Characterization of the plasma electrolytic oxidation of aluminium in sodium tungstate**. *Corrosion Science*, v. 52, n., p. 3258-3265, 2010.
- [28] GUPTA, P.; TENHUNDFELD, G.; DAIGLE, E. O.; RYABKOV, D. **Electrolytic plasma technology: Science and engineering—An overview**. *Surface and Coatings Technology*, v. 201, n. 21, p. 8746-8760, 2007.
- [29] XIN, Y. C.; CHU, P. K. **11 - Plasma immersion ion implantation (PIII) of light alloys**. In: DONG, H. *Surface Engineering of Light Alloys*. Woodhead Publishing. cap.11, p. 362-397. 2010.
- [30] D'ALKAINE, C. V.; DE SOUZA, L. M. M.; NART, F. C. **The anodic behaviour of niobium. The state of the art**. *Corrosion Science*, v. 34, n. 1, p. 109-115, 1993.
- [31] HUSSEIN, R. O.; NIE, X.; NORTHWOOD, D. O.; YEROKHIN, A. et al. **Spectroscopic study of electrolytic plasma and discharging behaviour during the plasma electrolytic oxidation (PEO) process**. *Journal of Physics D: Applied Physics*, v. 43, n., p.105-203, 2010.
- [32] MATYKINA, E.; ARRABAL, R.; PARDO, A.; MOHEDANO, M. et al. **Energy-efficient PEO process of aluminium alloys**. *Materials Letters*, v. 127, n., p. 13-16, 2014.
- [33] YEROKHIN, A. L.; SNIZHKO, L. O.; GUREVINA, N. L.; LEYLAND, A. et al. **Discharge characterization in plasma electrolytic oxidation of aluminium**. *Journal of Physics D: Applied Physics*, v. 36, n. 17, p. 21-10, 2003.
- [34] SOWA, M.; SIMKA, W. **Electrochemical behavior of plasma electrolytically oxidized niobium in simulated physiological environment**. *Surface and Coatings Technology*, v. 344, n., p. 121-131, 2018.
- [35] LIU, X.; WANG, S.; DU, N.; LI, X. et al. **Evolution of the Three-Dimensional Structure and Growth Model of Plasma Electrolytic Oxidation Coatings on 1060 Aluminum Alloy**. *Coatings*, v. 8, n. 3, p. 105, 2018.
- [36] DEHNAVI, V. **Surface Modification of Aluminum Alloys by Plasma Electrolytic Oxidation**, *Electronic Thesis and Dissertation Repository*, Ontario, Canada, p. 216, 2014.

- [37] DAVIES, J. A.; DOMEIJ, B.; PRINGLE, J. P. S.; BROWN, F. **The Migration of Metal and Oxygen during Anodic Film Formation**. Journal of The Electrochemical Society, v. 112, n., p. 675-680, 1965.
- [38] HUSSEIN, R. O.; NORTHWOOD, D. O. **Influence of process parameters on electrolytic plasma discharging behaviour and aluminum oxide coating microstructure**. Surface & Coatings Technology, v. 205, n., p. 1659–1667, 2010.
- [39] PRINGLE, J. P. S. **The Anodic-Oxidation of Superimposed Metallic Layers - Theory**. Electrochimica Acta, v. 25, n. 11, p. 1423-1437, 1980.
- [40] SULKA, G. D.; STEPNIOWSKI, W. J. **Structural features of self-organized nanopore arrays formed by anodization of aluminum in oxalic acid at relatively high temperatures**. Electrochimica Acta, v. 54, n. 14, p. 3683-3691, 2009.
- [41] FILATOVA, E. O.; KONASHUK, A. S. **Interpretation of the Changing the Band Gap of Al₂O₃ Depending on Its Crystalline Form: Connection with Different Local Symmetries**. The Journal of Physical Chemistry C, v. 119, n. 35, p. 20755-20761, 2015.
- [42] KAWASAKI, J. M. **Resistividade elétrica de cerâmicas de alumina a temperatura ambiente e à 600°C**. Dissertação de Mestrado, Universidade Federal de São Carlos, 1992.
- [43] ROBERT, V. D.; VIKAS, P.; JUSTIN, L. A.; JEFFREY, P. A. et al. **Hybrid nanostructured coatings for corrosion protection of base metals: a sustainability perspective**. Materials Research Express, v. 2, n. 3, p. 032001, 2015.
- [44] BRAUER, G. **Die Oxyde des Niobs**. Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie, v. 248, n. 1, p. 1-31, 1941.
- [45] FREVEL, L. K.; RINN, H. W. **Powder Diffraction Standards for Niobium Pentoxide and Tantalum Pentoxide**. Analytical Chemistry, v. 27, n. 8, p. 1329-1330, 1955.
- [46] NICO, C.; MONTEIRO, T.; GRAÇA, M. P. F. **Niobium oxides and niobates physical properties: Review and prospects**. Progress in Materials Science, v. 80, n., p. 1-37, 2016.
- [47] YAO, D. D.; RANI, R. A.; O'MULLANE, A. P.; KALANTAR-ZADEH, K. et al. **High Performance Electrochromic Devices Based on Anodized Nanoporous Nb₂O₅**. The Journal of Physical Chemistry C, v. 118, n. 1, p. 476-481, 2014.
- [48] WARING, J. L.; ROTH, R. S.; PARKER, H. S. **Temperature-pressure phase relationships in niobium pentoxide**. National Bureau of Standards, v. 77A, n., p 705, 1973.

- [49] AEGERTER, M. A. **Sol-gel niobium pentoxide: A promising material for electrochromic coatings, batteries, nanocrystalline solar cells and catalysis.** *Solar Energy Materials and Solar Cells*, v. 68, n. 3, p. 401-422, 2001.
- [50] ZHOU, X.; YE, L.; CHI EDMAN TSANG, S. **Nanostructured Nb₂O₅ catalysts AU - Zhao, Yun.** *Nano Reviews*, v. 3, n. 1, p. 17631, 2012.
- [51] ABDUL RANI, R.; ZOOLFAKAR, A. S.; SUBBIAH, J.; OU, J. Z. et al. **Highly ordered anodized Nb₂O₅ nanochannels for dye-sensitized solar cells.** *Electrochemistry Communications*, v. 40, n., p. 20-23, 2014.
- [52] XIA, J.; MASAKI, N.; JIANG, K.; YANAGIDA, S. **Fabrication and characterization of thin Nb₂O₅ blocking layers for ionic liquid-based dye-sensitized solar cells.** *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, v. 188, n. 1, p. 120-127, 2007.
- [53] SMITH, J. F.; CARLSON, O. N.; DE AVILLEZ, R. R. **The niobium-carbon system.** *Journal of Nuclear Materials*, v. 148, n. 1, p. 1-16, 1987.
- [54] HASHEMZADEH, F.; RAHIMI, R.; GHAFARINEJAD, A. **Mesoporous nanostructures of Nb₂O₅ obtained by an EISA route for the treatment of malachite green dye-contaminated aqueous solution under UV and visible light irradiation.** *Ceramics International*, v. 40, n. 7, Part A, p. 9817-9829, 2014.
- [55] ISMAIL, A. A.; BAHNEMANN, D. W. **Photochemical splitting of water for hydrogen production by photocatalysis: A review.** *Solar Energy Materials and Solar Cells*, v. 128, n., p. 85-101, 2014.
- [56] PRADO, A. G. S.; BOLZON, L. B.; PEDROSO, C. P.; MOURA, A. O. et al. **Nb₂O₅ as efficient and recyclable photocatalyst for indigo carmine degradation.** *Applied Catalysis B: Environmental*, v. 82, n. 3, p. 219-224, 2008.
- [57] ORSETTI, F. R. **Fotocatálise heterogênea ems substratos de titânio tratados por oxidação eletrolítica assistida a plasma.** *Dissertação de Mestrado, Universidade Estadual Paulista Júlio de Mesquita Filho*, 2017.
- [58] 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, n., p. 99-105, 2013.
- [59] IKONOPISOV, S.; GIRGINOV, A.; MACHKOVA, M. **Electrical Breaking Down of Barrier Anodic Films During Their Formation.** *Electrochimica Acta*, v. 24, n. 4, p. 451-456, 1979.
- [60] ALMEIDA, D. S.; SILVA, C. R. M.; NONO, M. C. A.; CAIRO, C. A. A. **EB-PVD TBCs of zirconia co-doped with yttria and niobia, a microstructural investigation.** *Surface & Coatings Technology*, v. 200, n. 8, p. 2827-2833, 2006.

- [61] TRIVINHO-STRIXINO, F.; GUIMARÃES, E. G.; PEREIRA, E. C. **Zirconium oxide anodic films: Optical and structural properties**. Chemical Physics Letters, v. 461, n., p. 82-86, 2008.
- [62] SANTOS, J. S.; LEMOS, S. G.; GONÇALVES, W. N.; BRUNO, O. M. et al. **Characterization of electrical discharges during spark anodization of zirconium in different electrolytes**. Electrochimica Acta, v. 130, n., p. 477–487, 2014.
- [63] MONTERO, I.; ALBELLA, J. M.; MARTINEZ-DUART, J. M. **Influence of Electrolyte Concentration on the Anodization and Breakdown Characteristics of Ta₂O₅ Films**. Journal of The Electrochemical Society, v. 132, n. 4, p. 814-818, 1985.
- [64] DIQUARTO, F.; PIAZZA, S.; SUNSERI, C. **A Phenomenological Approach to the Mechanical Breakdown of Anodic Oxide-Films on Zirconium**. Corrosion Science, v. 26, n. 3, p. 213-221, 1986.
- [65] CANTELLI, L.; SANTOS, J. S.; TRIVINHO-STRIXINO, F. **The effect of anodization temperature on optical properties of nanoporous anodic alumina (NAA) film**. Journal of Electroanalytical Chemistry, 2016.
- [66] BELO, M. E. R. B. **Modificação de Filmes de óxido de zircônio por dopagem anódica**. Tese de Doutorado. Unversidade Federal de São Carlos, 2007.
- [67] BARD, A. J.; FAULKNER, L. R.; . **Electrochemical Methods - Fundamentals and Applications**. New York: John Wiley & Sons, 1980.
- [68] ALBELLA, J. M.; MONTERO, I.; MARTINEZDUART, J. M. **Anodization and Breakdown Model of Ta₂O₅ Films**. Thin Solid Films, v. 125, n. 1-2, p. 57-62, 1985.
- [69] SLUGINOV, N. **Electric discharges in water**. J Russ Phys Chem Soc, v. 12, n. 12, p. 193, 1980.
- [70] KATO, M.; UCHIDA, E.; KUDO, T. **Influence of Anion on the Breakdown Voltage of Barrier-Type Anodic Oxide Film on Aluminum**. Journal of the Metal Finishing Society of Japan, v. 35, n. 10, p. 475-479, 1984.
- [71] OREL, Z. C.; GUNDE, M. K.; OREL, B. **Application of the Kubelka-Munk theory for the determination of the optical properties of solar absorbing paints**. Progress in Organic Coatings, v. 30, n. 1, p. 59-66, 1997.
- [72] WOOD, D. L.; TAUC, J. **Weak Absorption Tails in Amorphous Semiconductors**. Physical Review B, v. 5, n. 8, p. 3144-3151, 1972.
- [73] SHIMADZU. **Measurements of Band Gap in Compound Semiconductors – Band Gap Determination from Diffuse Reflectance Spectra - Spectrophotometric Analysis**. No. A428, 2017.
- [74] BRUNS, E.; SCARMINIO, I.S.; BARROS-NETO, B. **Statiscal Design - Chemometrics 1**. Amsterdan. Elsevier Science, 2006.

- [75] WANG, R.-Q.; WU, Y.-K.; WU, G.-R.; CHEN, D. et al. **An investigation about the evolution of microstructure and composition difference between two interfaces of plasma electrolytic oxidation coatings on Al.** Journal of Alloys and Compounds, v. 753, n., p. 272-281, 2018.
- [76] HUSSEIN, R. O.; NORTHWOOD, D. O.; NIE, X. **Coating growth behavior during the plasma electrolytic oxidation process.** Journal of Vacuum Science & Technology A, v. 28, n. 4, p. 766-773, 2010.
- [77] MEYER, B.; GRUEHN, R. **Investigation of Metastable Niobium Oxides by Transmission Electron Microscopy**¹. Comments on Inorganic Chemistry, v. 1, n. 6, p. 361-377, 1982.
- [78] SCHÄFER, H.; GRUEHN, R.; SCHULTE, F. **The Modifications of Niobium Pentoxide.** Angewandte Chemie International Edition in English, v. 5, n. 1, p. 40-52, 1966.
- [79] ZHUIYKOV, S. **Two-dimensional semiconductor nanocrystals: new direction in science and technology.** Nanostructured Semiconductor Oxides for the Next Generation of Electronics and Functional Devices. Woodhead Publishing, c. 4, p. 139-212. 2014.
- [80] LOPES, O. F. **Síntese e Caracterização de nanopartículas de Nb₂O₅ e estudo de suas propriedades fotocatalíticas.** Dissertação de Mestrado. Universidade Federal de São Carlos, 2013.