



UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS  
CCTS  
LICENCIATURA EM QUÍMICA

JONATA RODRIGUES DIAS BATISTA

SÍNTESE DE FILME DE Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> POR OXIDAÇÃO ELETROLÍTICA ASSISTIDA A  
PLASMA (PEO) COM REGIME OSCILATÓRIO

Sorocaba

2021

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS  
CCTS  
LICENCIATURA EM QUÍMICA

JONATA RODRIGUES DIAS BATISTA

SÍNTESE DE FILME DE Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> POR OXIDAÇÃO ELETROLÍTICA ASSISTIDA A  
PLASMA (PEO) COM REGIME OSCILATÓRIO

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado ao  
Curso de Graduação em Química, para obtenção  
do título de Licenciado em Química.

Orientação: Prof. Dr. Francisco Trivinho Strixino.

Sorocaba

2021

**FUNDAÇÃO UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS****COORDENAÇÃO DO CURSO DE LICENCIATURA EM QUÍMICA - CCQL-So/CCTS**

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

Telefone: (15) 32296128 - <http://www.ufscar.br>

DP-TCC-FA nº 3/2021/CCQL-So/CCTS

**Graduação: Defesa Pública de Trabalho de Conclusão de Curso****Folha Aprovação (GDP-TCC-FA)****FOLHA DE APROVAÇÃO****JONATA RODRIGUES DIAS BATISTA****SÍNTESE DE FILME DE NB2O5 POR OXIDAÇÃO ELETROLÍTICA ASSISTIDA À PLASMA (PEO) COM REGIME OSCILATÓRIO****Trabalho de Conclusão de Curso****Universidade Federal de São Carlos – Campus Sorocaba**

Sorocaba, 11 de junho de 2021

**ASSINATURAS E CIÊNCIAS**

<b>Cargo/Função</b>	<b>Nome Completo</b>
Orientador	Prof. Dr. Francisco Trivinho Strixino

Cargo/Função	Nome Completo
Membro da Banca 1	Prof. Dr. Giovanni Pimenta Mambrini
Membro da Banca 2	Profa. Dra. Adriana de Oliveira Delgado Silva



Documento assinado eletronicamente por **Adriana de Oliveira Delgado Silva, Docente**, em 11/06/2021, às 11:16, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 6º, § 1º, do [Decreto nº 8.539, de 8 de outubro de 2015](#).



Documento assinado eletronicamente por **Giovanni Pimenta Mambrini, Docente**, em 11/06/2021, às 11:16, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 6º, § 1º, do [Decreto nº 8.539, de 8 de outubro de 2015](#).



Documento assinado eletronicamente por **Francisco Trivinho Strixino, Docente**, em 11/06/2021, às 11:16, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 6º, § 1º, do [Decreto nº 8.539, de 8 de outubro de 2015](#).



A autenticidade deste documento pode ser conferida no site <https://sei.ufscar.br/autenticacao>, informando o código verificador **0418112** e o código CRC **0620F07F**.

**Referência:** Caso responda a este documento, indicar expressamente o Processo nº 23112.010828/2021-47

SEI nº 0418112

Modelo de Documento: Grad: Defesa TCC: Folha Aprovação, versão de 02/Agosto/2019

## **DEDICATÓRIA**

Dedico esse trabalho aos meus pais: Altimar e Anisia, aos meus irmãos: Flávio e Marcos, aos meus amigos e a todos os professores que me acompanharam na jornada que foi o Ensino Superior. E dedico esse trabalho à memória dos meus avós: Saturnino, Secundino e Santana.

## **AGRADECIMENTOS**

Primeiramente devo agradecer aqueles que me auxiliaram diretamente com a realização do TCC, como meu orientador o Prof. Dr. Francisco Trivinho Strixino e a M.Sc. Patrícia dos Santos Araújo, que foram atenciosos e demonstraram grande paciência comigo.

Agradeço aos meus pais por me darem apoio e suporte mesmo em meio a uma pandemia, sendo carinhosos e atenciosos durante todo o tempo.

Agradeço à UFSCar por fornecer um ambiente proveitoso para meu crescimento pessoal e profissional.

E, como numa história de detetive, é uma alegria formular perguntas-chave, elaborar explicações alternativas e talvez até acelerar o processo de descoberta científica.

Carl Sagan

## RESUMO

O presente trabalho tem como objetivo investigar a amplitude, o período, a temperatura de cinco ciclos do fenômeno oscilatório em três densidades de corrente e como esse comportamento pode influenciar as características do revestimento. Durante a síntese de filmes anódicos de  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  no processo de oxidação eletrolítica assistida a plasma, ou *Plasma Electrolytic Oxidation* (PEO), em condições específicas, constatou-se um fenômeno oscilatório incomum ao se analisar curvas de tensão vs tempo. Para analisar esse comportamento preparou-se um sistema composto por eletrólito  $\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4$  com concentração de  $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ , uma temperatura inicial de  $15^\circ\text{C}$  e um substrato de nióbio polido com área de  $100 \text{ mm}^2$ . Dada essas condições, utilizou-se três amostras submetidas à diferentes densidades de corrente: 5, 10 e  $20 \text{ mA.cm}^{-1}$  em que foi analisado o comportamento das curvas de tensão vs tempo. Foram caracterizadas as propriedades morfológicas e microestruturas dos filmes óxidos formados sob regime oscilatório. Os estudos demonstraram que a amplitude e o período médio das oscilações apresentaram a tendência de aumentar com o aumento da densidade de corrente e a temperatura média apresentou o mesmo comportamento. Com base na literatura, descreveu-se o mecanismo de comportamento oscilatório relacionado ao descolamento e reconstrução do filme, formando diversas camadas. Observou-se também a difícil reprodutibilidade do fenômeno oscilatório, pois diferentes amostras na condição de  $10 \text{ mA.cm}^{-1}$  apresentaram comportamentos distintos das curvas oscilatórias, o que pode ser causado pela influência que o processo pode sofrer devido a variações nos parâmetros da temperatura e agitação. A caracterização dos filmes anódicos demonstrou a predominante presença dos elementos nióbio e oxigênio e uma estrutura ortorrômbica de  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ . O filme apresentou características porosas e com diversas rachaduras, com o aumento da densidade dos poros na superfície relacionado ao aumento da densidade de corrente. Os valores de bandgap dos revestimentos óxidos formados foram inferiores ao encontrado na literatura para  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ . O estudo do fenômeno oscilatório na síntese de  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  nas condições específicas, contribuiu para a compreensão de como o comportamento é influenciado pela densidade de corrente e como pode modificar o filme anódico sintetizado.

**Palavras-chave:** Fenômeno oscilatório.  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ . PEO.

## ABSTRACT

The present work aims to investigate the amplitude, the period, the temperature of five cycles of the oscillatory phenomenon in three current densities and how this behavior can affect the characteristics of the anodic film. During the synthesis of Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> anodic films in the plasma-assisted electrolytic oxidation process, or Plasma Electrolytic Oxidation (PEO), under specific conditions, an unusual oscillatory phenomenon was observed when analyzing the voltage vs. time curves. A system composed of a C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>O<sub>4</sub> electrolyte with a concentration of 0.1 mol.L<sup>-1</sup>, an initial temperature of 15°C, and a polished niobium substrate with an area of 100 mm<sup>2</sup> was prepared. Given these conditions, three of them were used at different current densities: 5, 10, and 20 mA.cm<sup>-1</sup>, where the voltage vs. time curves were analyzed. The produced films were characterized for morphological and microstructure properties formed under an oscillatory regime. Studies have shown that the amplitude and the average period of oscillations tend to increase with increasing current densities, the average temperature exhibiting the same behavior. Based on the literature, the mechanism of oscillatory behavior is related to the detachment and reconstruction of the film, forming several layers. The difficult reproducibility of the oscillatory phenomenon was also observed since different replicates of the sample of 10 mA.cm<sup>-1</sup> originate different curve shapes, a result of the sensitivity of the process with variations in temperature and simultaneous dissipation parameters. The characterizations of anodic films showed a predominant presence of niobium and oxygen and an orthorhombic structure of Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>. The film has porous characteristics and has several cracks, with an increase in the density of pores on the surface related to an increase in current density. The bandgap values of the oxide coatings formed were lower than those found in the literature for Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>. Studying the oscillatory phenomenon in the synthesis of Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> under the specified conditions contributes to understanding how the oscillatory behavior is influenced by the current density and can modify the synthesized anodic film.

**Keywords:** Oscillatory phenomenon. Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>. PEO.

**LISTA DE TABELAS**

Tabela 1- Densidades de corrente concentração do eletrólito das três amostras anodizadas...24	24
Tabela 2- Parâmetros de antes e depois da anodização para as amostras e suas replicatas.....25	25
Tabela 3 –.Informações sobre as curvas cronopotenciométricas e de temperatura em três densidades de corrente.....31	31
Tabela 4- Dados sobre os poros das amostras em três densidades de corrente. ....40	40
Tabela 5 – Teor de diferentes elementos nos filmes de Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> .....38	38
Tabela 6 – Bandgap de amostras em diferentes densidades de corrente. ....46	46

## LISTA DE FIGURAS

Figura 1- Cronopotenciograma do fenômeno oscilatório obtido experimentalmente no processo de PEO do Nb. ....	14
Figura 2–Esquema de uma célula eletrolítica para o processo de anodização. ....	16
Figura 3– esquema de uma (a) célula galvânica e de uma (b) célula eletrolítica. ....	18
Figura 4 – Estrutura típica de revestimentos de PEO. ....	19
Figura 5– Dois diferentes comportamentos que podem dar origem a micro descargas. ....	20
Figura 6–.Curvas cronopotenciométricas apresentando etapas de formação de um filme de óxido anódico. ....	21
Figura 7 - Oscilações da tensão no processo de anodização do silício em diferentes densidades de corrente: (1) 0,25; (2) 0,30; (3) 0,35 e (4) 0,5 mA.cm <sup>-2</sup> . ....	22
Figura 8– Representação do sistema montado para o processo de PEO. ....	26
Figura 9 - Cronopotenciograma da anodização do Nb ilustrando as 3 etapas distintas. ....	29
Figura 10 – Cronopotenciograma com registro de temperatura de três amostras em diferentes condições de densidade de corrente: (a) Nb05-1, (b) Nb10-2 (c) Nb20-1, sendo respectivamente 05, 10 e 20 mA.cm <sup>-1</sup> . ....	30
Figura 11 – Diferentes assinaturas das curvas cronopotenciométricas das diferentes amostras submetidas à densidade de corrente de 10 mA.cm <sup>-1</sup> . ....	33
Figura 12 – Curvas cronopotenciométricas de duas amostras de Nb10 na densidade de corrente de 10 mA.cm <sup>-1</sup> . ....	35
Figura 13 – Curvas cronopotenciométricas de três amostras de Nb10 na densidade de corrente de 10 mA.cm <sup>-1</sup> . ....	36
Figura 14 – Sobreposição do Fenômeno oscilatório das curvas cronopotenciométricas de três amostras Nb10-2, Nb10-3 e Nb10-9, com modificação para iniciarem no mesmo instante. ....	37
Figura 15 - Picos obtidos pelo EDS representando a intensidade dos elementos significativos presentes no filme óxido. ....	38
Figura 16 – Fotos de amostras do nióbio antes e depois da anodização em três densidades de corrente. ....	39
Figura 17– Micrografias de MEV com a presença dos poros nos filmes de Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> das três amostras e do substrato sem tratamento anódico (Branco): (A) Nb05-1, (B) Nb10-1, (C) Nb20-1 e (D) Branco. ....	40
Figura 18 – Difratoograma do filme óxido formado em três amostras: (1) Nb05-1, (2)Nb10-1, (3) Nb20-1 e E do substrato sem tratamento (Branco). ....	42

Figura 19– Gráfico da reflectância das amostras em função do comprimento de onda. ....	43
Figura 20– Gráfico da reflectância corrigida pela equação de Kubela-Munk em função do comprimento de onda, para as três amostras. ....	44
. Figura 21 – Esquema representando as bandas de valência, de condução e o <i>bandgap</i> de diferentes semicondutores (com energias em eV). ....	45
Figura 22 – Gráficos de Tauc utilizando valores corrigidos da reflectância difusa para a extrapolação dos valores de energia de Bandgap das diferentes amostras. ....	45

## SUMÁRIO

<b>1. INTRODUÇÃO</b> .....	13
<b>2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA</b> .....	15
<b>2.1. Nióbio</b> .....	15
<b>2.2. Passivação e anodização</b> .....	15
<b>2.3. Oxidação eletrolítica assistida a plasma (PEO)</b> .....	17
<b>2.5. Fenômeno oscilatório em anodizações</b> .....	21
<b>3. OBJETIVOS</b> .....	23
<b>4. MATERIAIS E MÉTODOS</b> .....	23
<b>4.1. Reagentes e materiais utilizados</b> .....	23
<b>4.2. Preparo dos materiais antes da síntese</b> .....	23
<b>4.3. Parâmetros do eletrólito otimizado</b> .....	24
<b>4.4. Síntese dos revestimentos anódicos</b> .....	25
<b>4.5. Caracterização das amostras</b> .....	26
<b>5. RESULTADOS E DISCUSSÃO</b> .....	28
<b>5.1. Análise das curvas galvanostática</b> .....	28
<b>5.2. Investigação da composição Química e do teor de Nióbio nas amostras</b> .....	37
<b>5.3. Caracterização por microscopia eletrônica de varredura (MEV)</b> .....	39
<b>5.4. Caracterização por difração de raios-x</b> .....	41
<b>5.5. Espectroscopia na região do UV-Vis.</b> .....	43
<b>6. CONCLUSÃO</b> .....	46
<b>7. SUGESTÕES FUTURAS</b> .....	48
<b>8. REFERÊNCIAS</b> .....	49

## 1. INTRODUÇÃO

O principal foco de estudo do presente trabalho é sobre o fenômeno oscilatório constatado em condições específicas durante a oxidação eletrolítica assistida a plasma, ou *Plasma Electrolytic Oxidation* (PEO). O processo conhecido como PEO em que o presente trabalho se baseia, é uma técnica na qual a superfície de certos materiais é modificada formando um filme de óxido altamente poroso [1,2], apresentando estrutura de grãos finos, podendo ser quase ou completamente amorfos [3] e podendo ter a adição de partículas a partir do eletrólito [4]. O processo pode ser aplicado em diversos metais como alumínio, magnésio, titânio, zircônio e nióbio, desta forma os revestimentos obtidos conferem ao substrato excelente resistência ao desgaste e à corrosão [5], alta biocompatibilidade e aplicações fotocatalíticas [6].

O processo de PEO é conhecido por formar diversas micro descargas elétricas de curta duração na superfície do metal-válvula e que influencia na estrutura do óxido formado [3]. Metais-válvula metais, quando polarizados, permitem a passagem de corrente em um sentido, mas resistiam a passagem de corrente no sentido contrário. O PEO utiliza elevadas diferenças de potencial entre o substrato e os eletrodos auxiliares na presença de um eletrólito para crescimento do filme óxido [5]. Ao se anodizar metais válvula em regime PEO, o óxido formado atinge o ponto de ruptura dielétrica e que é acompanhada de micro descargas de curta duração distribuídas uniformemente por toda a superfície do substrato em contato com o eletrólito [2,7].

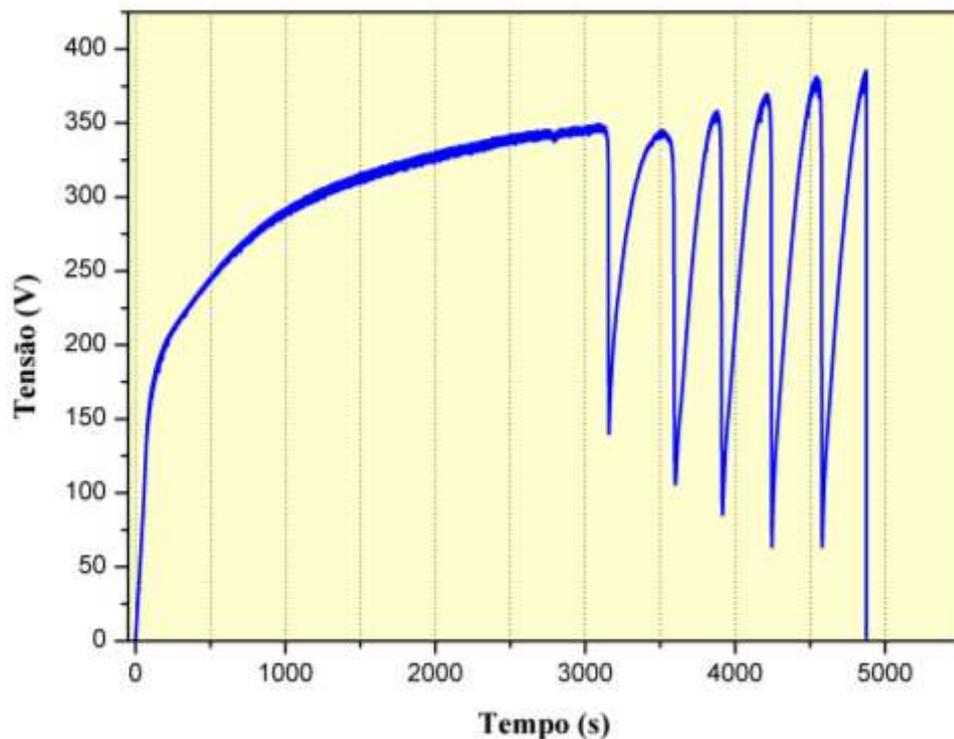
O comportamento oscilatório na literatura demonstrou considerável influência na morfologia dos revestimentos de filmes óxidos. Como por exemplo na formação dos poros nos revestimentos de dióxido de titânio, resultando em estruturas desordenadas e porosas com diferentes diâmetros [8]. Ainda não existem muitos estudos que indiquem como as modificações nos filmes óxidos formados no regime oscilatório exercem influência nas propriedades de resistência a corrosão, desgaste, adesão de substâncias dos revestimentos.

Neste trabalho foi utilizado um substrato de nióbio metálico submetido ao processo de PEO com um eletrólito de ácido oxálico ( $C_2H_2O_4$ ) que em condições apropriadas de temperatura e densidade de corrente, constata-se a formação de um fenômeno oscilatório pouco descrito na literatura, nas condições estudadas pelo presente trabalho. Desta forma as investigações nesse âmbito podem contribuir para elucidar a natureza das oscilações na formação dos filmes de óxido de nióbio. O interessante no fenômeno oscilatório é como ele pode afetar a estrutura do revestimento do filme óxido, pois como estudado por Parkhutik na

anodização eletroquímica do silício, o comportamento oscilatório gerou uma estrutura de camadas originadas pelo mecanismo de descolamento e posterior formação de uma nova camada [9].

Um comportamento incomum foi observado quando se analisou curvas de tensão vs tempo no processo de PEO do nióbio, verificando o aparecimento natural de um fenômeno oscilatório de grandes amplitudes e períodos (Figura 1). As oscilações ocorrem naturalmente, podendo ser constatada em condições experimentais específicas e que abre margem para estudos mais aprofundados na formação dos filmes óxidos de nióbio. Tendo em vista que o processo de PEO é uma promissora abordagem para revestimento de metais, por permitir criar filmes anódicos uniformes, duráveis, espessos e aderentes [10], as investigações dentro desse campo são interessantes para se estudar o fenômeno oscilatório e como ele pode interferir nas propriedades e características de filmes de óxido de nióbio.

Figura 1- Cronopotenciograma do fenômeno oscilatório obtido experimentalmente no processo de PEO do Nb.



Fonte: Elaborada pelo autor.

## 2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Nesta revisão são apresentadas informações pertinentes ao estudo do fenômeno oscilatório presente no processo de PEO do Nb em condições específicas, como informações da importância do estudo do nióbio, a relevância da passivação e anodização, informações mais detalhadas quanto aos mecanismos eletroquímicos envolvidos no PEO e uma breve apresentação do fenômeno oscilatório.

### 2.1. Nióbio

O nióbio por apresentar certas propriedades como resistência à corrosão, com pouca reatividade ao ar, à água, por ser macio e dúctil [11]. O Nb tem significativa importância no meio siderúrgico, sendo muito consumido na fabricação do aço na forma de ligas ferronióbio, conferindo aumento simultâneos de resistência e tenacidade [12]. O nióbio também é utilizado na fabricação de vidros especiais, como lentes, películas de revestimento e capacitores cerâmicos [13]. Além disso, os óxidos ( $\text{Nb}_2\text{O}_5$ ) desse metal são aplicados na obtenção de cerâmicas eletrônicas, lentes óticas e sensores de pH [14]

Na superfície terrestre o Nióbio (Nb) não é encontrado na forma elementar, mas como mineral [11]. Foi descoberto em 1801 por Charles Hatchett que o batizou de colúmbio [13], pois a amostra era obtida de Columbia, que era a forma que os poetas ingleses se referiam à antiga colônia inglesa, hoje os Estados Unidos [15]. O elemento só recebeu a nomenclatura de “Nióbio” em 1846 pelo químico alemão Heinrich Rose, e tal denominação foi adotada pela União Internacional de química Pura e Aplicada (IUPAC) em 1950 [16].

A maior parte desse metal em circulação provém de jazidas do Brasil e Canadá, sendo que o Brasil produz cerca de 95% do metal consumido e constitui aproximadamente 98% da reserva mundial [17]. Devido à presença do Nb estar muito centrada em território brasileiro, não existe um forte interesse em outras nações em descobrir novas aplicações para esse metal, por isso muitas empresas e universidades brasileiras tem incentivado projetos de pesquisa e desenvolvimento nesse âmbito [18], de forma a estimular a produção e desenvolvimento de produtos derivados desse metal que, atualmente, é apenas exportado [13].

### 2.2. Passivação e anodização

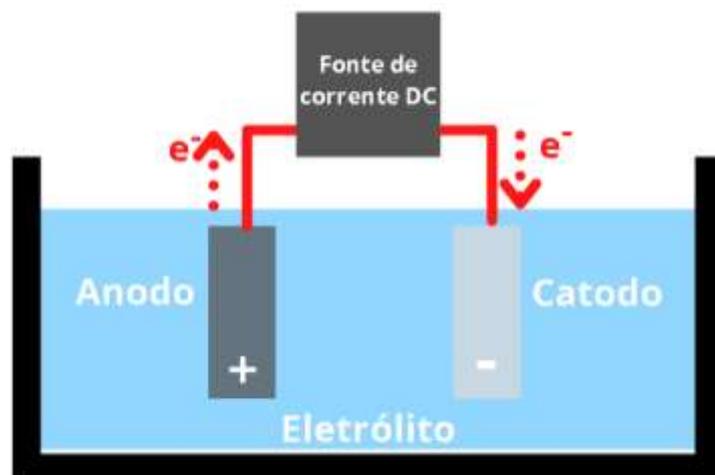
A passivação é um processo natural das superfícies de certos metais como alumínio, zinco, nióbio, magnésio e tungstênio que reagem com o oxigênio do ar e tornam-se cobertas por uma fina camada do próprio óxido, que age como barreira que resiste à própria continuidade

da reação de oxidação estabilizando e protegendo a superfície [19,20]. Essa camada de óxido formada tem caráter isolante e pode fornecer proteção contra corrosão [20]. O alumínio, por exemplo, apresenta uma resistência alta à corrosão em muitos ambientes, pois a película protetora rapidamente se regenera mesmo se for danificada [19].

A passivação possui etapas distintas definidas respectivamente pela adsorção inicial do  $O_2$ , o crescimento da camada de óxido, o término da passivação e a posterior resistência ou sacrifício da superfície oxidada ao eventual ataque de um meio corrosivo. A passivação também pode ser aplicada como um processo tratamento da superfície de peças de aço resistentes à corrosão para remoção de ferro livre e outras impurezas, com intuito de formar uma superfície uniforme [21]. Utiliza-se esse comportamento passivo na produção de aços inoxidáveis, pois podem conter 11% de cromo como elemento de liga, o que favorece a formação de uma película protetora em atmosferas oxidantes, conferindo à peça uma maior resistência a corrosão e minimizando a ferrugem[19].

A anodização é um tipo de passivação eletrolítica, ocorrendo a formação de uma camada de óxido, conectando o metal à uma célula eletroquímica, transformando-o num anodo, desta forma favorecendo o espessamento do revestimento [22]. Durante o processo de anodização, o metal a ser revestido (substrato) é o eletrodo positivo (anodo) de um sistema com uma solução eletrolítica. Nessa célula eletroquímica (Figura 2), uma corrente é aplicada entre esse sistema composto pelo anodo, eletrólito e catodo. A corrente quebra as moléculas de água presentes no eletrólito e o oxigênio derivado desse processo reage na superfície do anodo formando um filme óxido do metal. Desta forma a oxidação acontece no anodo e a redução ocorre no catodo [23].

Figura 2–Esquema de uma célula eletrolítica para o processo de anodização.



Fonte: Elaborada pelo autor.

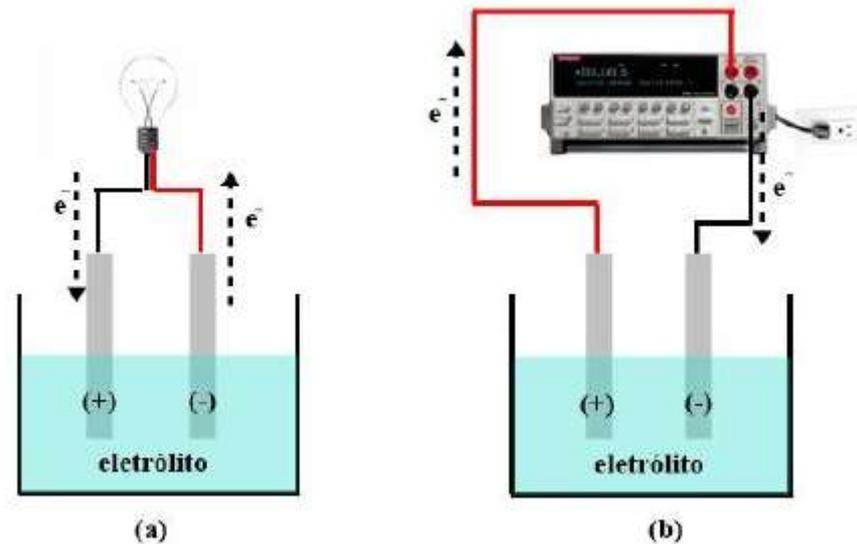
Os revestimentos anódicos produzidos por esse tipo de passivação eletrolítica conferem diversos benefícios: uma considerável resistência à corrosão, pois o filme óxido age como uma barreira a agentes corrosivos; em determinadas condições o processo de anodização pode melhorar a aparência decorativa; aumentar a resistência à abrasão e aumentar adesão à pintura, pois os metais anodizados podem oferecer uma superfície que apresente maior aderência à tinta [24].

### **2.3. Oxidação eletrolítica assistida a plasma (PEO)**

O processo de PEO tem importância na criação de revestimentos aderentes e duráveis em componente metálicos apresentando vantagens como não ser necessário submeter a peça metálica anodizada (ou substrato) a condições extremas de temperatura, além de não exigir equipamentos complexos para o processo [3]. Dentre as propriedades que favorecem o uso desse processo está a qualidade das camadas de óxido protetoras devido à forte adesão do substrato, pois ocorre uma difusão do oxigênio através da camada do óxido que reage com a superfície do metal [25]. Diversos metais que apresentam importâncias industriais e tecnológicas, tais como Alumínio, magnésio e titânio necessitam de tratamento superficial devido às condições que são submetidos. Neste sentido, PEO é um processo promissor para formação de uma camada protetora, principalmente por não necessitar de substâncias químicas cancerígenas, como revestimentos à base de Cromo [5]. Todavia, o método possui algumas desvantagens; como a realização do processo de PEO por longos períodos de tempo acarretam em um comprometimento da camada de óxido e uma redução na proteção fornecida devido ao aumento excessivo da porosidade.

Sendo o processo de PEO um tipo de anodização, ele ocorre em uma célula eletroquímica que podem ser subdivididas em célula galvânica e célula eletrolítica, Figura 3. Em uma célula galvânica (a) ocorre a reação de oxirredução espontânea e a energia química é convertida em elétrica. Em uma célula eletrolítica (b) existe a imposição de uma tensão e de uma corrente, que influencia na ocorrência da reação de oxirredução e neste sistema os parâmetros experimentais podem ser controlados [26].

Figura 3– esquema de uma (a) célula galvânica e de uma (b) célula eletrolítica.



Fonte: Pissolito, 2019 [26].

PEO é um processo derivado da anodização. O substrato é colocado em banho eletrolítico, normalmente com um ácido, e uma tensão é aplicada entre o anodo (substrato) e o catodo, inerte ao processo de redução [6,27]. Neste processo, que também pode ser denominado de anodização por micro arco, tensões mais altas são empregadas e desta forma ocorre um processo de ruptura dielétrica que é sucedido pela formação de descargas elétricas de curto tempo distribuídas por toda a superfície do substrato, além da liberação de gás formado predominantemente de oxigênio e pequenas frações de outros elementos [3,6,28]. Ocorrem modificações na estrutura e composição das camadas do óxido que reveste o metal, por causa das várias reações que ocorrem nos locais de descarga devido ao aumento da temperatura do local, que podem abranger um intervalo de  $10^3\text{K}$  até  $10^4\text{K}$  e pressões de aproximadamente  $10^2\text{Mpa}$  [6,25]. Ocorre o aumento do campo elétrico local, gerando plasma com a ionização de elementos presentes no entorno das descargas elétricas.

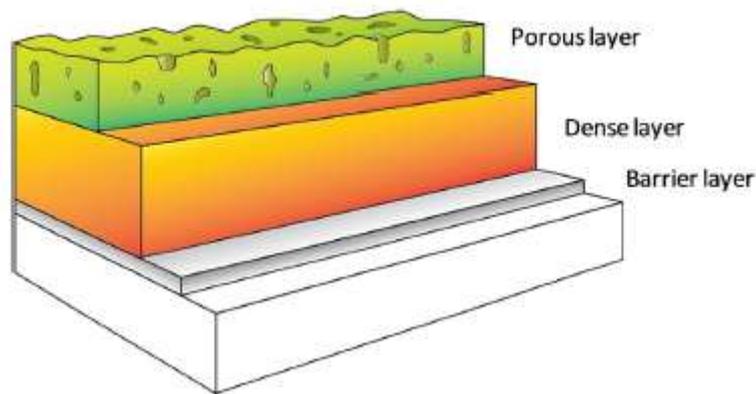
A anodização por PEO de metais válvula (alumínio, nióbio, zinco e titânio) tem sido extensivamente estudada devido suas propriedades de não permitirem a passagem de corrente em ambas as direções em um sistema eletroquímico. Como esses metais já apresentam um filme de óxido pelo processo de passivação, o processo de PEO tende a espessar esse revestimento o que conseqüentemente tende a impedir o fluxo de íons e elétrons, reduzindo a velocidade de formação do óxido [23].

O processo de crescimento dos filmes tende a ser complexo envolvendo oxidações eletroquímicas influenciadas por temperatura elevadas e por plasma. A composição dessa camada é resultado do micro descargas elétricas características do processo, que provêm

pressão e calor para fundir o revestimento. Entretanto essa energia também resulta em poros, rachaduras e túneis. Esse processo pode resultar em uma mistura de estrutura cristalina e amorfa [5,6].

Os revestimentos formados no processo de PEO geralmente apresentam uma estrutura porosa formada por três camadas, observadas na figura 4. A estrutura do revestimento é composta por uma camada externa rugosa e porosa, uma camada densa interna e uma barreira aderida ao óxido [6].

Figura 4 – Estrutura típica de revestimentos de PEO.



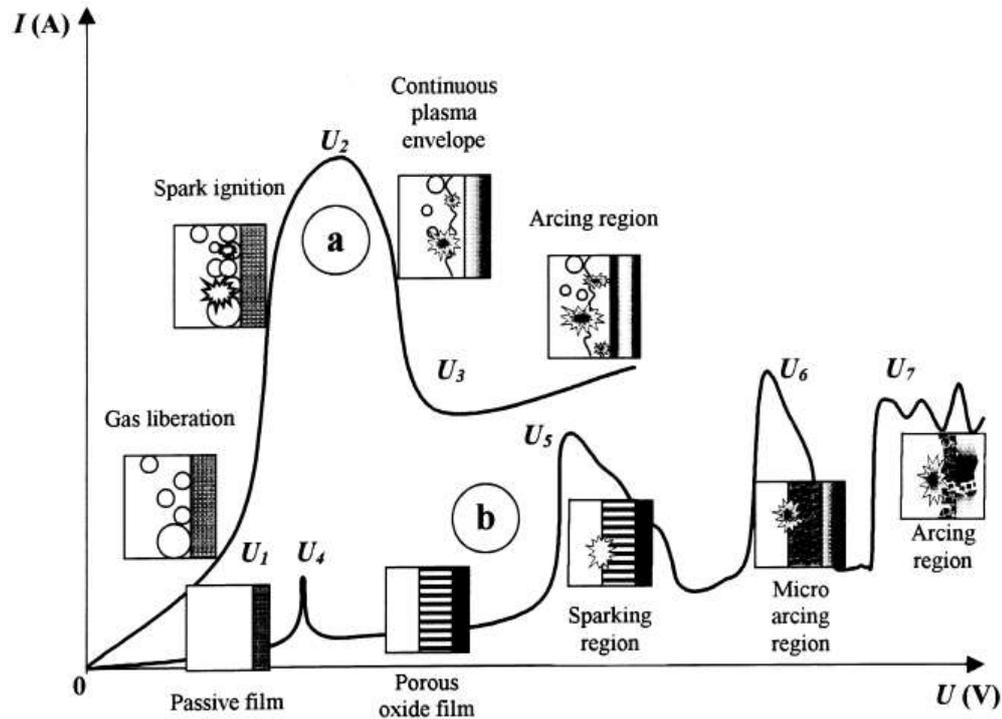
Fonte: Adaptado de Mohedano et al, 2017 [6].

#### 2.4. Mecanismos envolvidos no processo de PEO e fenômeno de ruptura dielétrica

Segundo Yerokhin [2], dois tipos de comportamento podem ocorrer numa oxidação eletrolítica assistida a plasma, conforme observados na Figura 5. No “tipo-a”, tem-se um sistema metal-eletrólito com a liberação de gases tanto na superfície do catodo quanto na superfície do anodo acompanhado de luminescência; no “tipo-b” ocorre a formação de um filme óxido, além da formação dos gases. As descargas ocorrem nos dois tipos de comportamento [2].

De acordo com Yerokhin [2], ambos os comportamentos podem dar origem à micro descargas e afetar o perfil corrente-potencial do sistema. No “tipo-a” observa-se a formação de  $O_2$  no anodo, de  $H_2$  no catodo e o aumento de potencial ocasiona oscilações na corrente. A corrente é limitada, pois a região sobre a superfície do eletrólito possui baixa condutividade de elétrons (aproximação da região  $U_2$  na Figura 5). A diferença de potencial nessa região repleta de gases é extremamente elevada, o que leva a um elevado campo elétrico ( $10^6$ -  $10^8$   $V.m^{-1}$ ) que inicia a ionização do vapor, identificado pela formação de “faíscas”.

Figura 5– Dois diferentes comportamentos que podem dar origem a micro descargas.

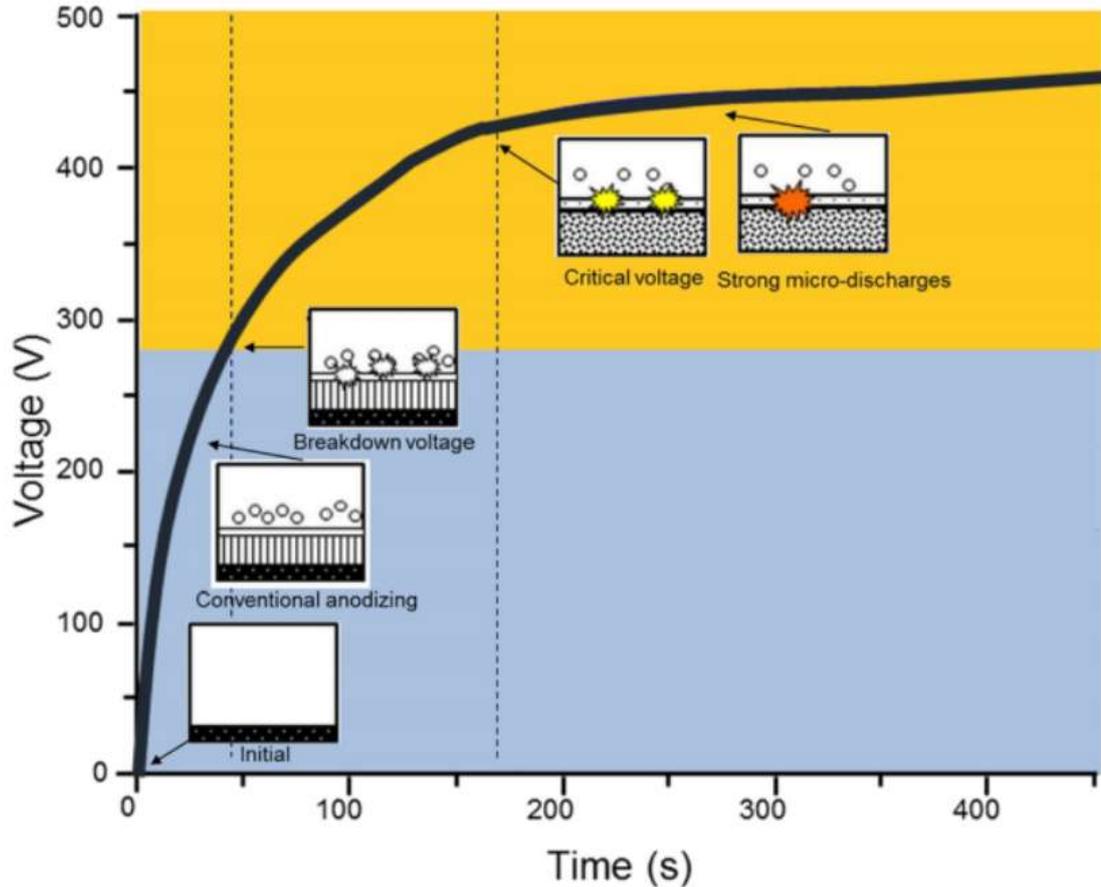


Fonte: Yerokhin, 1999 [2].

A curva do tipo-b possui um comportamento mais complexo. Inicialmente já há uma passivação do metal e à medida que o potencial se eleva, esse filme óxido é dissolvido e ocorre uma nova formação de uma camada porosa. Essa nova camada oferece resistência à passagem de elétrons, o que aumenta o potencial promovendo a elevação do campo elétrico causando centelhas de baixa intensidade denominadas “sparks” ou faíscas. No ponto  $U_5$  é justamente o momento em que o campo elétrico alcança um valor crítico no qual o filme se rompe devido impacto ou ionização por tunelamento. As *faíscas* formadas nessa etapa favorecem o crescimento do filme e aquecem a região formando uma camada de gases que se ionizam levando ao aparecimento de micro descargas. E em processo mais avançado, as micro-descargas tornam-se mais intensas através do filme penetrando no substrato e o danificando [2].

A anodização de metais válvula, na ausência do fenômeno oscilatório, apresenta um comportamento bem estabelecido na literatura [29], como observado na Figura 6. Em análises cronopotenciométricas, a primeira etapa do processo é caracterizada pela presença de uma curva quase linear com uma alta taxa de variação da tensão em função do tempo, e nesta etapa tem-se o espessamento do filme anódico e a constante liberação de gases. A segunda etapa é caracterizada pela ruptura dielétrica onde surgem flutuações da tensão, a sua taxa de variação diminui e surgem “sparks”. Da terceira para quarta fase há um aumento da variação da tensão e os micro arcos torna-se arcos mais intensos. [29,30]

Figura 6—Curvas cronopotenciométricas apresentando etapas de formação de um filme de óxido anódico.



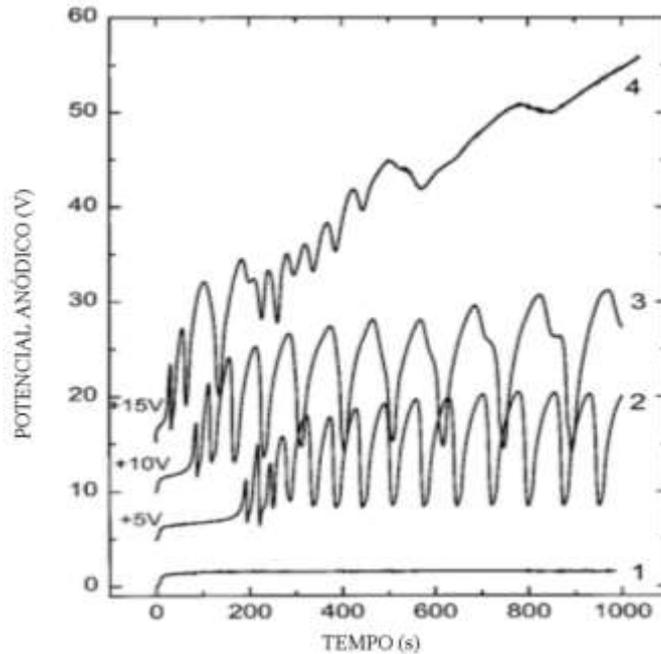
Fonte: Adaptado de KASEEM et al., 2021 [29].

## 2.5. Fenômeno oscilatório em anodizações

O fenômeno oscilatório na tensão ou na corrente, foi reportado na literatura em diversas condições distintas de substrato, eletrólito, temperatura e agitação [8,9,31,32,33,34]. Parkhutik e Matveeva [9] relataram esse comportamento oscilatório na tensão durante a anodização do silício com uma mistura de ácido fosfórico e ácido fluorídrico, porém em um artigo posterior [31] o autor demonstrou que a formação das oscilações era sensível a variações na temperatura e agitação, o que podia resultar no amortecimento das oscilações, ou seja, uma diminuição da amplitude à medida que o fenômeno decorre até a ausência do comportamento. Wang, Yang e Liu [21] detectaram o aparecimento das oscilações na corrente durante a anodização potencioestática de uma folha laminada de estanho realizada a temperatura ambiente e com eletrólito de hidróxido de sódio  $0,5 \text{ mol.L}^{-1}$ , estabelecendo uma correlação entre o fenômeno oscilatório e a liberação de gases no anodo. Taveira et al [8] também relataram a presença de oscilações na tensão durante a formação de nanotubos na anodização de titânio com sulfato de amônio e fluoreto de amônio como eletrólito na temperatura de  $23^{\circ}\text{C}$ .

A Figura 7 apresenta o comportamento oscilatório estudado por Parkhutik e Matveeva [9] em diferentes densidades de corrente durante a anodização galvanostática.

Figura 7 - Oscilações da tensão no processo de anodização do silício em diferentes densidades de corrente: (1) 0,25; (2) 0,30; (3) 0,35 e (4) 0,5 mA.cm<sup>-2</sup>.



Fonte: Parkhutik e Matveeva, 1999 [9]

A influência do fenômeno oscilatório nos revestimentos formados em anodizações ainda é alvo de estudos, e as modificações podem depender também das condições específicas de cada processo. Taveira et al [8] demonstraram que as condições do sistema que apresentaram oscilações na tensão alteraram as características dos revestimentos de dióxido de titânio (TiO<sub>2</sub>), com nanotubos irregulares e descolados da superfície do substrato, porém na ausência desse fenômeno, estruturas altamente ordenadas de TiO<sub>2</sub> podem ser obtidas. Parkhitk [30], ao estudar o crescimento de regimes de óxidos anódicos de silício em regime oscilatório, constatou o crescimento de uma um revestimento formado por múltiplas camadas, propondo um mecanismo de descolamento e reconstrução do filme óxido.

Poucos estudos existem para explicar o mecanismo envolvido na ocorrência do fenômeno oscilatório, devido à pouca compreensão das causas do fenômeno e em quais condições ele pode ser detectado. Parkhutik e Matveeva [35], em estudos da cinética eletroquímica envolvida na formação de oxido anódico de silício, apresentaram um modelo para explicar o fenômeno oscilatório: a medida que o filme óxido micro poroso se espessa ele acumula estresse mecânico até um ponto onde ocorre um descolamento do filme, esse processo

se repete com a formação de um novo filme. Tal modelo explica a queda da tensão com o descolamento do filme e o aumento com a formação de um novo, formando as oscilações.

### **3. OBJETIVOS**

O trabalho tem como objetivo estudar ao comportamento eletroquímico na formação de filmes de Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> obtidos por oxidação eletrolítica assistida a plasma (PEO) em condições específicas de oscilações de tensão de alta amplitude e períodos. Como o comportamento oscilatório da tensão que apresenta grande amplitude e elevados períodos é pouco estudado na literatura, o trabalho tem como objetivos específicos:

- Estudar a influência da densidade de corrente na ocorrência do fenômeno oscilatório.
- Verificar o período, amplitude, temperatura e outros parâmetros em diferentes condições de densidades de corrente.
- Caracterizar os revestimentos anódicos sintetizados pelo processo de PEO.

### **4. MATERIAIS E MÉTODOS**

A amostra de nióbio com 99,5% de pureza fornecida pela Companhia Brasileira de Metalurgia e Mineração (CBMM) e foi submetido a um processo de oxidação eletrolítica assistida a plasma em três diferentes densidades de corrente no laboratório de pesquisa FINEP 1 na Universidade Federal de São Carlos (UFSCar) no Campus Sorocaba.

#### **4.1. Reagentes e materiais utilizados**

- Ácido oxálico (C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>O<sub>4</sub> - Sigma-Aldrich 99,9%)
- Água deionizada (Osmose Reversa Gehaka 10LX)
- Reator de vidro
- Peças de nióbio metálico (CBMM 99,5%)
- Lixas de várias granulações (100, 220, 400, 600, 1000 e 1200)

#### **4.2. Preparo dos materiais antes da síntese.**

As amostras de nióbio (99,5%) possuem área de anodização de 100 mm<sup>2</sup>. As amostras foram mecanicamente lixadas em duas etapas: sem água e com água. Sem água, utilizou-se lixas com granulação de 100, 220, 400(respectivamente). Para lixar com água, utilizou-se água deionizada enquanto utilizava-se lixas com granulações de 600, 1000, 1200 (respectivamente).

Cada uma das seis faces da amostra (formato de paralelepípedo) foi lixada com esse processo mecânico de forma a permitir superfícies metálicas lisas.

Outro processo antes da anodização foi a lavagem do reator de vidro (home made) e de um balão volumétrico de 500 mL com solução sulfonídrica para remover impurezas ou possíveis contaminantes. O reator de vidro foi lavado com solução sulfonídrica na capela com auxílio de um béquer de 200 mL. Adicionou-se a solução em um béquer e a transferiu para o reator de vidro lentamente de modo que o líquido escorresse pelas paredes internas do reator. A solução sulfonídrica foi retornada para o béquer de 200 mL e o processo foi repedidas outras duas vezes e após isso, o reator de vidro foi lavado com água deionizada.

### 4.3. Parâmetros do eletrólito otimizado

O eletrólito utilizado foi uma solução aquosa de ácido oxálico ( $C_2H_2O_4$ ) com concentração de  $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ . Antes e após a síntese, os parâmetros medidos e controlados foram o pH (com pHmetro), a condutividade (com condutivímetro), a temperatura (com termopar). Todas as anodizações tiveram início com temperatura de  $15^\circ\text{C}$ .

Diferentes substratos de Nb foram submetidos a uma respectiva densidade de corrente:

Tabela 1- Densidades de corrente e concentração do eletrólito das amostras anodizadas.

Amostras	Densidade de corrente	Concentração de eletrólito
	$\text{mA.cm}^{-2}$	$\text{mol.L}^{-1}$
Nb05-2	$5,00\pm 0,01$	$0,10\pm 0,01$
Nb05-1	$5,00\pm 0,01$	$0,10\pm 0,01$
Nb10-1	$10,00\pm 0,01$	$0,10\pm 0,01$
Nb10-2	$10,00\pm 0,01$	$0,10\pm 0,01$
Nb10-3	$10,00\pm 0,01$	$0,10\pm 0,01$
Nb10-4	$10,00\pm 0,01$	$0,10\pm 0,01$
Nb10-5	$10,00\pm 0,01$	$0,10\pm 0,01$
Nb10-6	$10,00\pm 0,01$	$0,10\pm 0,01$
Nb10-7	$10,00\pm 0,01$	$0,10\pm 0,01$
Nb10-8	$10,00\pm 0,01$	$0,10\pm 0,01$
Nb10-9	$10,00\pm 0,01$	$0,10\pm 0,01$
Nb20-1	$20,00\pm 0,01$	$0,10\pm 0,01$
Nb20-2	$20,00\pm 0,01$	$0,10\pm 0,01$

Fonte: Elaborada pelo autor.

Como forma de controle, determinou-se o pH e a condutividade do eletrólito antes e depois do processo de anodização para cada amostra.

Tabela 2- Parâmetros antes e depois da anodização para as amostras e suas replicatas.

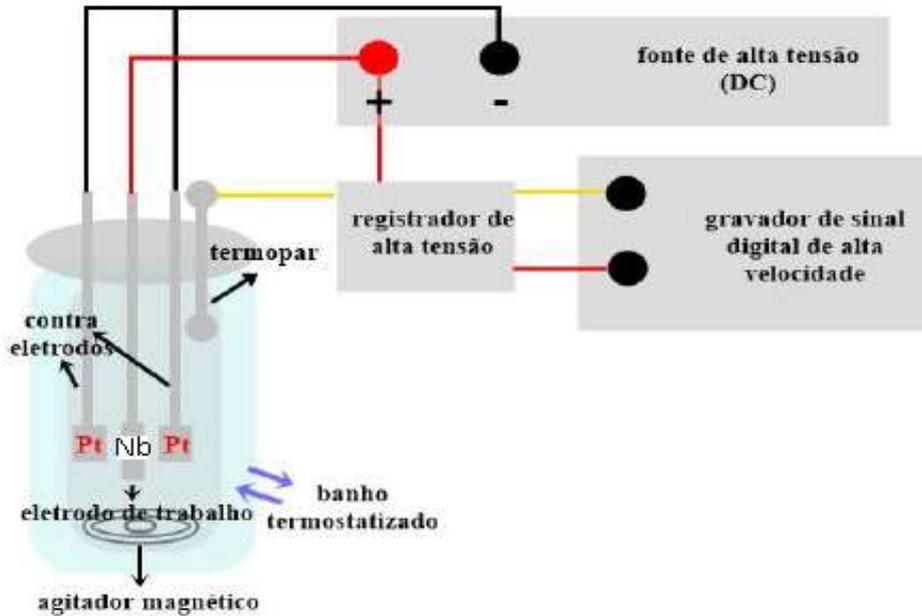
Amostras	Temperatura média da anodização °C	Antes (25°C)		Depois (25°C)	
		pH	Condutividade $\mu\text{s.cm}^{-1}$	pH	Condutividade $\mu\text{s.cm}^{-1}$
Nb05-01	15,6 ±0,1	1,13 ±0,08	22,20 ±0,46	1,11 ±0,07	23,20 ±0,26
Nb05-02	15,8 ±0,1	1,06 ±0,08	21,30 ±0,46	1,09 ±0,07	22,70 ±0,26
Nb10-1	16,6 ±0,1	1,18 ±0,16	19,66 ±0,62	1,19 ±0,16	21,40 ±0,87
Nb10-2	16,2 ±0,1	1,36 ±0,16	19,91 ±0,62	1,35 ±0,16	22,30 ±0,87
Nb10-3	16,2 ±0,1	1,51 ±0,16	16,40 ±0,62	1,51 ±0,16	15,66 ±0,87
Nb10-4	16,3 ±0,1	1,51 ±0,16	16,40 ±0,62	1,30 ±0,16	16,10 ±0,87
Nb10-5	15,9 ±0,1	1,47 ±0,16	15,68 ±0,62	1,43 ±0,16	17,03 ±0,87
Nb10-6	16,6 ±0,1	1,47 ±0,16	15,68 ±0,62	1,52 ±0,16	15,98 ±0,87
Nb10-7	16,2 ±0,1	1,47 ±0,16	15,68 ±0,62	1,53 ±0,16	16,73 ±0,87
Nb10-8	16,0 ±0,1	1,38 ±0,16	19,22 ±0,62	1,40 ±0,16	21,30 ±0,87
Nb10-9	16,4 ±0,1	1,38 ±0,16	19,25 ±0,62	1,40 ±0,16	21,50 ±0,87
Nb20-1	18,3 ±0,2	1,95 ±0,42	18,98 ±1,56	1,95 ±0,33	18,33 ±0,72
Nb20-2	18,0 ±0,2	1,12 ±0,42	15,86 ±1,56	1,31 ±0,33	16,90 ±0,72

Fonte: Elaborada pelo autor.

#### 4.4. Síntese dos revestimentos anódicos

Substratos de Nb foram anodizados em regime de PEO no modo galvanostático em reator apropriado com controle de temperatura de eletrólito utilizando sistema circulador externo, contendo dois contra eletrodos de platina, termopar para registro de temperatura in-situ e agitação por meio de agitador magnético. Os eletrodos foram conectados à uma fonte DC (Keithley 2410 Source Meter 1100V e 21W) enquanto isso, em paralelo, um registrador de alta tensão e registrador de sinais digitais (e-corder 410 Edaq-Q), e por fim utilizou-se um software E-Chart para registrar variações no tempo, na tensão e na temperatura em uma captura de dados com frequência de 40Hz. (Figura 8).

Figura 8– Representação do sistema montado para o processo de PEO.



Fonte: Adaptado de Pissolito, 2019 [26].

O sistema de anodização foi composto por uma fonte DC com capacidade máxima de tensão e corrente de 1100 V e 1 A, respectivamente. Registradores de sinais AD-DA conectados ao computador para registro das curvas de anodização e atenuadores de tensão. Durante a síntese coletou-se dados eletroquímicos, utilizando a curva tensão (V) vs tempo (s). As curvas de tensão são importantes para avaliar os aspectos das oscilações e permitir o estudo de diferentes amostras em diferentes situações durante a formação do óxido.

#### 4.5. Caracterização das amostras

Todas as amostras foram caracterizadas com equipamentos presentes na UFSCar - Campus Sorocaba. Para análise morfológica do filme óxido foi utilizado o microscópio de varredura eletrônica (MEV) modelo Hitachi TM3000, com tensão entre de 5kV e 20kV, capturando-se imagens com magnificação de 500, 1000, 2000 e 4000 vezes. Com as imagens obtidas, calculou-se a área e dimensões dos poros com o software ImageJ. Determinou-se a Densidade dos poros com a equação (1):

$$\rho_{\text{poros}} = \frac{n}{A} \quad (1)$$

Sendo  $n$  o número de poros na superfície analisada e  $A$  representa a área total da superfície analisada.

Com o equipamento Hitachi TM3000, caracterizou-se a composição do filme, utilizando a espectroscopia de energia dispersiva (EDS), com foco nos seguintes elementos: Nitrogênio, carbono, oxigênio e nióbio.

As formas cristalinas do filme óxido foram determinadas utilizando o difratômetro de raios-x (DRX) modelo Shimadzu XRD 6100. A faixa de angulo 2Theta foi de 10° até 80°. O modo de varredura foi em tempo fixo. A tensão utilizada foi de 40kV e 30mA.

Para análise reflectância difusa, utilizou-se o espectrofotômetro UV-VIS-NIR 3600 *plus* acoplado em uma esfera integradora de 150 mm, do fabricante Shimizu. Com auxílio do software UV Probe, obteve-se o espectro de cada amostra e o comprimento de onda variou de 240 e 800 nm. Utilizou-se comprimento de onda de 240 até 820 nm. As amostras por serem sólidas e e característica opaca, o modo escolhido para o equipamento foi o de reflectância difusa. Os espectros obtidos foram convertidos utilizando a equação (2) de Kubela-Munck (KM), para se analisar superfícies opacas e espessas. Na equação (1)  $KM(R)$  representa o espectro corrigido [36].

$$KM(R) = \frac{\left(\frac{1-R}{100}\right)^2}{\left(\frac{2+R}{100}\right)} \quad (2)$$

A partir dos dados foi determinado o bandgap do material utilizando a equação do espectro corrigido, descrito na equação (2). O coeficiente de adsorção  $\alpha$  presente na equação (3) foi substituído pelos valores corrigidos na equação (2)  $KM$  conforme a equação (4):

$$(\alpha h\nu)^{\frac{1}{n}} = A(h\nu - E_g) \quad (3)$$

$$(KM(R)h\nu)^{\frac{1}{n}} = A(h\nu - E_g) \quad (4)$$

sendo  $h$  a constante de plank (J.s),  $\nu$  é a velocidade da luz ( $s^{-1}$ ),  $E_g$  é a energia de gap (eV),  $A$  é a constate de proporcionalidade e  $n$  refere-se ao tipo de transição eletrônica. Se o filme formado sobre o substrato for amorfo ou com bandgap indireto, o valor mais usual é  $n = 1/2$  [36], sendo esse o valor escolhido. Com os dados obtidos, plotou-se uma curva com  $(KM(R)h\nu)^2$  em função de  $(h\nu)$ . Igualando o termo  $(KM(R)h\nu)^2$  da equação (4) à zero, obtém-se a seguinte relação:  $(h\nu) = E_g$ . Desta forma a estrapolação de uma reta perpendicular à curva e que cruza o eixo das abscissas em um ponto permite determinar o valor de bandgap dos filmes de óxido formados.

## 5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

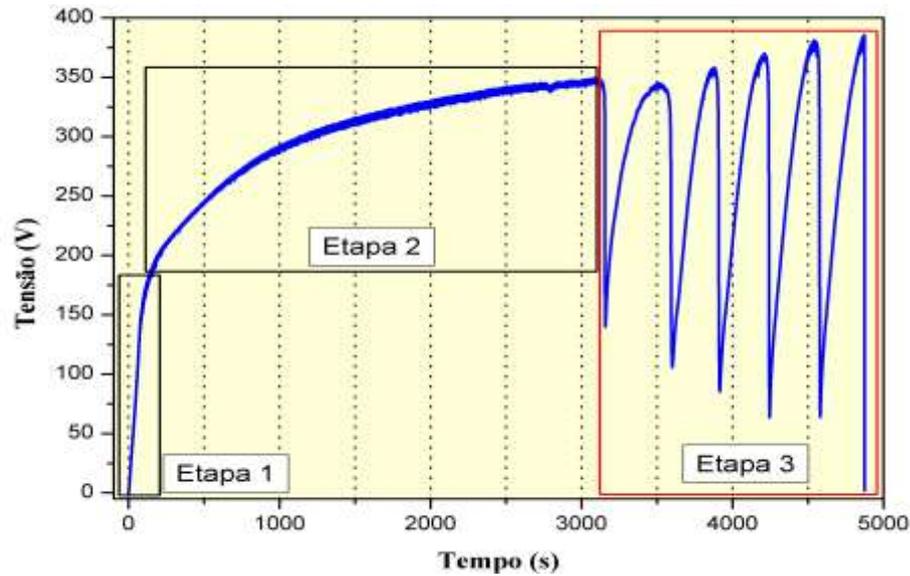
### 5.1. Análise das curvas galvanostática

O fenômeno oscilatório incomum constatado durante a formação do filme óxido (Tensão vs. Tempo) foi o principal fator que chamou atenção para o projeto (Figura 9). O aspecto que diferencia da literatura são as condições experimentais que esse fenômeno foi detectado, pois não foram encontradas pesquisas referentes à formação de oscilações na tensão durante o processo de PEO do Nb.

Nas condições experimentais estudadas, três etapas distintas foram observadas (Figura 9): na etapa 1 constata-se uma alta taxa de variação da tensão em função do tempo, com um comportamento praticamente linear, sendo resultado do crescimento constante do óxido dielétrico sobre o metal; a etapa 2 consiste da transição da primeira etapa devido à ruptura dielétrica; e a etapa 3 é a região do fenômeno oscilatório incomum. Em processos de PEO sem a presença do fenômeno oscilatório, espera-se pequenas flutuações na tensão em torno de um valor médio que vão se tornando mais intensas a medida que ocorre o crescimento e dissolução do filme [2,3,6,28,37], todavia, nas condições experimentais estudadas constatou-se um comportamento contrário, com oscilações de elevado período e grande amplitude (Figura 9 – Etapa 3). O estudo desse fenômeno é interessante, por ser pouco avaliada na literatura nas condições experimentais estudadas.

Mesmo em diferentes densidades de corrente, as amostras apresentaram o mesmo comportamento já previsto em literatura para as etapas 1 e 2, quando se trata de processos de PEO sem o fenômeno oscilatório [12,28,38]. Durante os instantes iniciais (Figura 9 - Etapa 1), nota-se o crescimento do filme representado pela alta taxa de variação da tensão (V) em função do tempo (s), com um comportamento quase linear que representa a velocidade de formação do filme óxido. Devido as características dielétricas do filme de Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, à medida que o filme se espessa, a tensão aumenta devido à elevação resistência, para que a densidade de corrente se mantenha constante.

Figura 9 - Cronopotenciograma da anodização do Nb ilustrando as 3 etapas distintas.



Fonte: Elaborada pelo autor.

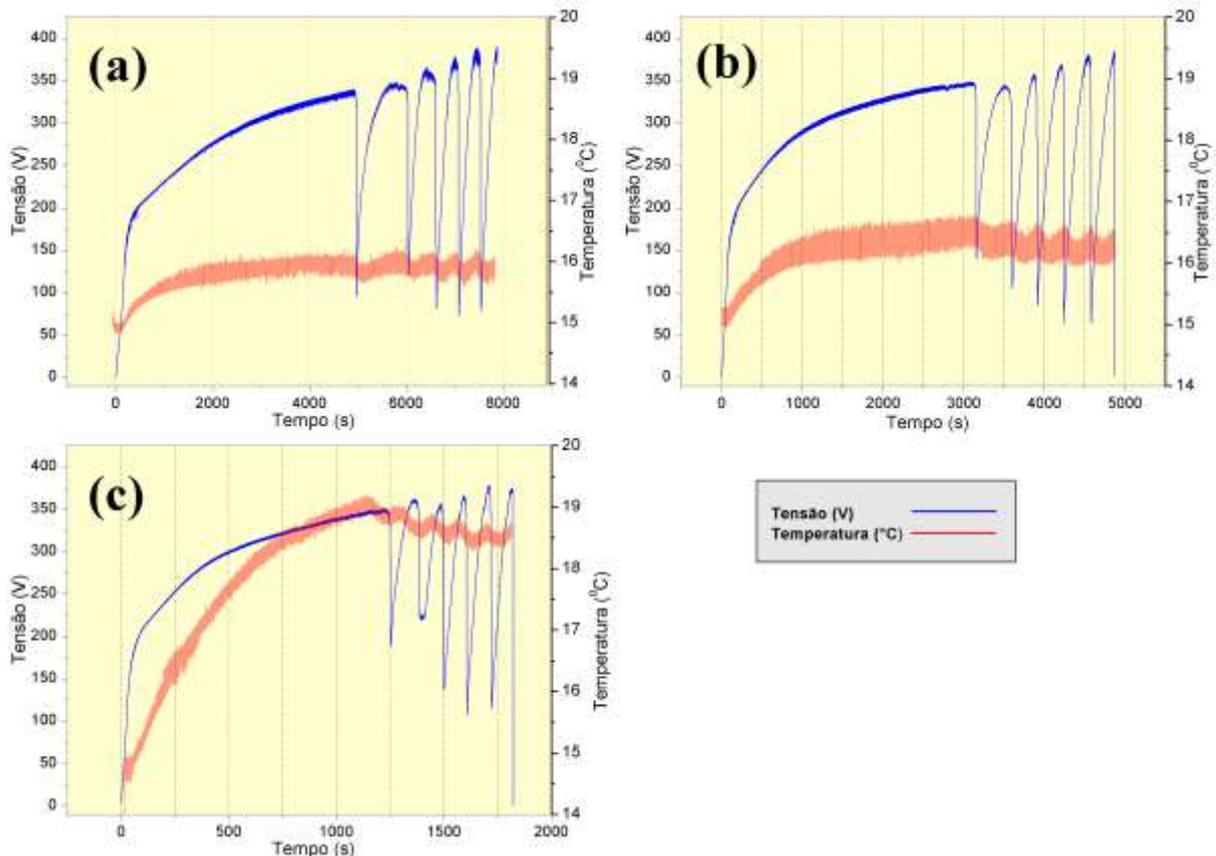
A etapa 2 é principalmente caracterizada pelo fenômeno de ruptura dielétrica, pois o campo elétrico gerado é intenso o suficiente para ultrapassar o limite da rigidez dielétrica, facilitando o fluxo de elétrons pelo filme [9,31,35]. Nesta etapa, a taxa de variação da curva (Tensão vs Tempo) diminui com o tempo e observa-se a presença flutuações na tensão, o que representa a gradual destruição e reparação do filme de óxido de nióbio formado junto do aparecimento de micro descargas elétricas de curta duração denominadas “sparks”. Até esse momento, esse mesmo comportamento é constatado em diversos processos de PEO em diferentes condições, eletrólitos e substratos [7,28,38, 39]

Na etapa 3 ocorre o fenômeno oscilatório, caracterizado por variações bruscas da tensão em curtos espaços de tempo. Inicialmente nota-se rápida diminuição da tensão até valores inferiores a 200V e seguido de um aumento da tensão até valores próximos a 350V, essas variações são caracterizadas por uma alta taxa de variação. Esse ciclo foi repetido cinco vezes. O aparecimento do fenômeno oscilatório na etapa 3 é estudado na literatura em condições diferentes [9,31,35], em filmes de óxido de silício, onde são propostos mecanismos que explicam esse comportamento. Antes do aparecimento das oscilações, forma-se o filme óxido micro poroso que se espessa à medida que a tensão aumenta. Enquanto esse processo ocorre, o óxido acumula estresse mecânico até um ponto limite onde a tensão alcança seu valor máximo, então na proximidade da interface óxido/substrato ocorre, consoante a Parkhutik e Matveeva [35], a reação de dissolução isotrópica do óxido e formação de micro poros [31], que resulta no descolamento do filme óxido da superfície do substrato, causando uma queda brusca da tensão.

E quando a superfície do substrato se torna livre de óxidos, o processo de crescimento do filme, formação de poros, acúmulo de estresse mecânico e descolamento se repete, formando as oscilações na tensão [35].

A ocorrência desse fenômeno oscilatório foi observada em três condições de densidades de corrente, onde se notou diferenças quanto ao tempo de início do aparecimento dessas oscilações, na frequência das oscilações e no tempo de duração das cinco oscilações, entre outros aspectos, como observado na Figura 10.

Figura 10 – Cronopotenciograma com registro de temperatura de três amostras em diferentes condições de densidade de corrente: (a) Nb05-1, (b) Nb10-2 (c) Nb20-1, sendo respectivamente 05, 10 e 20 mA.cm<sup>-1</sup>.



Fonte: Elaborada pelo autor

Como descrito por Parkhutik [31], diferentes densidades de corrente influenciam no formato, na amplitude, no período das oscilações. Alguns aspectos gerais são constatados, por exemplo, em densidades de corrente menores, o fenômeno oscilatório iniciou-se mais tardiamente, observado na Figura 10 (a), e período de cada ciclo foi menor em densidades maiores, Figura 10 (b) e (c), pois a velocidade de formação do filme aumenta com o aumento

da densidade de corrente, o que eleva a velocidade de todo o processo de formação de cada ciclo. A temperatura do processo de PEO aumentou à medida que o filme óxido era formado durante as etapas 1 e 2, e tendeu a variar conforme o fenômeno oscilatório ocorria. Nota-se a tendência ao aumento da temperatura máxima em densidades de corrente maiores.

Alguns comportamentos interessantes quanto a temperatura de início das oscilações, amplitude média e períodos podem ser observados na Tabela 3, nas três densidades de corrente analisadas.

Tabela 3 – Informações sobre as curvas cronopotenciométricas e de temperatura das diferentes amostras.

Amostras	Temperatura de início da etapa 3 (°C)	Temperatura a média (°C)	Temperatura máxima (°C)	Tempo de início etapa 3 (s)	Amplitude média (V)	Período médio (s)
Nb05-1	14,9±0,1	15,6±0,2	16,0±0,2	9505,0±142,6	261,56±12,4	578,16±95,6
Nb05-2	14,9±0,2	15,8±0,2	16,4±0,2	4925,4±73,9	280,76±5,8	591,3±79,5
Nb10-1	14,8±0,1	16,6±0,2	17,4±0,2	4066,3±61,0	168,46±9,4	253,56±25,0
Nb10-2	15,2±0,2	16,2±0,2	16,8±0,2	3110,9±46,5	270,78±7,9	352,58±13,6
Nb10-3	15,3±0,2	16,2±0,2	16,6±0,2	3808,5±57,1	251,16±9,0	296,08±27,0
Nb10-4	14,9±0,1	16,3±0,2	16,9±0,2	2309,3±34,6	254,5±15,2	287,14±47,9
Nb10-5	14,8±0,1	15,9±0,2	16,6±0,2	2564,1±38,5	246,34±12,9	221,44±42,9
Nb10-6	15,1±0,2	16,6±0,2	16,6±0,2	4801,1±72,0	252,3±8,9	386,6±45,6
Nb10-7	15,1±0,2	16,2±0,2	16,8±0,2	5276,2±79+,1	184,76±18,2	205,68±24,6
Nb10-8	14,8±0,1	16,0±0,2	16,0±0,2	4631,8±69,5	223,78±14,7	279,6±13,0
Nb10-9	15,9±0,2	16,4±0,2	16,6±0,2	4227,5±63,4	237,24±14,5	342,46±16,4
Nb20-1	15,8±0,1	18,3±0,2	19,7±0,2	1233,1±18,5	211,44±11,0	116,88±4,3
Nb20-2	15,0±0,1	18,0±0,2	19,2±0,2	838,8±12,6	203,96±6,0	101,80±6,3

Fonte: Elaborada pelo autor

A equação (5) e (6) representam respectivamente os valores médios de amplitude e período. Essas médias foram determinados com base na somatória dos valores individuais de amplitude e período de cada um dos cinco ciclos analisados no fenômeno oscilatório para cada uma das amostras.

$$A_{m\u00e9dia} = \frac{\sum_{i=1}^5 A}{5} = \frac{A_1 + A_2 + A_3 + A_4 + A_5}{5} \quad (5)$$

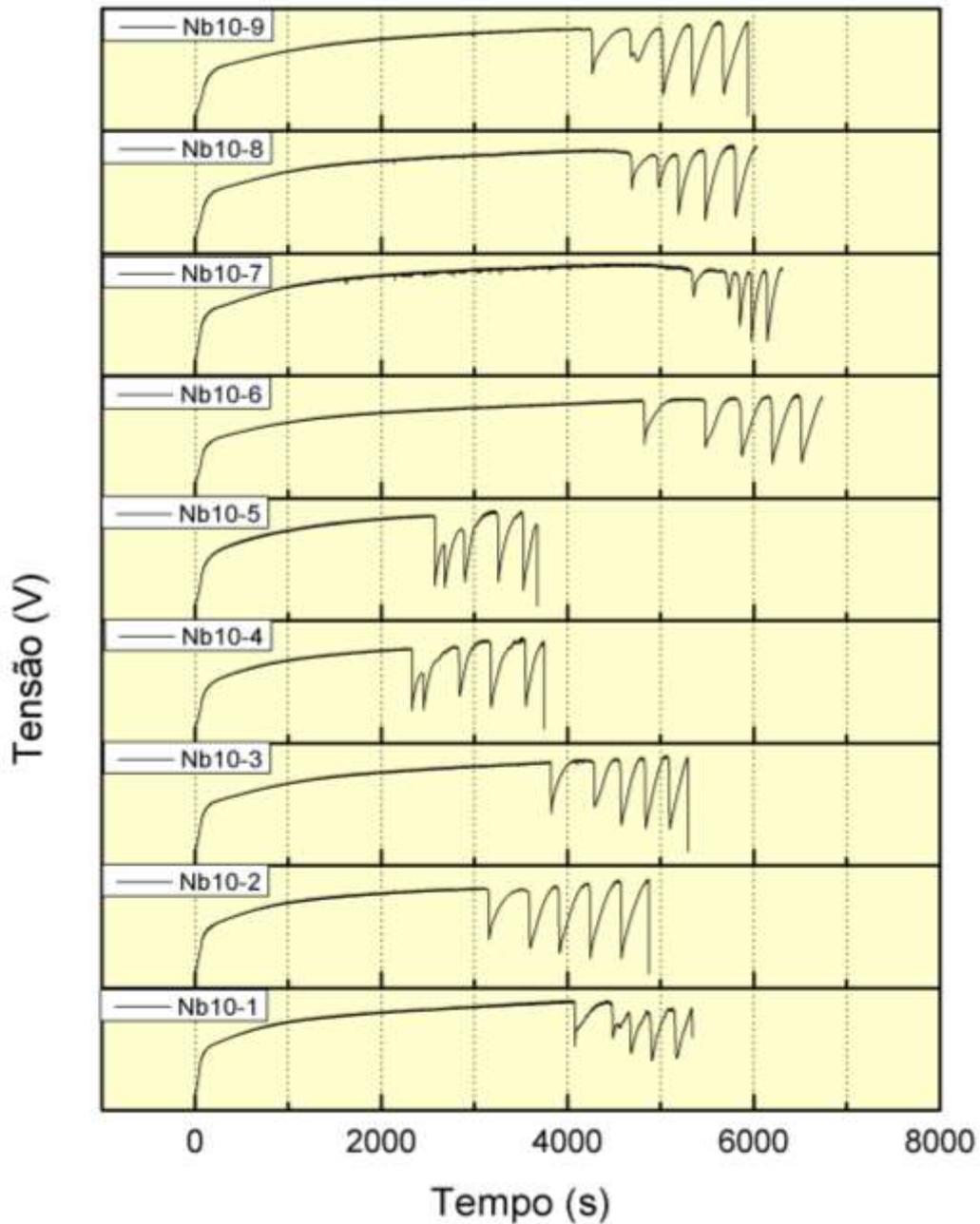
$$P_{m\u00e9dia} = \frac{\sum_{i=1}^5 P}{5} = \frac{P_1 + P_2 + P_3 + P_4 + P_5}{5} \quad (6)$$

A temperatura durante o processo de formação do filme óxido, apresentou flutuações, todavia demonstrou a tendência a aumentar a medida que a anodização ocorria, alcançando um valor máximo próximo à temperatura média de início das oscilações. Os valores referentes à temperatura tanto média e máxima apresentaram a tendência de aumentar à medida que as

amostras eram submetidas a densidades de correntes maiores. A mesma tendência foi constatada com o tempo de início das oscilações (etapa 3) quando se aumento da densidade de corrente. A tendência inversa foi observada quando se analisou a amplitude e período médio das oscilações, com a diminuição em amostras submetidas à densidade de corrente maiores.

O comportamento oscilatório observado no processo de PEO apresenta variações na assinatura das curvas mesmo em condições iguais de concentração de eletrólito, temperatura, agitação e densidade de corrente. Conforme relatado na literatura [9,31,35,38], variações nesses parâmetros podem influenciar no processo de crescimento e descolamento do filme óxido, tornando-os dessincronizados, o que pode resultar no amortecimento das oscilações e a perda do comportamento cíclico. Tendo em vista isso, a Figura 11, pode indicar que mesmo em condições iguais, as ocorrências de flutuações na temperatura, na densidade de corrente e variação da intensidade da agitação do eletrólito, podem influenciar nas características das curvas.

Figura 11 – Diferentes assinaturas das curvas cronopotenciométricas das diferentes amostras submetidas à densidade de corrente de  $10 \text{ mA.cm}^{-1}$



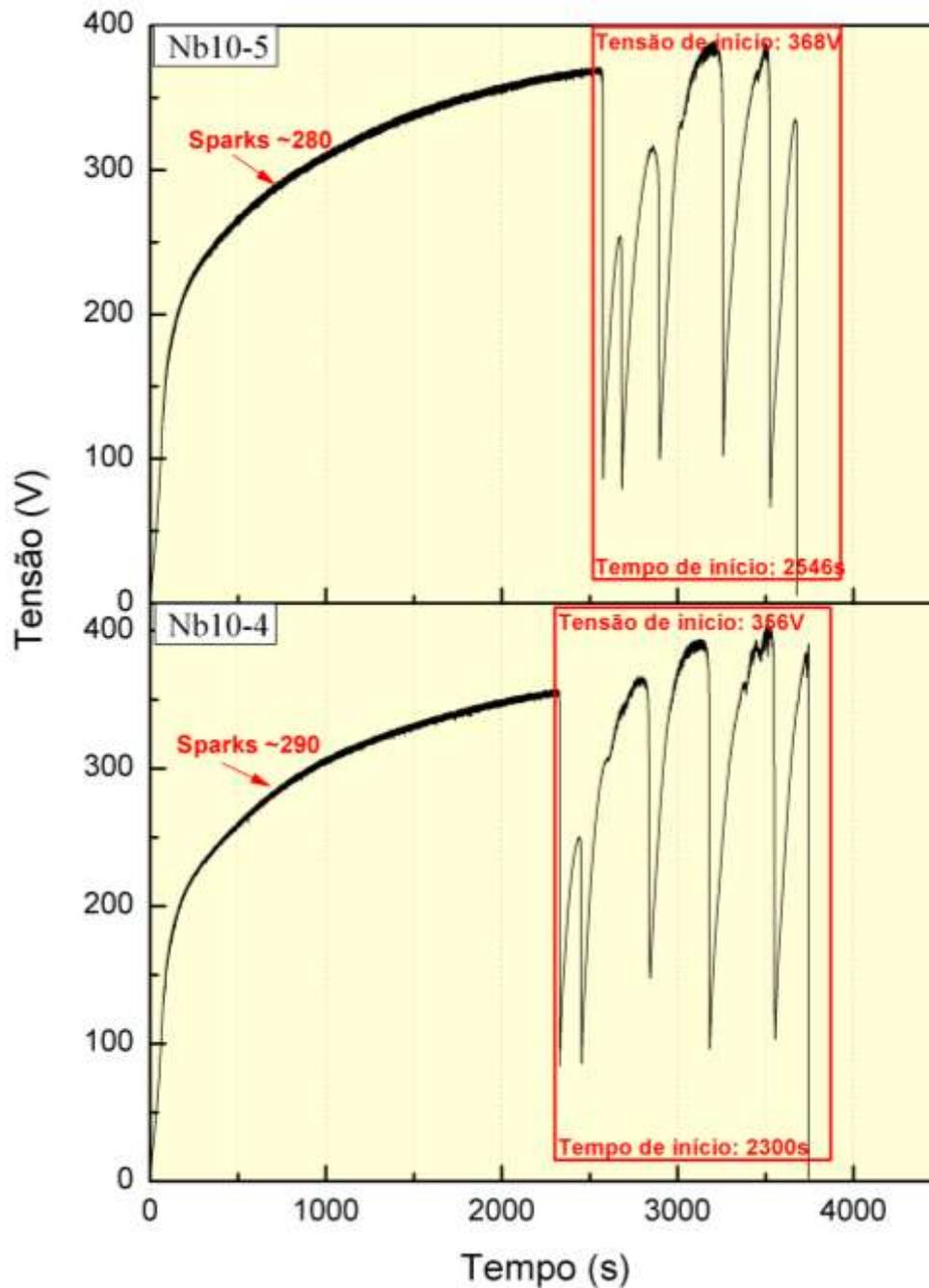
Fonte: Elaborada pelo autor.

Apesar de estarem na mesma condição de concentração de eletrólito, temperatura de início do processo PEO e densidade de corrente, os ciclos observados na Figura 11 apresentam diferentes frequências, amplitudes, tempo de início do fenômeno oscilatório e diferentes assinaturas para cada oscilação, pois segundo a literatura [9,35], o comportamento oscilatório pode variar essas características anteriormente citadas devido a pequenas mudanças em parâmetros como temperatura, na agitação do eletrólito, a homogeneidade da superfície lisa do

substrato. As amostras serem realizadas com controles experimentais mais precisos podem resultar em curvas com assinaturas mais semelhantes, pois conforme Parkhutik e Matveeva [35], quando estudou anodização do silício em  $\text{H}_2\text{PO}_4/\text{HF}$ , a presença de agitação mais ou menos intensa pode resultar na queda da amplitude e período, assim como a variações de temperatura em pelo menos  $2^\circ\text{C}$  podem destruir as oscilações completamente. O sistema demonstra-se sensível a pequenas mudanças em parâmetros experimentais, devido a esse complexo mecanismo de dissolução e reação da superfície do filme óxido na presença do fenômeno oscilatório.

Observando cada curva da Figura 11, nota-se um comportamento semelhante no primeiro ciclo das oscilações nas amostras Nb10-4 e Nb10-5. O primeiro ciclo apresenta com um baixo período e amplitude, porém à medida que se formam outros ciclos, a frequência de cada ciclo tende a diminuir, porém nota-se diferentes tempos de início do fenômeno oscilatório e diferentes durações dos cinco ciclos. Essas semelhanças nas duas curvas podem ser observadas na Figura 12.

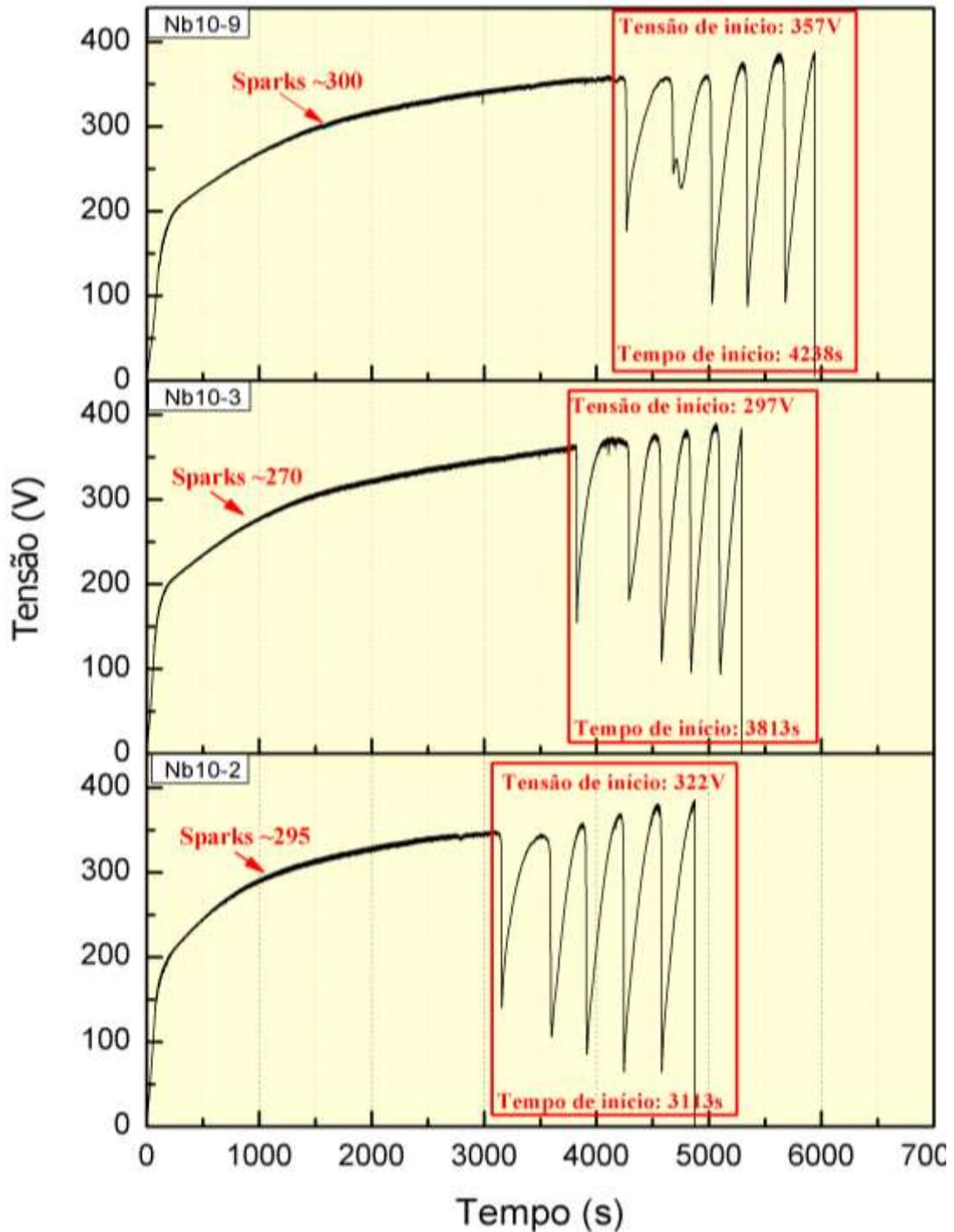
Figura 12 – Curvas cronopotenciométricas de duas amostras de Nb10 na densidade de corrente de  $10 \text{ mA.cm}^{-1}$



Fonte: Elaborada pelo autor.

Entre as curvas da Figura 11, aquelas que apresentaram um comportamento de ciclos mais semelhantes entre si foram as amostras Nb10-2, Nb10-3 e Nb10-09, sendo que se observou amplitudes e períodos semelhantes, apesar do tempo e tensão de início das oscilações serem diferentes. Na Figura 13, pode-se observar com mais detalhes cada curva.

Figura 13 – Curvas cronopotenciométricas de três amostras de Nb10 na densidade de corrente de  $10 \text{ mA.cm}^{-1}$ .

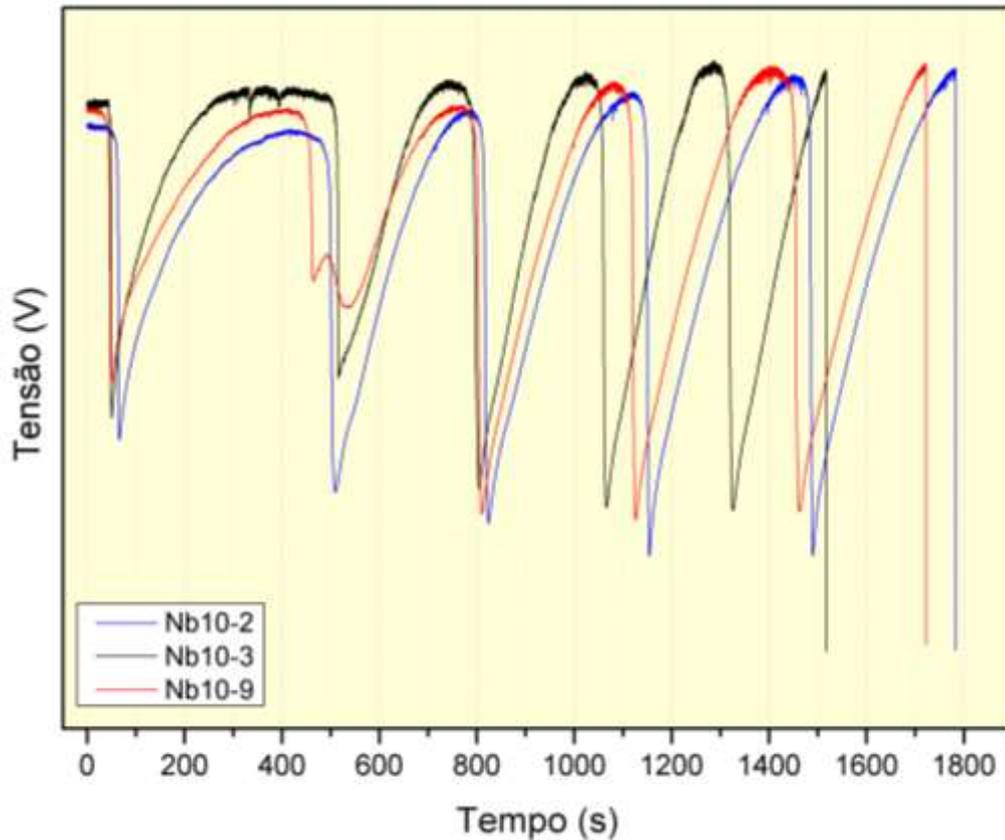


Fonte: Elaborada pelo autor.

A Figura 14 apresenta a sobreposição da fase 3 dessas três curvas para fins comparativos, considerando que as oscilações iniciam no mesmo instante. Com essa consideração em mente, é possível observar que o comportamento segue em sincronia nos

primeiros ciclos, e tende a ter pequenas mudanças no período de cada ciclo, dessincronizando-as.

Figura 14 – Sobreposição do Fenômeno oscilatório das curvas cronopotenciométricas de três amostras Nb10-2, Nb10-3 e Nb10-9, com modificação para iniciarem no mesmo instante.



Fonte: Elaborada pelo autor.

Tal comportamento pode acentuar a ideia de que o mecanismo envolvido na formação dos filmes é sensível e complexo, pois seria necessário um controle experimental mais preciso para evitar mudanças em parâmetros que influenciam nas características das oscilações.

## 5.2. Investigação da composição Química e do teor de Nióbio nas amostras

As análises realizadas por espectrometria de energia dispersiva (EDS) permitiram averiguar a composição da superfície das amostras de Nb após a anodização, e estimar valores de porcentagem de massa atômica. Os resultados estão apresentados na Tabela 5.

Tabela 4 – Teor de diferentes elementos nos filmes de Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>

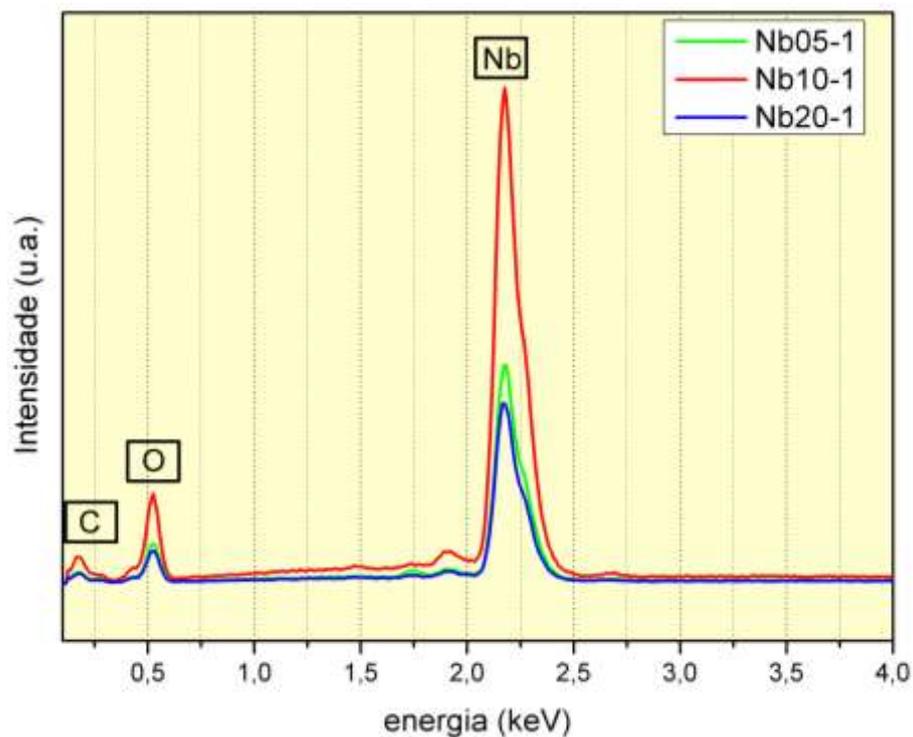
Amostras	% Atômica		
	Nb	O	C
Nb05-01	25,35 ± 0,68	60,88 ± 2,19	13,77 ± 0,11
Nb10-01	26,21 ± 0,71	61,09 ± 2,08	12,7 ± 0,09
Nb20-01	26,8 ± 0,72	59,9 ± 2,16	13,3 ± 0,09

Fonte: Elaborada pelo autor.

Os teores de nióbio, oxigênio e carbono estimados para a camada de óxido, sintetizado pelo processo de PEO, demonstraram que os elementos mais abundantes na superfície da camada são o nióbio, derivado do substrato e do oxigênio originado da eletrólise da água durante a anodização. A Figura 15 apresenta os picos com os elementos significativos presentes na superfície do óxido.

A baixa variação desses teores indica que a variação na densidade de corrente não implica na modificação dos teores de elementos presentes do filme óxido em um processo de PEO em regime oscilatório, tendo em vista que os valores tanto de nióbio quanto para o oxigênio foram praticamente os mesmos.

Figura 15 - Picos obtidos pelo EDS representando a intensidade dos elementos significativos presentes no filme óxido.



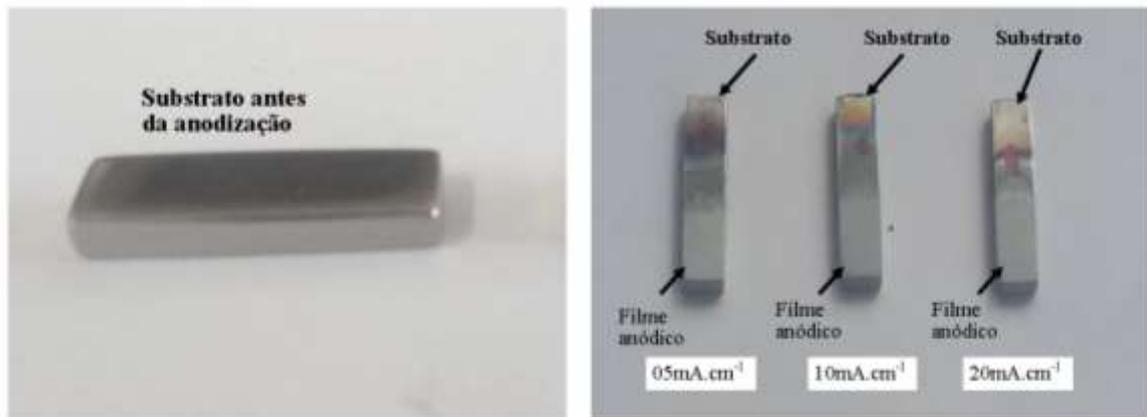
Fonte: Elaborada pelo autor.

A presença significativa do carbono, observado na Tabela 4 e Figura 15, pode ser derivado do eletrólito  $C_2H_2O_4$ , pois conforme apresentado na literatura [4], o processo de PEO, pode permitir a incorporação de espécies iônicas (provenientes do eletrólito) na composição do filme óxido anódico no processo de síntese.

### 5.3. Caracterização por microscopia eletrônica de varredura (MEV)

Para analisar os filmes de  $Nb_2O_5$ , foram utilizados MEV e EDS. Após a anodização, as amostras de Nb apresentaram uma alteração visível em sua superfície, como observado na Figura 16.

Figura 16 – Fotos de amostras do nióbio antes e depois da anodização em três densidades de corrente.

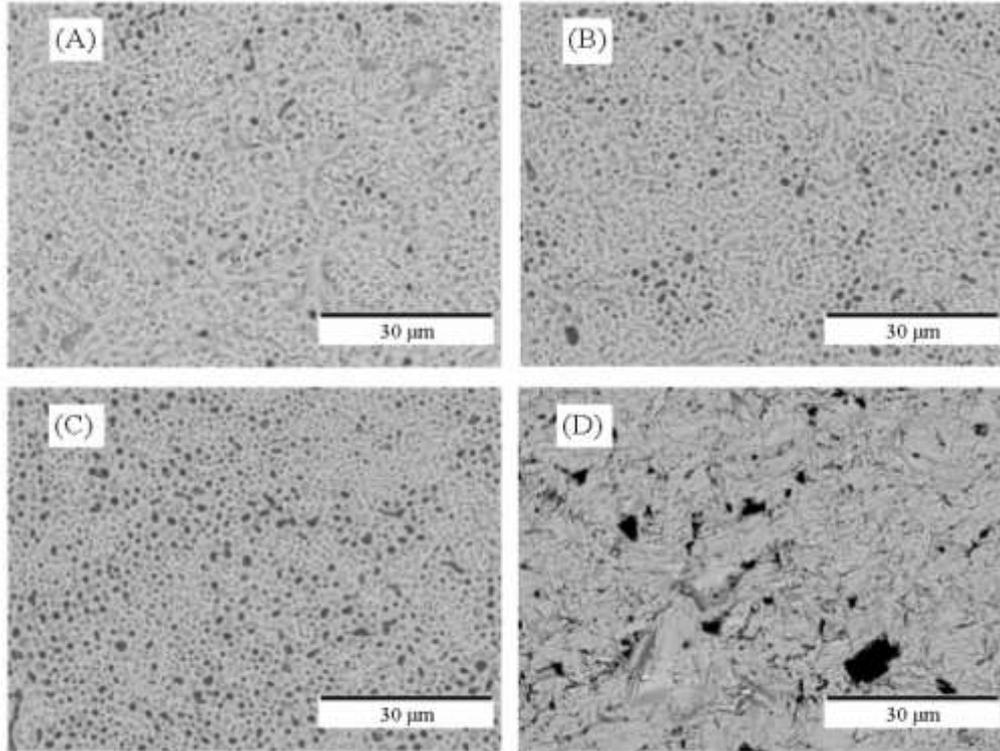


Fonte: Elaborada pelo autor.

Com imagens obtidas (Figura 17), as análises das superfícies foram possíveis por meio do programa *ImageJ*. Durante o processo de PEO, após a ruptura dielétrica, ocorrem mecanismos de dissolução e reconstrução do filme [7] e do fenômeno oscilatório que conferem aos filmes porosos uma estrutura porosa e irregular, com a presença de rachaduras na superfície.

Nas camadas de óxido formadas em três densidades de corrente, observou-se a presença de morfologias semelhantes, como a presença de poros pequenos dentro de poros de área maior e com rachaduras na superfície. Comparado com o branco, as superfícies apresentaram poros de diversos tamanhos. Observou-se que com o aumento da densidade de corrente, há um aumento do número de poros na superfície do filme óxido. Como constatado na Figura 17A, poucos poros de diversos tamanhos e formatos na superfície, na Figura 17B, um número maior de poros é observado se comparado com a condição anterior e na Figura 17C a mesma tendência é constatada quando comparada com condições anteriores.

Figura 17– Micrografias de MEV com a presença dos poros nos filmes de Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> das três amostras e do substrato sem tratamento anódico (Branco): (A) Nb05-1, (B) Nb10-1, (C) Nb20-1 e (D) Branco.



Fonte: Elaborada pelo autor.

Utilizando o software, *ImageJ*, foi possível obter informações sobre o número médio dos poros, o tamanho médio dos poros (em  $\mu\text{m}^2$ ), a relação entre área total da anodização e área dos poros (%Área) dispostos na Tabela 5. E foi possível calcular a densidade dos poros utilizando a equação (1)

Tabela 5- Informações sobre a superfície das amostras em três diferentes densidade de correte.

Amostras	Densidade média de poros (poros x $10^{-1}/\mu\text{m}^2$ )	Tamanho médio ( $\mu\text{m}^2 \times 10^{-1}$ )	%Área
Nb05-1	4,70±0,07	2,20±0,03	10,23±0,15
Nb05-2	3,60±0,05	2,80±0,04	12,53±0,19
Nb10-1	4,40±0,07	3,20±0,05	12,28±0,18
Nb10-2	6,20±0,09	2,50±0,04	17,28±0,26
Nb10-3	5,90±0,09	3,10±0,05	12,61±0,19
Nb10-4	5,40±0,08	2,50±0,04	14,26±0,21

Nb10-5	8,30±0,12	3,10±0,05	14,24±0,21
Nb10-6	7,30±0,11	4,10±0,06	14,32±0,21
Nb10-7	3,50±0,05	5,00±0,07	15,85±0,24
Nb10-8	4,50±0,07	2,80±0,04	14,51±0,22
Nb10-9	4,30±0,06	1,30±0,02	12,56±0,19
Nb20-1	4,20±0,06	3,10±0,05	15,34±0,23
Nb20-2	6,10±0,09	2,90±0,04	14,71±0,22

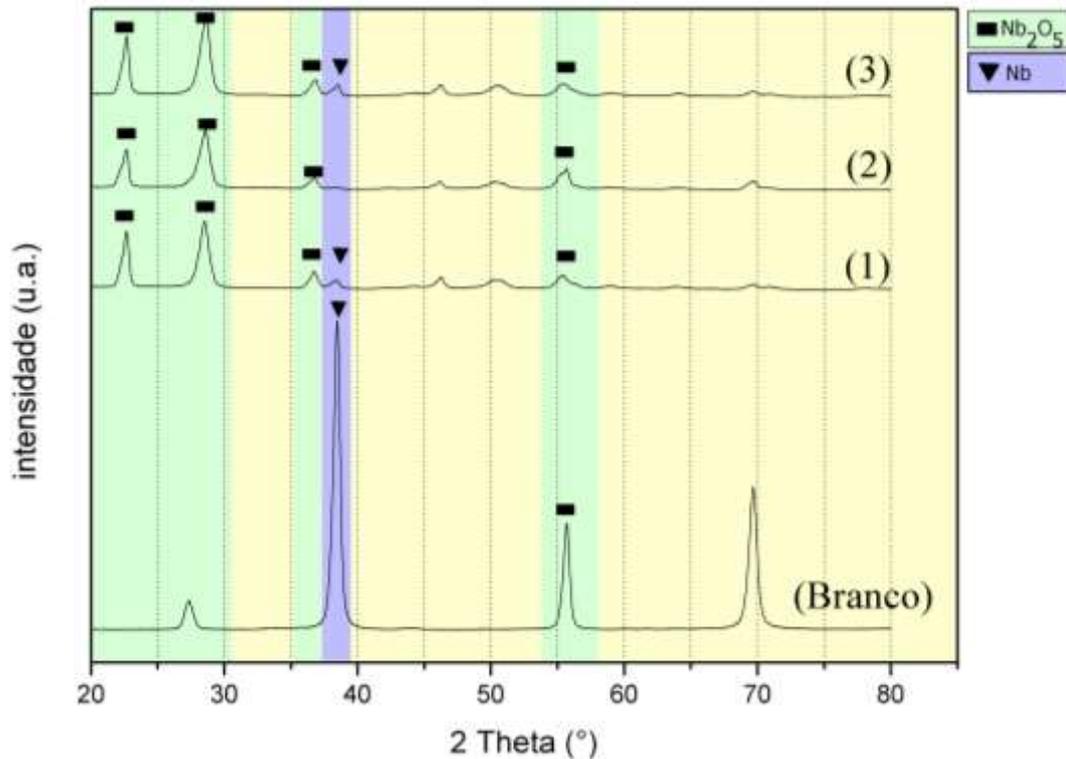
Fonte: Elaborada pelo autor.

Uma maior densidade de corrente resulta em micro descargas mais intensas e destrutivas o que afetam a formação do filme óxido [9,31], como observados na condição de  $20 \text{ mA.cm}^{-2}$ , onde se detectou um maior número de poros, e por consequência, maior densidade de poros por área de superfície anodizada (Tabela 5). O tamanho médio dos poros não apresentou mudança significativa relacionada à densidade de corrente, pois a concentração do eletrólito, que foi mantida constante, é um parâmetro que influencia de forma mais significativa esse aspecto, devido o favorecimento do transporte dos íons através da interface eletrólito/óxido/substrato [3,6,26].

#### 5.4. Caracterização por difração de raios-x

Por meio da cristalografia de raios-X, pode-se investigar o arranjo estrutural do filme de óxido de Nb formado pela anodização. A Figura 18 apresenta o difratograma contendo picos atribuídos ao  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ . Com esses dados pode-se comparar os picos de incidência no qual a intensidade do espalhamento da onda de alta energia foi mais acentuada e que coincide com os dados sobre os picos e o padrão de  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  da referência [38,40], o que pode indicar a formação de uma estrutura ordenada de filme óxido. Após a anodização, o filme apresentou uma coloração branca de forma homogênea por toda a superfície anodizada, essas características são iguais as descritas na literatura para o  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  [41].

Figura 18 – Difratoograma do filme óxido formado em três amostras: (1) Nb05-1, (2) Nb10-1, (3) Nb20-1 e E do substrato sem tratamento (Branco).



Fonte: Elaborada pelo autor.

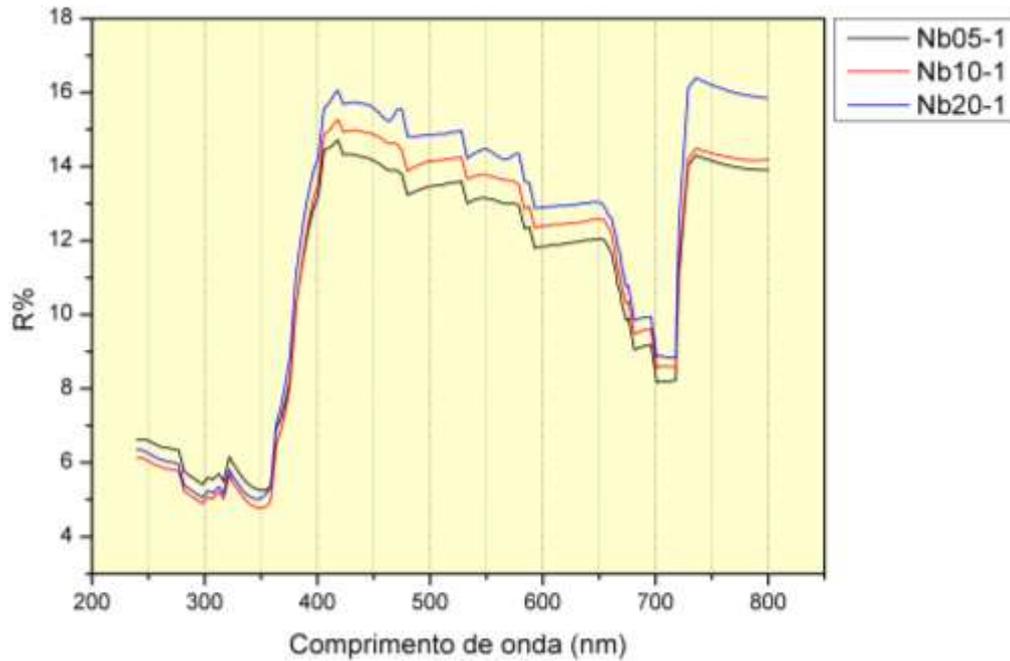
Segundo a literatura [40], antes do ponto de ruptura dielétrica, o filme óxido tende a apresentar uma estrutura amorfa, todavia a medida que o processo PEO decorre, a estrutura cristalina do filme de Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> torna-se mais evidente. A cristalização foi observada nas três densidades de corrente, indicando a formação de uma estrutura cristalina de Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> nos picos 2Theta de 22,6°; 28,5; 36,6° e 55,1° [38,40]. As comparações dos dados experimentais com a literatura indicaram que o pico relacionado ao Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> referente à estrutura ortorrômbica possui 2 Theta de 28,5° [38]. A comparação também indicou a presença de Nb metálico originado do substrato (38,4°).

A estrutura cristalina de de Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> é detectada na literatura para processos PEO na ausência do fenômeno oscilatório [38,40]. Como o Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> também foi detectada na presença do fenômeno oscilatório, isso pode fornecer um indicio de que a presença dessa estrutura cristalina não depende do fenômeno oscilatório para seu aparecimento.

### 5.5. Espectroscopia na região do UV-Vis.

As amostras de nióbio anodizadas foram submetidas a análise de reflectância utilizando um espectrofotômetro no modo reflectância difusa. A Figura 19 apresenta os gráficos de reflectância em função do comprimento de onda para três amostras em diferentes densidades de corrente (05, 10 e 20 mA.cm<sup>-2</sup>).

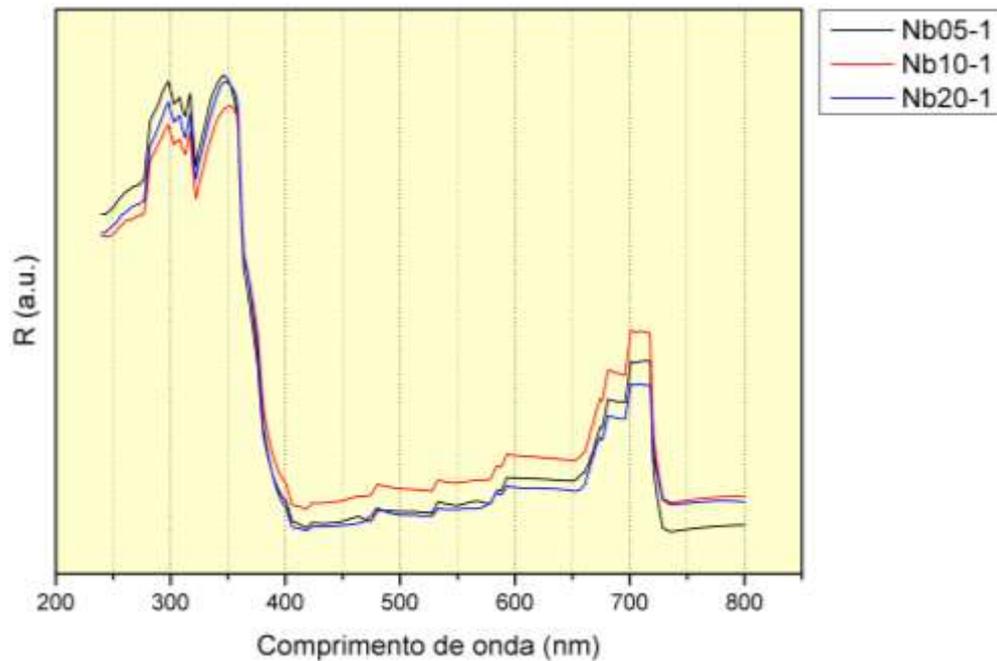
Figura 19– Gráfico da reflectância das amostras em função do comprimento de onda.



Fonte: Elaborada pelo autor.

Foram obtidos valores de reflectância corrigidas com unidades arbitrárias com base na equação de Kubela-Munk [42], corrigindo os valores da reflectância apresentados na Figura 18. Com base na Equação (2), obteve-se o gráfico dos valores convertidos pode ser observado na Figura 20.

Figura 20– Gráfico da reflectância corrigida pela equação de Kubela-Munk em função do comprimento de onda, para as três amostras.

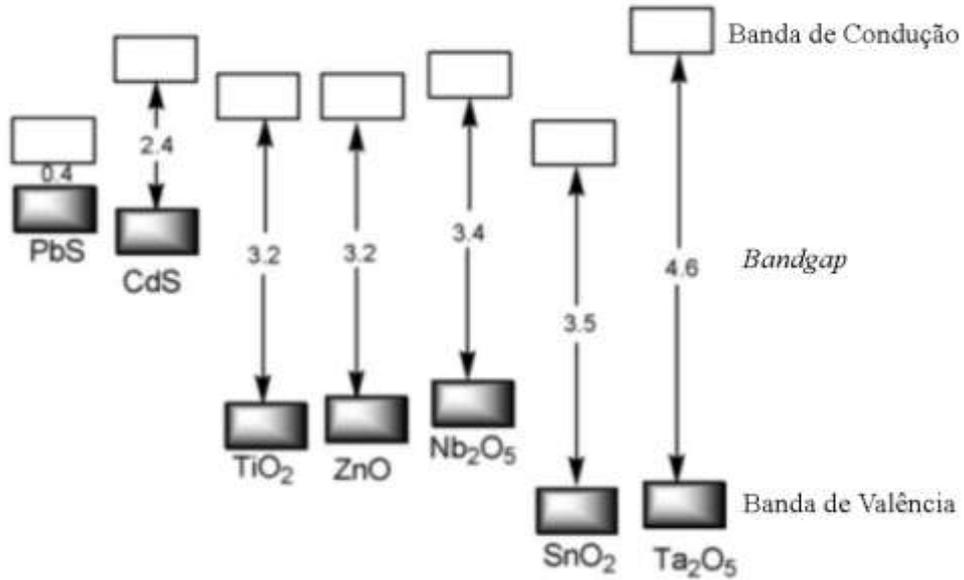


Fonte: Elaborada pelo autor.

Para estimar o *bandgap* a partir dos resultados de reflectância corrigidas de Kubella-Mulk, utilizou-se a equação (3) de Tauc.

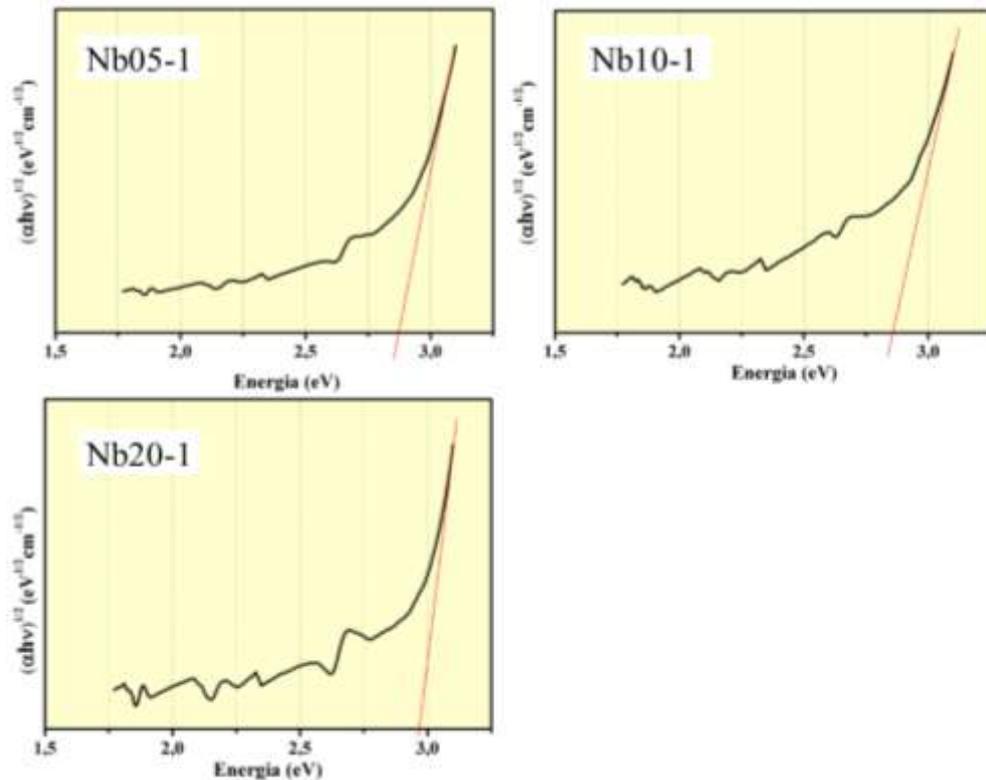
O *bandgap* é uma propriedade interessante para saber as características condutoras de um material sólido semicondutor ou isolante. O *bandgap* consiste na diferença entre a energia da banda de valência que está preenchida por elétrons e a energia da banda de condução que está vazia [19], conforme a representação da Figura 21. Com a extrapolação das retas apresentadas na Figura 22 foi possível estimar o valor de *bandgap* do óxido anódico. Como observado na Tabela 6, o *bandgap* dos filmes de Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> apresentaram valores inferiores à literatura [44], o que pode ser um indício da influência do fenômeno oscilatório na formação do revestimento, conferindo-o uma estrutura menos isolante. A formação de uma estrutura menos organizada e mais amorfa é uma possível causa para um *bandgap* menor do filme anódico.

Figura 21 – Esquema representando as bandas de valência, de condução e o *bandgap* de diferentes semicondutores (com energias em eV).



Fonte: Adaptado de Prado et al, 2008 [43].

Figura 22 – Gráficos de Tauc utilizando valores corrigidos da reflectância difusa para a extrapolação dos valores de energia de Bandgap das diferentes amostras.



Fonte: Elaborada pelo autor.

Tabela 6 – Bandgap de amostras em diferentes densidades de corrente.

Amostras	Densidade de corrente (mA.cm <sup>-2</sup> )	Bandgap (eV)
Nb05-1	5	2,87 ±0,03
Nb10-1	10	2,85 ±0,03
Nb20-1	20	2,97 ±0,03
Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> (literatura)	-	3,1- 4,0 [44]

Fonte: Elaborada pelo autor.

## 6. CONCLUSÃO

Com os resultados obtidos foi possível contribuir para a compreensão do fenômeno oscilatório na formação de um filme de óxido de nióbio no processo de oxidação eletrolítica assistida a plasma. O comportamento estudado desmontou ser suscetível a mudanças na densidade de corrente, com variações no tempo de início, o período, amplitude e temperatura média do sistema no fenômeno oscilatório.

O estudo do comportamento oscilatório foi considerado satisfatório, pois foi possível alcançar os objetivos inicialmente estabelecidos. Nas condições estudadas de crescimento de filme anódico de Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, com eletrólito de ácido oxálico, observou-se que o fenômeno oscilatório ocorreu mais rapidamente com o aumento da densidade de corrente. Tanto o período médio quanto a amplitude média das oscilações apresentaram a tendência de aumentar com a elevação da densidade de corrente. A temperatura média mensurada, durante o processo de PEO em regime oscilatório, apresentou o mesmo comportamento. O fenômeno oscilatório apresentou assinaturas diferentes mesmo em condições iguais, com as curvas cronopotenciométricas obtidas com formas distintas, o que acentua a complexidade do processo envolvido.

Os resultados provenientes dos estudos morfológicos e de composição comprovaram a presença de oxigênio e nióbio sobre a superfície do metal, demonstrando que os substratos de Nb foram recobertos por uma camada porosa, com uma morfologia diversificada, com a presença de poros e rachaduras por toda a superfície. A densidade média de poros apresentou a tendência de aumentar, mas a área média dos poros não apresentou essa mesma tendência. A mudança na densidade de corrente no fenômeno oscilatório não apresentou mudanças perceptíveis na composição do revestimento. A análise dos difratograma dos filmes anódicos revelaram a presença de Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> com estrutura ortorrômbica, porém comparações com a

literatura indicaram que essa presença pode ser encontrada em processo sem o fenômeno oscilatório.

As análises da reflectância do Nb anodizado demonstraram que o *bandgap* dos filmes formados apresentou um valor inferior aos encontrados na literatura para Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, podendo indicar que o fenômeno oscilatório possa reduzir a capacidade isolante do filme anódico. Não se observou uma relação da variação das condições de densidade de corrente com os valores do *bandgap* dos filmes anódicos.

## 7. SUGESTÕES FUTURAS

Os resultados deste trabalho demonstraram-se promissores, e devido aos poucos estudos na literatura referente ao fenômeno oscilatório no processo de PEO, sugere-se o estudo de mapas da seção transversal do filme anódico. Estudar como a mudança de parâmetros experimentais como a concentração do eletrólito, temperatura do processo e agitação podem influenciar no fenômeno oscilatório e nos filmes anódicos formados. Obter mais dados referentes ao mecanismo de formação dos filmes de  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  em regime oscilatório, como a obtenção de imagens da seção transversal do filme anódico.

## 8. REFERÊNCIAS

- [1] Tsai, Dah-Shyang; Chou, Chen-Chia. **Review of the Soft Sparking Issues in Plasma Electrolytic Oxidation**. *Metals*, v. 105, n.8, p. 1-22, fev. 2018. Disponível em: <https://doi.org/10.3390/met8020105>. Acesso em: 11 abr. 2021.
- [2] Yerokhin, A., et al., **Plasma electrolysis for surface engineering**. *Surface and coatings technology*, v.122, p. 73-93, 1999.
- [3] Clyne, Trevor William; Troughton, Samuel Christopher. **A review of recent work on discharge characteristics during plasma electrolytic oxidation of various metals**. *International Materials Reviews*, v. 64, p 127-162, abr. 2019. Disponível em: <https://doi.org/10.1080/09506608.2018.1466492>. Acesso em: 03 mai. 2021.
- [4] Lu, X. Et al. **Plasma electrolytic oxidation coatings with particle additions – A review**. *Surface & Coatings Technology*, v. 307, p. 1165-1182, 2016.
- [5] Liang, C. J. **In-situ Impedance Spectroscopy Studies of the Plasma Electrolytic Oxidation Coating Process**. Dissertação (Doutorado em Ciência dos Materiais) – The University of Sheffield. Sheffield. p. 219, Jun. 2013
- [6] Mohedano, M. et al. **Plasma Electrolytic Oxidation (PEO) of Metals and Alloys**. In: *Encyclopedia of Interfacial Chemistry: Surface Science and Electrochemistry*. Elsevier Inc., 2018. P. 423-433.
- [7] Menck, M. A. C. **Síntese e caracterização de filmes anódicos de Nb-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> sobre al por oxidação eletrolítica à plasma**. Dissertação (Mestre em ciência dos Materiais) – Universidade Federal de São Carlos. Sorocaba, p. 87, 2019.
- [8] Taveira, L. V. et al. **Voltage oscillations and morphology during the galvanostatic formation of self-organized TiO<sub>2</sub> nanotubes**. *Journal of The Electrochemical Society*, v. 153, p. B137-B143, fev. 2006.
- [9] Parkhutik, V.; Matveeva, E. **Observation of new oscillatory phenomena during the electrochemical anodization of silicon**. *Electrochemical and Solid-State Letters*, v. 2 n. 8, p. 371-374, 1999.
- [10] Yang, K. et al. **A Novel Self-Adaptive Control Method for Plasma Electrolytic Oxidation Processing of Aluminum Alloys**. *Materials*, v. 12, p, 1-10, 2019.
- [11] Silva, Luiz Gonzaga Oliveira e. **Nióbio: mercado nacional e internacional: modelo de previsão do consumo de ferro-nióbio**. Dissertação (mestrado) - Universidade Estadual de Campinas, Instituto de Geociências, Campinas, p. 132, 1994. Disponível em: <<http://www.repositorio.unicamp.br/handle/REPOSIP/287574>>. Acesso em: 19 mai. 2021.
- [12] Melfi, A. J. et al. (org.). **Recursos Minerais no Brasil: problemas e desafios**. Academia Brasileira de ciências e Vale S.A., Rio de Janeiro, 2016. 417 p.
- [13] Bruziquesi, C. G. O. et al. **Nióbio: um elemento químico estratégico para o Brasil**. *Quím. Nova*, v. 42, n. 10, p. 1184-1188, 2019. Disponível em: [https://www.scielo.br/scielo.php?pid=S0100-40422019005001184&script=sci\\_arttext](https://www.scielo.br/scielo.php?pid=S0100-40422019005001184&script=sci_arttext). Acesso em: 20 de mai. 2021.
- [14] ZURER, P.S.C. e WASHINGTON, P.T. **Nióbio**. Disponível em <http://pubs.acs.org/cen/80th/niobium.html#top>. Acessado em: 09 abril de 2021.
- [15] A verdade sobre o nióbio. Disponível em: <https://super.abril.com.br/ciencia/a-verdade-sobre-o-niobio/>. Acesso em: 22 mai. 2021.

- [16] Usinagem do nióbio comercialmente puro, uma revisão bibliográfica: bibliographic review of pure niobium machining. *Brazilian Journal of Development*, v. 7, n.1. p. 1475-1494, jan. 2021 Disponível em: <https://www.brazilianjournals.com/index.php/BRJD/article/view/22681/18176>. Acesso em: 4 mai. 2021.
- [17] Sousa, R. M. F.; Fernandes, L. E; Guerra, W. **NIÓBIO**. *Química Nova Na Escola*, v. 35, n.1, p. 68-69, fev 2013.
- [18] Brasil. **Ministério de Minas e Energia. Departamento Nacional de Produção Mineral - DNPM**. Sumário Mineral. Disponível em <http://www.anm.gov.br/dnpm/publicacoes/serie-estatisticas-e-economia-mineral/sumário-mineral/sumario-mineral-brasileiro-2017>. Acessado em 20 maio 2020.
- [19] Callister, W. D. Jr. **Ciência dos Materiais**. Tradução Sérgio Murilo Stamile Soares. Revisão técnica Paulo Emílio Valadão de Miranda. 5 ed. Rio de Janeiro: LTC Editora, 2000. 589 p.
- [20] Lima, A. L. L. **Estudos de eletroquímica: reações químicas e energia**. Curitiba: InterSaberes, 2020. 390p.
- [21] Wang, M.; Yang, H.; Liu, Y. **Current oscillations during potentiostatic anodization of tin in alkaline electrolytes**. *Electrochimica Acta*, v. 56, p. 7051-7057, jun. 2011.
- [22] Yerokhin A.; Khan, R. H. U. **Anodising of light alloys**. In: Dong, H. (E.). *Surface Engineering of Light Alloys*. Woodhead Publishing Limited, 2010. p. 83-109.
- [23] Sahoo, P., Das, S. K., & Paulo Davim, J. **Surface Finish Coatings**. In: Hashmi, Saleem (editor chefe). *Comprehensive Materials Finishing*. 1 ed. Elsevier, p. 42, 2016.
- [24] Regone, N. N. **Anodização de ligas de alumínio por corrente pulsada**. Tese de Doutorado - Universidade Estadual de Campinas. Faculdade de Engenharia Mecânica. Campinas, 2004.
- [25] Rokosz K. et al. **Characterization of porous coatings obtained via plasma electrolytic oxidation**. In: Grumezescu, V.; Grumezescu, A. M. (EE). Elsevier Inc., 2019. p. 163-213.
- [26] Pissolito, Y. **Investigação do processo de tratamento de superfícies por oxidação eletrolítica assistida a plasma (PEO) no alumínio com oxalato amoniacal de nióbio presente no eletrólito**. Monografia (Graduação Licenciatura em Química). Universidade Federal de São Carlos. Sorocaba, p. 64, 2019.
- [27] Strixino, F., J. Santos, and M. Sikora, **Electrochemical Synthesis of Nanostructured Materials**, p. 53-103, 2017.
- [28] Kaseem M., et al. **Recent progress in surface modification of metals coated by plasma electrolytic oxidation: Principle, structure, and performance**. *Progress in Materials Science*, v. 117, abr. 2021.
- [29] KASEEM, M. et al. **Recent progress in surface modification of metals coated by plasma electrolytic oxidation: Principle, structure, and performance**. *Progress in Materials Science*, v. 117, 2020. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0079642520300992>. Acesso em: 01 jun 2021.
- [30] Dehnavi, V., et al., Phase transformation in plasma electrolytic oxidation coatings on 6061 aluminum alloy. *Surface and Coatings Technology*, 2014. 251: p. 106-114.
- [31] Parkhutik, V. **Silicon anodic oxides grown in the oscillatory anodization regime – Kinetics of grown, composition and electrical proprieties**. *Solid-State Electronics*, v. 45, p. 1451-1463, jan. 2001.

- [32] Wang, M.; Yang, H.; Liu, Y. **Current oscillations during potentiostatic anodization of tin in alkaline electrolytes**. *Electrochimica Acta*, v. 56, p. 7051-7057, jun. 2011.
- [33] Tsitsopoulos, L.T.; Tsotsis; T.T. **An ellipsometric investigation of reaction rate oscillations during the electrochemical anodization of Cu in H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> solutions**. *Surface Science*, v. 191, p. 225-238, 1987.
- [34] O'Dwyer, C.; Buckley, D. N.; Newcomb, S. B. **Simultaneous Observation of Current Oscillations and Porous Film Growth during Anodization of InP**. *Langmuir*, v. 21, p. 8090-8095, jul. 2005.
- [35] Parkhutik, V.; Matveeva, E. **Electrochemical impedance Characterization of Transient Effects in anodic Oxidation of Silicon**. *Phys. Stat. Sol.*, v.183, p. 37-44, 2000.
- [36] SHIMADZU. **Measurements of Band Gap in Compound Semiconductors Band Gap Determination from Diffuse Reflectance Spectra-Spectrophotometric Analysis**. No. A428, 2017.
- [37] Dunleavy, C.S.; Golosnoy, I.O.; Curran, J.A.; Clyne; T.W. **Characterisation of discharge events during plasma electrolytic oxidation**. *Surface & Coatings Technology*, v. 203, n.22, p. 3410-3419, 2009.
- [38] FREITAS M. B. J. G., BULHÕES L. O. S. **Breakdown and crystallization processes in niobium oxide Films in oxalic acid solution**. *Journal of Applied Electrochemistry*, v.27, p. 612-615, 1996.
- [39] Sowa, M. et al. **Surface characterization and corrosion behavior of niobium treated in a Ca- and P containing solution under sparking conditions**. *Electrochimica Acta*, v. 198, p. 91-103, abr. 2016.
- [40] Stojadinovic, S. et al. **Anodic luminescence, structural, photoluminescent, and photocatalytic properties of anodic oxide films grown on niobium in phosphoric acid**. *Applied Surface Science*, v. 355, p. 912-920, 2015.
- [41] Niobium(V) oxide Disponível em: [https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/Niobium\\_V\\_-oxide](https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/Niobium_V_-oxide). Acesso em: 21 mai. 2021.
- [42] Vargas, W.E. and G.A. Niklasson, **Applicability conditions of the Kubelka–Munk theory**. *Applied Optics*, v. 36, n. 22, p. 5580-5586, 1997.
- [43] Prado, A. G. S. et al. **Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> as efficient and recyclable photocatalyst for indigo carmine degradation**. *Applied Catalysis B: Environmental*, v. 82, p. 219-224, 2008.
- [44] Lopes, O. F. et al. **Óxidos de nióbio: uma visão sobre a síntese do Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> e sua aplicação em fotocatalise heterogênea**. *Quím. Nova*, v. 38, n. 1, p 106-17, out. 2015. Disponível em: <https://www.scielo.br/j/qn/a/KPwk7syVXttFnh3fZRpD6xK/?lang=pt#>. Acesso em: 20 mai. 2021.