

UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA “JÚLIO DE MESQUITA FILHO”

**Programa de Pós-graduação em Ciência e Tecnologia de Materiais
(POSMAT)**

FÁBIO RODRIGUES ORSETTI

**FOTOCATÁLISE HETEROGÊNEA EM SUBSTRATOS DE TITÂNIO
TRATADOS POR OXIDAÇÃO ELETROLÍTICA ASSISTIDA A PLASMA.**

SOROCABA

2017

FÁBIO RODRIGUES ORSETTI

**“FOTOCATÁLISE HETEROGÊNEA EM SUBSTRATOS DE TITÂNIO
TRATADOS POR OXIDAÇÃO ELETROLÍTICA ASSISTIDA A PLASMA.”**

Dissertação apresentada como requisito à obtenção do título de Mestre à Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho” – programa de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia de Materiais, área de concentração Ciência e Engenharia de Interfaces, sob orientação do Prof. Dr. Nilson Cristino da Cruz

SOROCABA

2017

Ficha catalográfica elaborada pela Biblioteca da Unesp
Instituto de Ciência e Tecnologia – Câmpus de Sorocaba

Orsetti, Fábio Rodrigues.

Fotocatálise heterogênea em substratos de titânio tratados por oxidação eletrolítica assistida a plasma / Fábio Rodrigues Orsetti, 2017.

85 f.: il.

Orientador: Nilson Cristino da Cruz.

Dissertação (Mestrado) – Universidade Estadual Paulista "Júlio de Mesquita Filho". Faculdade de Ciências de Bauru, 2017.

1. Fotocatálise. 2. Óxidos. 3. Titânio. 4. Oxidação eletrolítica. I. Universidade Estadual Paulista "Júlio de Mesquita Filho". Faculdade de Ciências de Bauru. II. Título.

ATA DA DEFESA PÚBLICA DA DISSERTAÇÃO DE MESTRADO DE FÁBIO RODRIGUES ORSETTI, DISCENTE DO PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E TECNOLOGIA DE MATERIAIS, DA FACULDADE DE CIÊNCIAS - CÂMPUS DE BAURU.

Aos 16 dias do mês de agosto do ano de 2017, às 09:00 horas, no(a) Anfiteatro da UNESP - Câmpus de Sorocaba, reuniu-se a Comissão Examinadora da Defesa Pública, composta pelos seguintes membros: Prof. Dr. NILSON CRISTINO DA CRUZ - Orientador(a) do(a) ICT / UNESP/SOROCABA, Prof. Dr. CLODOMIRO ALVES JUNIOR do(a) Departamento de Física Teórica e Experimental / UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO NORTE, Prof. Dr. WALTER RUGGERI WALDMAN do(a) Campus de Sorocaba / UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS, sob a presidência do primeiro, a fim de proceder a arguição pública da DISSERTAÇÃO DE MESTRADO de FÁBIO RODRIGUES ORSETTI, intitulada **Fotocatálise heterogênea em substratos de titânio tratados por oxidação eletrolítica assistida a plasma**. Após a exposição, o discente foi arguido oralmente pelos membros da Comissão Examinadora, tendo recebido o conceito final: aprovado. Nada mais havendo, foi lavrada a presente ata, que após lida e aprovada, foi assinada pelos membros da Comissão Examinadora.


Prof. Dr. NILSON CRISTINO DA CRUZ


Prof. Dr. CLODOMIRO ALVES JUNIOR


Prof. Dr. WALTER RUGGERI WALDMAN

Aos meus pais, Adriano e Cleonice, por todo o suporte emocional e financeiro desde o processo seletivo até a conclusão deste trabalho.

Dedico este trabalho a vocês.

AGRADECIMENTOS

A Deus, por permitir que minhas metas e sonhos até o presente momento fossem realizados.

Aos meu pais, pelo carinho, educação e incentivo que me deram, sem eles não estaria onde estou hoje.

Ao Prof. e Orientador Dr. Nilson Cristino da Cruz pela orientação, pelas dúvidas sanadas, paciência, oportunidade e pela compreensão em cada momento, tanto no laboratório quanto na formação desta dissertação e trabalho.

A minha amiga, Thaís Matiello pela ajuda que foi indispensável desde o começo do meu mestrado até o presente momento.

A Prof^a. Dr^a. Elidiane Cipriano Rangel, por sempre acreditar em minha capacidade de desenvolvimento, tanto em apresentações e submissões em congressos quanto na elaboração do meu trabalho como um todo.

Aos meus amigos de laboratório Rafael Parra, Jessica Gonçalves, Sandro Garcia, Rita Rangel, Rafael Turri, Éldes Borsari, Felipe Fernandes, Michel Chaves, Lucas Oliveira, Diego Albuquerque Lais Bukman e Jamile Altheman, pelas risadas e ajuda na conclusão deste trabalho.

A Prof^a. Dr^a. Ana Maria Ferrari Lima, da Universidade Federal Tecnológica do Paraná- UFTPR, pelas análises de atividade fotocatalítica.

A minha companheira Luana de Almeida Rodrigues, por todo o suporte dado nesses anos em que estamos juntos.

Ao auxiliar de docente e amigo da FATEC-SO, Ricardo Lorenzati, pela amizade de tempos e pela ajuda cedida em modelamentos de peças, que foram de suma importância para este trabalho.

Ao técnico da Perkin Elmer, André Borges, pelas dúvidas sanadas referentes ao equipamento utilizado na caracterização das amostras.

Ao professor Msc. César Augusto Antonio, pelos primeiros passos dados no caminho do mestrado, pela introdução ao ambiente do POSMAT.

Ao Prof. Dr. José Roberto Ribeiro Bortoleto e Michel Chaves pela análise por microscopia de força atômica e dúvidas sanadas.

Ao Prof. Dr. Francisco e a Prof^a Dr^a. Janaína da UFSCar- Sorocaba pela ajuda nas dúvidas obtidas neste trabalho.

“A Matemática é a única linguagem que temos em comum com a natureza.”

Stephen Hawking

RESUMO

A fotocatalise heterogênea utilizando óxido de titânio tem se mostrado promissora na degradação de poluentes orgânicos. Neste contexto, a oxidação eletrolítica assistida por plasma (do inglês, *Plasma electrolytic oxidation* – PEO) é um método bastante compatível por possibilitar a formação de superfícies fotocatalíticas com porosidade e com composição química controladas. Neste trabalho, a oxidação por PEO foi utilizada na geração de superfícies porosas em um substrato de titânio, usando uma solução eletrolítica contendo 5 ou 10 g/L de oxalato amoniacal de nióbio, com a finalidade de incorporar nióbio às superfícies de óxido de titânio, visando de aumentar sua atividade fotocatalítica sob luz visível. No processo de PEO foram utilizadas as tensões de 500 e 600 V, com frequência fixada em 60 Hz e tempo de tratamento variando de 60 a 600 s. As morfologias, topografias superficiais e estruturas cristalinas das amostras foram analisadas por microscopia eletrônica de varredura (MEV), microscopia de força atômica (AFM) e difração de raios X (DRX), respectivamente. Energia dispersiva de raios X (EDS) foram empregadas para determinação de estrutura cristalina e composição química, respectivamente. O *gap* óptico das amostras foi determinado a partir de espectros de reflexão na região do ultravioleta visível (UV-Vis). Rugosidade foi determinada por perfilometria e um goniômetro automatizado foi usado para determinação do ângulo de contato e energia de superfície. A atividade fotocatalítica foi avaliada a partir da degradação de azul de metileno. A amostra que apresentou a melhor atividade fotocatalítica foi a produzida usando 500 V, 600 s e 10 g/L, a qual resultou na degradação de 70% de azul de metileno após 120 min sob irradiação com uma lâmpada de luz ultravioleta.

Palavras-chave: Fotocatálise heterogênea, óxido de titânio, oxidação eletrolítica assistida por plasma, PEO

ABSTRACT

Heterogeneous photocatalysis using titanium oxide has shown to be promising in degradation of organic pollutants, reducing their toxicity and allowing them to be degraded by the environment. In this context, Plasma Electrolytic Oxidation (PEO) is a very interesting method because it allows the formation of photocatalytic surfaces with controlled porosity and chemical composition. In this work, PEO oxidation was used for the generation of porous surfaces of titanium substrates, using an electrolytic solution containing 5 or 10 g / L of niobium ammonium oxalate, with the purpose of incorporating niobium to titanium oxides, aiming the enhance of its photocatalytic activity under visible light. In the PEO process, voltages of 500 and 600 V were used, with a frequency set at 60 Hz and treatment time ranging from 60 to 600 s. The samples surface morphologies; topography and crystallographic structure were analyzed by scanning electron microscopy (SEM), atomic force microscopy (AFM) and X-ray diffraction (XRD), respectively. X-ray dispersive energy spectroscopy (EDS) have been employed for crystallographic structure and chemical composition evaluations, respectively. The optical gap of the samples was determined from reflection spectra in the visible ultraviolet region (UV-Vis). Roughness was determined by profilometry and an automated goniometer was used for contact angle and surface energy measurements. The photocatalytic activity was evaluated from the degradation of methylene blue. The sample with best photocatalytic activity was produced using 500 V, 600 s and 10 g / L, which resulted in the degradation of 70% methylene blue after 120 min under irradiation with ultraviolet light.

Keywords: Heterogeneous photocatalysis, titanium oxide, plasma assisted electrolytic oxidation, PEO

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	13
2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	15
2.1 Poluição hídrica	15
2.2 Processos oxidativos avançados	15
2.3 Fotólise	18
2.4 Fotocatálise	19
2.4.1 Fotocatálise heterogênea	20
2.5 Propriedades do dióxido de titânio	22
2.6 Dopagem de semicondutores	23
2.7 Propriedades do dopante nióbio	25
2.8 Oxidação eletrolítica assistida por plasma	26
2.8.1 Oxidação eletrolítica assistida por plasma em revestimentos de TiO ₂ para aplicação fotocatalítica	29
3 PROCEDIMENTOS EXPERIMENTAIS	31
3.1 Preparação das amostras	31
3.2 Preparação da solução eletrolítica	31
3.3 Oxidação eletrolítica assistida por plasma (PEO)	32
3.4 Caracterização dos revestimentos	33
4 RESULTADOS E DISCUSSÕES	38
4.1 Microscopia Eletrônica de varredura, Corte Transversal e Espectroscopia de Energia Dispersiva de Raios X	38
4.2 Rugosidade	50
4.3 Molhabilidade e energia de superfície	51
4.4 Difractometria de raios X	53
4.5 Espectroscopia de Reflectância Difusa no Ultravioleta visível (UV- Vis)	57
4.6 Atividade fotocatalítica	59
5 CONCLUSÕES	62
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	63
APÊNDICE A	71
APÊNDICE B	73
APÊNDICE C	76
APÊNDICE D	79
APÊNDICE E	81
APÊNDICE F	82

APÊNDICE G	84
TRABALHOS APRESENTADOS EM CONGRESSOS	86

1 INTRODUÇÃO

Um dos maiores problemas da sociedade moderna é a contaminação da água através de fertilizantes químicos, agrotóxicos, pesticidas, compostos de petróleo, corantes, metais pesados, fármacos e hormônios. Pelo mundo, as indústrias são as maiores responsáveis pela poluição, chegando a somar mais da metade do volume de água contaminada. [1,2]

Existem muitos processos e tecnologias disponíveis para o tratamento de despoluição de água. Os métodos físicos e químicos incluem, geralmente, o uso de resinas de permuta aniônica, flutuação, ozonização, biodegradação, nanofiltração, osmose-reversa, eletroflotação, eletrólise, irradiação, absorção, filtração e o uso de carvão ativado. [1,3] Existem também os processos biológicos que são menos dispendiosos e utilizam menos energia em comparação aos processos físicos e químicos, porém, requerem maior tempo de tratamento. Nas indústrias, os processos físicos e químicos não são amplamente implantados por apresentarem alta toxicidade e custo elevado. [1]

Através de estudos realizados por Pelizzetti et al (1990) [2], verificou-se que os processos tradicionais de degradação de agentes contaminantes, em algumas circunstâncias, tais como: degradação de pesticidas, agrotóxicos e corantes, se mostraram ineficazes ou lentos. [2] Nesse contexto, os Processos Oxidativos Avançados (POA) surgem como uma alternativa propícia para a solução de tais problemas. Os POAs têm como principal característica a geração de radicais livres fortemente oxidantes, degradando a estrutura orgânica do contaminante, resultando em CO₂, H₂O e subprodutos atóxicos. [2]

Nas últimas décadas, a busca por processos mais baratos para remoção de contaminantes orgânicos, levou a maiores explorações e desenvolvimento da fotocatalise heterogênea, um POA eficiente na degradação e mineralização de poluentes na água. [3,4]

Na oxidação heterogênea por fotocatalise, o composto orgânico é mineralizado em água, gás carbônico e sais inorgânicos, na presença de um fotocatalisador semiconductor, uma fonte de luz e um agente oxidante, (i.e oxigênio). [5]

A eficiência da fotocatalise depende das propriedades do semicondutor, tais como, a estrutura cristalina, área superficial, porosidade e *gap* óptico. [5]

Um dos semicondutores mais empregados na purificação de água em processos de fotocatalise heterogênea, o dióxido de titânio (TiO_2), especificamente na forma cristalina anatase, possui alta eficiência, baixo custo, fotoestabilidade, ausência de toxicidades, entre outros fatores. [6,7] Estudos feitos na década de 90 mostraram que pequenas proporções de nióbio (Nb) aumentavam a eficiência da atividade fotocatalítica, seletividade e estabilidade química, ocorrendo, assim, um progressivo interesse no uso desses materiais, em especial os óxidos de nióbio. A ligação Nb-O e a combinação de nióbio com outros semicondutores resultam em propriedades únicas, assim como as reações que ocorrem por causa da fotoexcitação de alguns compostos semicondutores de nióbio. [7]

Semicondutores com grande área superficial são necessários para que ocorra o processo de fotocatalise heterogênea, uma vez que apenas os compostos em contato com a superfície do material participam da reação de oxidação. Neste contexto, a tecnologia de PEO é bastante promissora por possibilitar o tratamento de superfícies metálicas, tal como o titânio, resultando em superfícies altamente porosas e com composições químicas variáveis. [8]

Este trabalho tem por objetivo desenvolver um revestimento, através da técnica de oxidação eletrolítica assistida por plasma, utilizando titânio comercialmente puro como substrato, e incorporar nióbio ao material, investigando a eficiência dos tratamentos em relação à degradação de compostos orgânicos por fotocatalise heterogênea, transformando-os, assim, em compostos atóxicos.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 Poluição hídrica

A água é essencial para a vida terrestre, sendo o principal componente dos organismos vivos e reações biológicas. Ao redor do mundo, os ambientes aquáticos são usados com diversas finalidades, entre elas o abastecimento de água, irrigação, geração de energia, navegação e harmonia paisagística. [9]

A água doce é um recurso natural finito e nas últimas décadas esse recurso vem sendo ameaçado pelo descaso da população, autoridades e setores privados. Estima-se que em torno de doze milhões de pessoas morrem todos os anos por problemas relacionados à qualidade da água. Nas décadas de 70 e 80, a sociedade começou a se dar conta dos possíveis danos futuros se atitudes quanto ao uso de recursos hídricos não fossem tomadas. [9,10]

Dados de 2002 do Sistema Único de Saúde (SUS) mostram que 80% das internações hospitalares no Brasil eram relacionadas a doenças de veiculação hídrica, ou seja, pela qualidade imprópria da água para consumo humano. Esses números ainda se mantiveram os mesmos em 2013. [10,11]

Os compostos orgânicos são considerados como sendo uma das maiores fontes de contaminação de água. É relatado que estes são um dos principais obstáculos à aceitação de reciclagem de água. Além disso, a toxicidade, resistência e variedade podem causar impactos diretos na vida dos ecossistemas e apresentar ameaças através da contaminação de lençóis freáticos e do abastecimento de água potável. [5]

2.2 Processos oxidativos avançados

O uso de oxidantes altamente reativos para tratamentos e desinfecção de água é uma técnica bastante antiga. Em 1886, ocorreu o primeiro

trabalho utilizando ozônio como desinfetante. Por volta de 1973, durante o primeiro Simpósio Internacional em Ozônio para Tratamento de Águas e Efluentes, começou a ser empregada a terminologia “Tecnologias de Oxidação Avançada”. [12]

Nos últimos anos, os POAs, tem se destacado como alternativa para a remoção de efluentes altamente contaminados com matéria orgânica e outros poluentes persistentes, os quais os tratamentos convencionais não atingem a eficiência necessária. [12-14] Os POA são baseados em processos físico-químicos capazes de produzir profundas alterações na estrutura química dos compostos. Esses processos transformam a grande maioria dos contaminantes orgânicos em CO_2 , ânions inorgânicos e água, através de reações de degradação envolvendo espécies transitórias oxidantes, como radicais hidroxila ($\text{HO}\cdot$). [12,13] Como mostrado na Tabela 1, estes radicais possuem potencial de oxidação de 2,8 V, valor inferior apenas ao do flúor, que é de 3,03 V. [15] Tais processos são considerados limpos e não-seletivos, podendo degradar inúmeros compostos, mesmo na presença de diversos tipos de poluentes. Além disso, o POA pode ser usado na destruição de compostos orgânicos tanto em fase aquosa, como em fase gasosa ou adsorvidos em uma matriz sólida. [14]

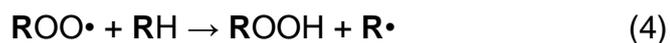
Tabela 1: Potencial redox (V) de alguns oxidantes.

Espécie	Potencial redox (V)
Flúor	3,03
Radical hidroxila	2,80
Oxigênio atômico	2,42
Ozônio	2,07
Peróxido de hidrogênio	1,78
Permanganato	1,68
Dióxido de cloro	1,57
Cloro	1,36
Iodo	0,54

Fonte: Adaptado de Domènech, 2001. [15]

O uso dos radicais livres reativos é comum para todos os POAs. Radicais hidroxilas podem ser obtidas por vários métodos, incluindo processos envolvendo H₂O₂ (peróxido de hidrogênio) onde há a decomposição catalítica do H₂O₂ em meios ácidos (reação de Fenton ou foto-Fenton), ozônio (O₃), semicondutores, como TiO₂ e o ZnO (óxido de zinco) e irradiação ultravioleta (UV). [13-16]

As rotas mais prováveis para a degradação de um composto orgânico genérico (**R**) pela hidroxila podem ser representada pelas Equações de 1 a 4.



Os processos que utilizam catalisadores recebem o nome de heterogêneos quando presentes em fases diferentes, enquanto os demais recebem o nome de homogêneos. [13-16] Representados na Tabela 2, estão os principais sistemas oxidativos.

Tabela 2: Sistemas típicos de Processos Oxidativos Avançados.

SISTEMAS HOMOGÊNEOS COM IRRADIAÇÃO
O ₃ /UV
H ₂ O ₂ /UV
FEIXE DE ELÉTRONS
Ultra- som US
H ₂ O ₂ /US
SISTEMAS HOMOGÊNEOS SEM IRRADIAÇÃO
O ₃ /H ₂ O ₂
O ₃ /OH ⁻
H ₂ O ₂ /Fe ²⁺ (FENTON)
SISTEMAS HETEROGÊNEOS COM IRRADIAÇÃO
TiO ₂ /O ₂ /UV
TiO ₂ /H ₂ O ₂ /UV
SISTEMAS HETEROGÊNEOS SEM IRRADIAÇÃO
ELETRO-FENTON

Fonte: Adaptado de Texeira, Jardim, 2004. [12]

2.3 Fotólise

A fotólise, é um processo onde a exposição à luz gera a degradação de um composto, esta pode ser classificada como direta ou indireta. Na fotólise direta, há interação entre a luz e as moléculas do contaminante, resultando na dissociação do composto. [17,18]

Devido à baixa eficiência de foto-dissociação, a fotólise empregando luz UV é pouco utilizada para indústrias onde seus efluentes não necessitem da absorção de UV, considerando o uso de •OH como agentes oxidantes. Entretanto, existem casos em que os poluentes absorvem consideravelmente a radiação UV, sendo assim, a fotólise UV destes compostos mais eficiente e

atrativa. Em algumas situações o poluente pode ser eliminado por ambos os métodos, fotólise (e.g. fármacos) e por radicais $\bullet\text{OH}$ (e.g. compostos orgânicos). [18]

Na fotólise indireta, a transformação do poluente se inicia através da absorção de luz por outro composto presente no meio (sensibilizador), como oxigênio, hidroxila ou peróxido. [17]

2.4 Fotocatálise

A palavra “fotocatálise” é comumente empregada para se referir à reação fotoquímica da catálise em uma superfície sólida, normalmente um semicondutor. Esta definição conceitua o fato de que deve haver no mínimo duas reações ocorrendo, uma seguida da outra, a primeira, envolvendo oxidação de lacunas fotogeradas na camada de valência do semicondutor, e a segunda etapa envolvendo a redução dos elétrons fotogerados. Um dos requerimentos básicos da fotocatalise é que ambos os processos devem ser precisamente balanceados para que o fotocatalisador não seja alterado. [19]

Um dos primeiros trabalhos envolvendo fotocatalise foi desenvolvido por Renz, da Universidade de Lugano (Suíça), que em 1921 relatou que a quantidade de titânia foi parcialmente reduzida, durante iluminação solar na presença de compostos orgânicos, tal como o glicerol. O óxido, inicialmente branco, transformou-se assumindo cores mais escuras, como verde, azul e até mesmo preto. Esse fenômeno também foi encontrado em CeO_2 (óxido de cério), Nb_2O_5 (óxido de nióbio) e Ta_2O_5 (pentóxido de tântalo). [19] A reação proposta para o TiO_2 é representada pela Equação 5:

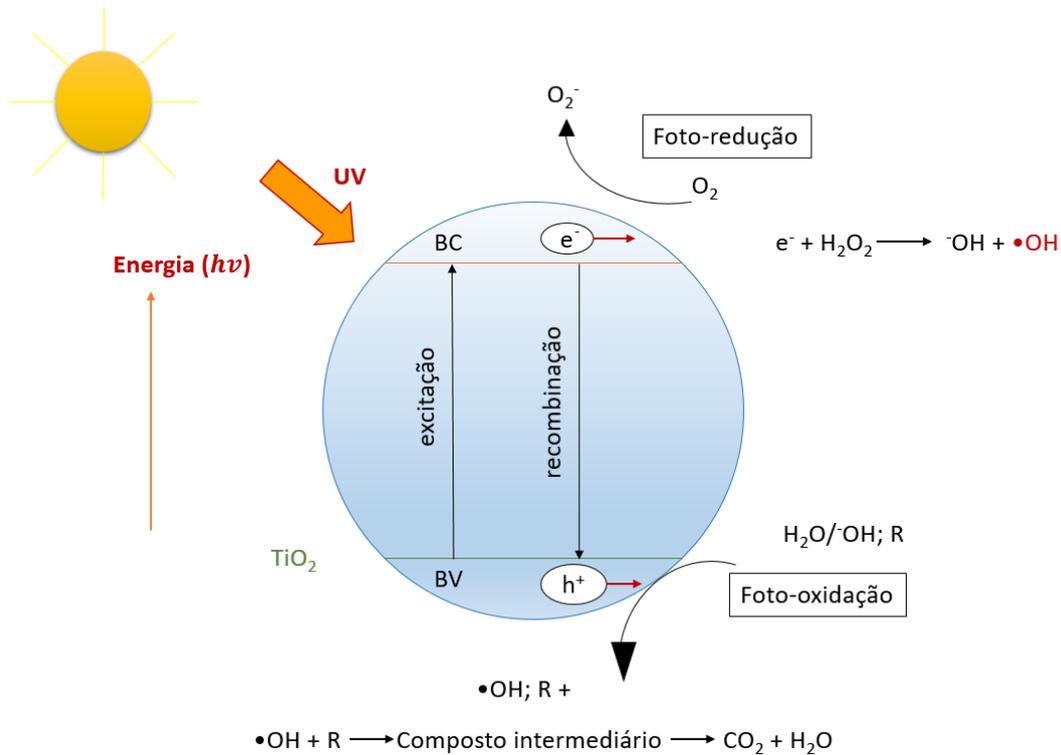


2.4.1 Fotocatálise heterogênea

A fotocatálise heterogênea teve origem na década de 70 com a exploração de células fotoeletroquímicas para a produção de combustíveis a partir de materiais mais baratos e na transformação de energia solar em química. Neste tipo de processo, poluentes orgânicos são mineralizados na presença de um semicondutor (i.e TiO_2 ou ZnO) sob ação de luz solar ou artificial. [16]

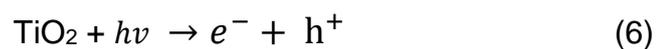
Quando um semicondutor absorve fótons, um elétron é promovido da banda de valência (inferior) para a banda de condução (superior), gerando a formação de uma lacuna (h^+) na banda de valência. [16] Em um ambiente aquoso, esta lacuna é capaz de oxidar diretamente tanto o poluente quanto a água, produzindo o radical $\bullet\text{OH}$. Por outro lado, o elétron (e^-) na banda de condução leva à redução do oxigênio adsorvido no fotocatalisador [20]. A ativação do TiO_2 pela luz UV é representada na Figura 1, que demonstra que somente os fótons com energia superior ao *bandgap* (*gap óptico*) (ΔE) resultam o salto quântico dos elétrons, permitindo as reações fotocatalíticas. [20]

Figura 1: Esquema representativo de um semiconductor. BC: Banda de condução; BV: Banda de valência.

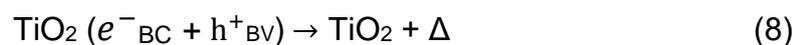


Fonte: Adaptado de Ahmed, 2011. [20]

As moléculas de água adsorvidas na superfície do semiconductor são capazes de gerar radicais $\bullet\text{OH}$ após reações ocorridas, que são representadas nas Equações 6 e 7: [20]

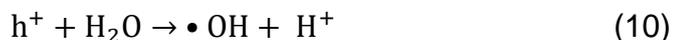


A eficiência da fotocatalise é dependente do balanceamento entre os processos onde o elétron é extraído da superfície do semiconductor e os processos de recombinação do par elétron/lacuna resultando na liberação de calor (equação 8): [20]



Nas Equações 6 e 7, h^+ e e^- são oxidantes fortes e agentes redutivos, respectivamente. Tais reações são representadas pelas Equações 9, 10 e 11, sendo:

(a) Reação oxidativa:



(b) Reação redutiva:



Um dos fatores interessantes da fotocatalise heterogênea é a possibilidade de se utilizar a luz solar na ativação do semicondutor. Pesquisas e trabalhos têm demonstrado ser possível a completa degradação de contaminantes orgânicos como hidrocarbonetos clorados, clorofenóis, fenóis, inseticidas, corantes e outros, na presença de TiO₂ irradiado com luz solar. Contudo, em virtude de seu *bandgap* de 3,2 eV, o rendimento do processo é limitado, considerando que a absorção é restrita a radiações com comprimentos de ondas de até 387 nm, que corresponde a aproximadamente 3% do espectro solar ao nível do mar. [16] Assim o interesse deste trabalho é reduzir seu *bandgap* para que haja uma melhor fotoativação na superfície fotocatalítica.

2.5 Propriedades do dióxido de titânio

Uma variedade de semicondutores como TiO₂, CdS (sulfeto de cádmio), ZnO (óxido de zinco), WO₃ (trióxido de tungstênio), ZnS (sulfeto de zinco), Fe₂O₃ (óxido de ferro) são capazes de agir como sensibilizadores em processos de redução e oxidação mediados pela luz, por conta da sua estrutura eletrônica. Contudo, quando estes são expostos aos fótons, não sofrem alterações significativas e a fotoatividade nem sempre é satisfeita. Tomando como exemplo o CdS, que mesmo absorvendo radiação até 510 nm sofre fotocorrosão quando irradiado, gerando Cd²⁺ e enxofre, impossibilitando seu uso em processos de descontaminação. O TiO₂ é o mais utilizado entre os

semicondutores, devido à sua ausência de toxicidade, fotoestabilidade e estabilidade química em uma larga faixa de pH. [16]

Embora o dióxido de titânio apresente uma ótima atividade fotocatalítica, este absorve radiações apenas na região do ultravioleta. Desenvolver um fotocatalisador absorvente na região do visível seria o mais indicado. Entretanto, nenhuma substância com desempenho elevado, tal qual o dióxido de titânio, e com as mesmas vantagens de estabilidade, custo de produção e baixa toxicidade, foi encontrada até o presente momento. [21]

O TiO_2 pode ser encontrado em três formas alotrópicas, anatase (tetragonal), rutilo (tetragonal) e brookita (ortorrômbico), sendo a anatase e rutilo as formas mais comuns. A anatase é a fase mais estável para nanopartículas menores que 11 nm. Rutilo, por sua vez, é a fase mais estável para partículas maiores de 35 nm. Já a brookita é encontrada como a fase mais estável entre nanopartículas em uma distância entre 11-35 nm. Estas três formas alotrópicas possuem diferentes características para reações fotocatalíticas. De acordo com Luttrell et al. (2014), como anatase, o TiO_2 se torna mais ativo em relação ao rutilo, por conta do transporte de cargas excitadas até a superfície, o que contribui para as reações superficiais no TiO_2 . [22]

2.6 Dopagem de semicondutores

Usualmente a dopagem envolve o uso de metais ou não-metals e é usada para melhorar as propriedades de um semicondutor, entre elas, a atividade fotocatalítica, já que promovem diminuição da energia de fotoativação. Com a adição desses elementos, é possível utilizar a luz visível, aumentando em cerca de 43% a eficiência de degradação, pois a radiação ultravioleta, que tem uma faixa espectral estreita, corresponde a apenas 5% do total da radiação solar. [23]

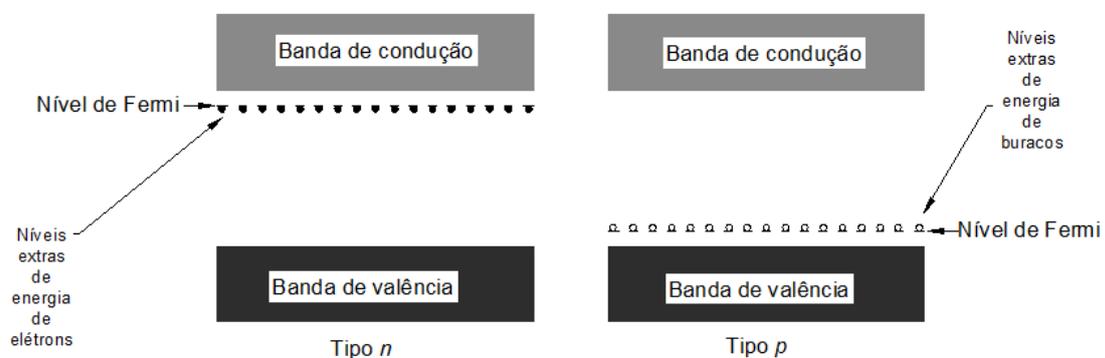
A adição de um elemento do grupo VA, da Tabela Periódica, em um semicondutor do grupo IVA resulta na mudança da estrutura de bandas de

energia do material, dando origem aos semicondutores do tipo n . Nestes, os elétrons são os portadores de carga predominantes. [24-26]

Um efeito oposto ocorre quando o semiconductor é dopado com átomos com número menor de elétrons na camada de valência, como acontece, por exemplo, com os elementos do grupo IIIA. Isto leva à formação de uma estrutura com lacunas fracamente ligadas ao átomo de impureza. Assim, as lacunas são os portadores de carga predominantes e responsáveis pela condução elétrica e esses semicondutores são considerados do tipo p , sendo estes, os receptores de elétrons. Através disso, para um semiconductor do tipo p a posição relativa do nível de Fermi, (para os metais, é o estado eletrônico mais elevado preenchido a 0 K), é deslocada para baixo. [24-26]

Níveis de energia são adicionados às bandas na presença de impurezas e dopantes. Nos semicondutores do tipo n , ocorre o deslocamento do nível de Fermi da banda de valência para a banda de condução no espaçamento entre bandas, até a vizinhança do estado doador, facilitando a excitação. Entretanto, nos semicondutores do tipo p , o nível de Fermi é encontrado dentro do espaçamento entre as bandas de valência e condução, próximo ao nível do receptor, assim, também facilitando a sua excitação,[24-26] como mostra a Figura 2.

Figura 2: Níveis de Fermi para dopantes do tipo n e do tipo p .



Fonte: Adaptado de Hyperphysics, 2016.

2.7 Propriedades do dopante nióbio

O nióbio pertence à família VA da tabela periódica, sua massa atômica é 92,9064 uma e seu número atômico é 41. É um metal com uma estrutura cúbica de corpo centrado e uma aparência prateada brilhante. Nb é o elemento menos eletropositivo de sua família e o elétron extra, presente na camada *d* fortalece a ligação metal-metal, resultando em uma alta temperatura de fusão e uma entalpia de atomização superior aos de seus vizinhos da família IVA. Devido a essas propriedades, sua aplicação em catálise heterogênea é interessante, considerando a forte ligação com a fase ativa. [7]

Alguns óxidos de nióbio possuem propriedades semicondutoras, apresentando valores de *bandgap* entre 3,1 e 4,0 eV que, associados a potenciais redox adequados, tornam os materiais fortes candidatos para aplicações em fotocatalise heterogênea. Os óxidos de nióbio podem ser encontrados com diferentes estequiometrias, tais como: pentóxido de nióbio (Nb_2O_5), dióxido de nióbio (NbO_2) e monóxido de nióbio (NbO). Lopes (2013) em sua dissertação de mestrado, utilizou o pentóxido de nióbio (Nb_2O_5) na síntese e caracterização de nanopartículas com o intuito de estudar suas propriedades fotocatalíticas. [7]

O NbO_2 possui diferentes estruturas cristalinas: rutilo, tetragonal e monoclinica. O óxido é um forte agente redutor, além de apresentar comportamento diamagnético e ser insolúvel em água. Porém, suas propriedades físicas, por enquanto, não são bem estabelecidas. Esta fase existe somente quando a razão entre O/Nb é mantida muito próximo a 2. Com o aumento desta razão, a estrutura acaba por apresentar alguma fase do Nb_2O_5 . Em contrapartida, quando a razão diminuí, é formado o NbO . Diferente dos outros óxidos de nióbio, que apresentam comportamentos semicondutores, a fase NbO é um condutor eletrônico. [7]

Além dos óxidos de nióbio usados na catálise e fotocatalise, também podem ser usados complexos amoniacaais de nióbio. O oxalato amoniacaal de nióbio (ou oxalato de nióbio e amônio) é produzido pela CBMM (Companhia Brasileira de Metalurgia e Mineração) Também denominado como, “complexo

solúvel de oxalato de nióbio”, o oxalato de nióbio, $(\text{NH}_4\text{NbO}(\text{C}_2\text{O}_4)_2$ é uma fase sólida de coloração branca, com estrutura cristalina monoclinica, cujo teor de nióbio é por volta de 5 a 30% em peso, além de ser solúvel em água. Este composto pode ser usado na sintetização de materiais cerâmicos, catalisadores e filmes finos, onde o nióbio é o constituinte principal. [27,28]

2.8 Oxidação eletrolítica assistida por plasma

Oxidação eletrolítica assistida por plasma (do inglês, “Plasma Electrolytic Oxide” PEO), ou referida ainda como oxidação por micro-arcos (do inglês, “Micro-arc Oxidation” MAO), promove a formação de revestimentos pela oxidação de um substrato metálico em uma reação eletrolítica por uma série de descargas localizadas. Estas descargas permitem o crescimento do óxido para a formação de filmes com espessuras que podem chegar a 100 μm . [29]

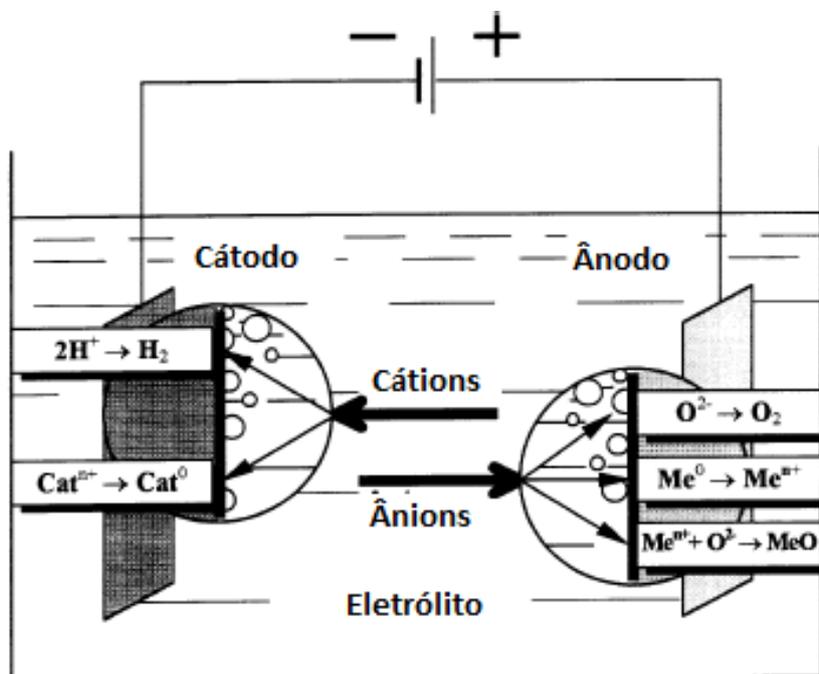
A técnica de PEO é usada para a formação de superfícies porosas de TiO_2 com alta qualidade em Ti puro e suas ligas. As propriedades distintas de filmes óxidos formados através desse tratamento incluem: excelentes durabilidade e estabilidade química, alta dureza e boa adesão ao substrato. [30]

O PEO possui algumas características semelhantes às características dos processos eletrolíticos convencionais. Ambos os processos se baseiam na aplicação de diferenças de potencial elétrico entre dois eletrodos imersos em uma solução eletrolítica. Todavia, as tensões empregadas no PEO são substancialmente maiores que as usadas na anodização, por exemplo. [31]

Em uma solução aquosa os processos da eletrólise ocorrem próximos à superfície dos eletrodos (Figura 3). Em particular, a liberação de oxigênio gasoso e/ou a oxidação do metal acontece na superfície anódica, assim, dependendo da atividade química do eletrólito, em relação ao metal, pode-se levar a dissolução da superfície ou a uma formação de filme óxido. A liberação de hidrogênio gasoso e/ou redução do cátion também pode ocorrer na superfície do cátodo. Ao estudar o processo de eletrólise convencional, os processos nos eletrodos são geralmente considerados como estruturas de modelos

simplificados, onde a interface do eletrodo-eletrólito pode ser representada por um sistema de duas fases (metal-eletrólito ou um conjunto óxido-eletrólito). [32]

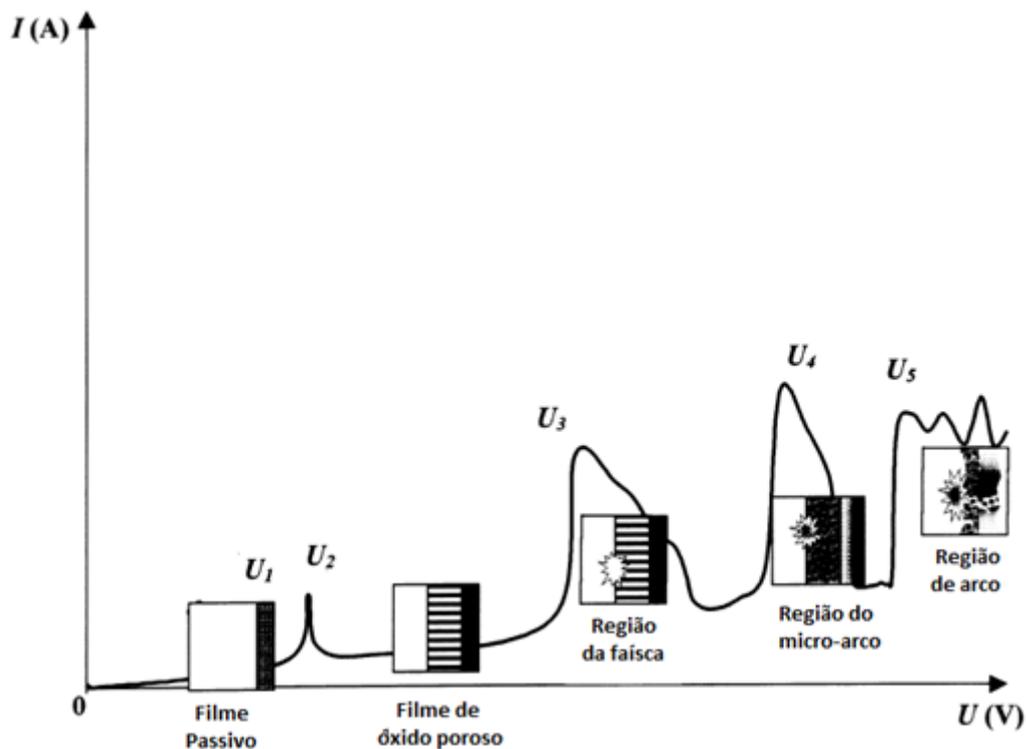
Figura 3: Eletrodos no processo de eletrólise em uma solução aquosa



Fonte: Adaptado de Yerokhin, 1999. [32]

Na Figura 4, é mostrada a característica da curva de tensão-corrente. A curva representa um sistema onde ocorre a formação do óxido na superfície do anodo. Em tensões relativamente baixas a cinética para ambos os processos segue a lei de Faraday e as características elétricas da célula variam de acordo com a lei de Ohm. Entretanto, a partir de em um valor de tensão específico, ocorrem mudanças nas características do sistema. [31,32]

Figura 4: Diagrama do processo de eletrolise a plasma: A curva representa o crescimento do filme na superfície do eletrodo.



Fonte: Adaptado de Yerokhin, 1999. [32]

A linha representa o comportamento complexo de formação dos filmes óxidos. O ponto U_1 representa a formação de óxido natural (passivação) quando o substrato é exposto à solução eletrolítica. O filme passivo nativo, então começa a se dissolver no ponto U_2 , que, na prática, corresponde ao potencial de corrosão do material. Entre a região U_2 e U_3 ocorre o crescimento de um novo filme de óxido, como resultado de reações entre íons contendo oxigênio que são atraídos pelo potencial aplicado para a superfície do metal. No ponto U_3 , a intensidade do campo elétrico através do filme de óxido alcança um valor crítico, levando à ruptura da rigidez dielétrica do filme, ocasionando o aparecimento de micro-arcos. No ponto U_4 , a ionização por impacto se soma a processos de ionização térmica resultando em uma maior formação de micro-arcos. No ponto U_5 , os micro-arcos penetram no filme e atingem o substrato transformando-se em arcos intensos os suficientes para causar efeitos destrutivos, tais como, o rompimento do filme. [32]

2.8.1 Oxidação eletrolítica assistida por plasma em revestimentos de TiO₂ para aplicação fotocatalítica.

Wang et al. (2016a) estudaram a microestrutura e a atividade fotocatalítica de filmes porosos de TiO₂-Fe₂O₃ obtidos por PEO com posterior tratamento térmico. Seus resultados mostraram que o filme obtido era composto por cristais de TiO₂, Fe₂O₃. A superfície do filme se mostrou porosa, com os maiores poros com diâmetros entre 1 e 2 µm e os menores entre 300 e 500 nm, e com rugosidade em torno de 18 µm e *bandgap* de 2,89 eV. A atividade fotocatalítica do filme foi avaliada através da degradação de azul de metileno, apresentando uma degradação de 82% em 240 minutos, utilizando uma lâmpada de UV 400 W. [33]

Em outro estudo, Wang et al. (2016b) mostraram um caminho mais fácil na sintetização de Fe dopado com SiO₂ amorfo em um filme contendo cristais de TiO₂ (Fe-SiO₂/TiO₂) em aço carbono pelo tratamento de PEO. O compósito foi preparado em um eletrólito de Na₂SiO₃ com cristais de TiO₂. Os resultados mostraram que o filme obtido é composto por SiO₂ amorfo, cristais de TiO₂ e Fe dos quais foram encontrados em Fe⁺² e Fe⁺³. A superfície mostrou-se porosa e com grande quantidade de TiO₂ distribuída homogeneamente por ela. Empregando espectroscopia UV-Vis, os autores observaram que o filme apresentou um forte coeficiente de absorção tanto na região UV quanto na região do visível, apresentando, em consequência disto uma taxa de degradação de azul de metileno de 92% após em quatro horas de irradiação com uma lâmpada ultravioleta de 400 W. [34]

Tadić et al. (2016) estudaram a caracterização e as propriedades fotocatalíticas de revestimentos de TiO₂ e tungstênio, a partir de nanopartículas de Na₂WO₄.2H₂O em substrato de alumínio através da técnica de PEO. Constatou-se que a morfologia da superfície e a composição das fases obtidas nos revestimentos dependiam do eletrólito e do tempo de tratamento. A fotodegradação do indicador alaranjado de metila foi correlacionada com a concentração de nanopartículas de TiO₂ e de tungstato de sódio. Os

revestimentos com maiores atividades fotocatalíticas foram obtidos com 4 g/L de $\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ + 2 g/L Degussa P25 + 0.1 g/L de $\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. [35]

Stojadinović et al. (2012) mostraram as propriedades fotocatalíticas dos revestimentos de TiO_2/WO_3 formados por oxidação eletrolítica assistida por plasma em um substrato de titânio em ácido 12-tungstosilícico. Foi descoberto que a atividade fotocatalítica dos revestimentos de TiO_2/WO_3 variou de acordo com o tempo de tratamento, em tempos menores houve uma atividade fotocatalítica maior. Os revestimentos óxidos formados foram parcialmente cristalizados e principalmente composto por WO_3 e anatase. Utilizando a espectroscopia UV-Vis pelo método de reflectância difusa, observou-se que o revestimento apresentou um *bandgap* de 2,6 eV. O melhor resultado da análise da atividade fotocatalítica do revestimento apresentou uma degradação de alaranjado de metila de aproximadamente 75% em 8 horas de exposição em uma lâmpada que simula a radiação do sol de 300 W. [36]

He et al. (2011) analisaram a microestrutura e as propriedades fotocatalíticas dos filmes compósitos de WO_3/TiO_2 através da oxidação eletrolítica assistida por plasma. Os resultados mostraram que os filmes porosos formados no substrato de titânio continham Ti, O e W e apresentaram cristais mistos de anatase e rutilo. Através do espectrofotômetro UV-Vis utilizando o modo de reflectância difusa, o menor *bandgap* encontrado obteve um valor de 2,916 eV. A amostra que apresentou melhor atividade fotocatalítica, teve uma eficiência de degradação de aproximadamente 85% de rodamina (família de compostos orgânicos, corantes chamados flouronas) em 3.6×10^4 segundos, exposto a uma lâmpada germicida de ultravioleta com a potência de 40 W e comprimento de onda de 365 nm. [37]

Através destes artigos pode-se verificar que o PEO e o uso de TiO_2 são eficientes em diversos casos na degradação de compostos químicos.

3 PROCEDIMENTOS EXPERIMENTAIS

A preparação das amostras, e a maioria das caracterizações dos revestimentos, tais como, MEV, EDS, UV-Vis, AFM, DRX, perfilometria, medidas de ângulo de contato e energia de superfície foram realizadas no Laboratório de Plasmas Tecnológicos, LaPTec, do Campus da Unesp Sorocaba.

As caracterizações de atividade fotocatalítica foram realizadas com a colaboração da Prof^a. Dr^a. Ana Maria Ferrari Lima, da Universidade Tecnológica Federal do Paraná, campus de Apucarana.

3.1 Preparação das amostras

Amostras de titânio CP (comercialmente puro, Ticip), com diâmetro de 9,60 mm, foram obtidas por uma cortadora metalográfica, modelo CM 40, da marca Teclago, utilizando um disco de corte do tipo para materiais não ferrosos. Foram utilizadas lixas de 180 e 1200 granas para acabamento e polimento. Em seguida, as amostras foram limpas em banho de ultrassom (Cristófoli Biosegurança) com detergente (DET LIMP S32), água deionizada e álcool isopropílico 99,8%, separadamente, por 480s em cada fase. Após a limpeza, as amostras foram secas por um Soprador Térmico Hg2000 da marca Black&Decker Pro 1800 W.

3.2 Preparação da solução eletrolítica

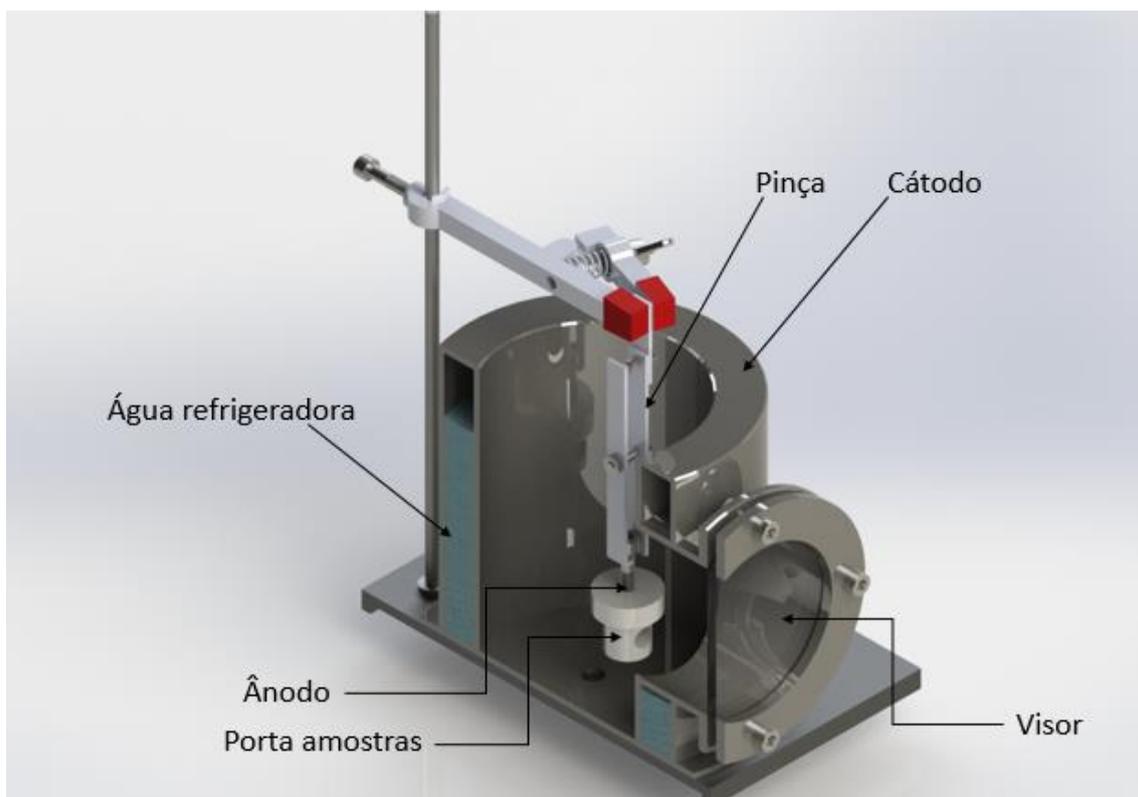
Como não foi encontrado na literatura o uso de oxalato amoniacal de nióbio ((NH₄NbO(C₂O₄)₂) diluídos em água deionizada para produção de revestimentos por PEO em Ti, e por ter capacidade fotocatalítica, optou-se por utilizar esse composto, que foi cedido pela Companhia Brasileira de Metalurgia e Mineração. Sendo assim, após alguns testes iniciais, foram escolhidas as concentrações de 5 e 10 g/L oxalato amoniacal de nióbio para o preparo das

soluções eletrolíticas utilizadas neste trabalho. Para cada etapa de deposição foi usado aproximadamente 330 ml de solução e, para manter sempre as mesmas condições dos tratamentos, a solução eletrolítica foi trocada a cada experimento.

3.3 Oxidação eletrolítica assistida por plasma (PEO)

Os tratamentos de PEO foram realizados em uma cuba de aço inox com sistema interno de refrigeração (Figura 5) usando uma fonte de tensão bipolar pulsada MAO 30 da Plasma Technology LTD.

Figura 5: Representação da cuba utilizada para a oxidação eletrolítica assistida por plasma.



Fonte: O autor.

A tensão foi variada em 500 e 600 V, já que tensões abaixo de 500 V não apresentaram microarcos, ocorrendo, assim, apenas o processo de eletrólise convencional. A frequência foi fixada em 60 Hz. O tempo de tratamento

utilizado foi variado em 60, 120, 180, 480 e 600 s. O ciclo de trabalho, definido pela equação 12, foi fixado em 60%.

$$Dt = \frac{t_{on}}{t_{on} + t_{off}} \times 100\% \quad (12)$$

Onde, t_{on} e t_{off} são os tempos ligado e desligado do pulso, respectivamente.

A Tabela 3 resume as condições usadas nos tratamentos.

Tabela 3: Condições dos tratamentos

Amostras	Condições
A1	500 V, 60 s e 10 g/L
A2	500 V, 120 s e 10 g/L
A3	500 V, 180 s e 10 g/L
A4	500V, 480 s e 10 g/L
A5	500 V, 600 s e 10 g/L
A6	500 V, 600 s e 5 g/L
A7	600 V, 600 s e 5 g/L

Fonte: O autor.

3.4 Caracterização dos revestimentos

- **Topografia superficial**

A caracterização da topografia superficial foi realizada através do microscópio de força atômica Park Systems XE-100 pelo método não contato, com uma área de varredura de 512 pontos e utilizando uma área de 25 μm x 25 μm .

- **Morfologia e composição elementar**

A morfologia e a composição elementar dos revestimentos obtidos por PEO e o substrato foram avaliados por microscopia eletrônica de varredura (MEV) e espectrometria de dispersão de energia de raios X (EDS) empregando um microscópio eletrônico JEOL JSM 6010.

- **Rugosidade**

Para caracterização da rugosidade, utilizou-se o perfilômetro Veeco Dektak D150. Foram feitas três medidas em diferentes regiões da superfície da amostra, obtendo-se assim a média aritmética. Os parâmetros usados para a caracterização da rugosidade, estão representados na Tabela 4.

Tabela 4: Parâmetros utilizados para a caracterização da rugosidade.

Comprimento de varredura	2000 μm
Duração da varredura	10 segundos
Resolução da varredura	0,667 $\mu\text{m}/\text{amostra}$
Carga aplicada	3,00 mg
Raio da ponta	12,5 μm

Fonte: O autor.

- **Estrutura Cristalina**

Para analisar a estrutura cristalina dos revestimentos, foi utilizada a Difractometria de Raios X em um equipamento Panalytical – X’Pert PRO MPD, com tubo de cobre e detector de ionização. Através de estudos anteriores, optou-se utilizar os seguintes parâmetros: fonte de raios X operada em 45 kV e 40 mA no modo 2 Theta-Theta com feixe incidente em 5° , a varredura dos ângulos de 20° a 90° e fenda divergente fixa de $1/32^\circ$ com um passo de $0,05^\circ$ dado por um tempo por passo de 1 segundo.

- **Molhabilidade e energia de superfície**

Para as medidas de ângulo de contato e de energia de superfície, foi utilizado o goniômetro Ramé-Hart 100-00. Na determinação do ângulo de contato foi utilizada água deionizada. Para a energia de superfície, além das medidas de água, foi utilizado diiodometano como componente apolar.

- **Bandgap**

Para a determinação do *bandgap* das amostras de titânio revestidas e do substrato, foi utilizado o espectrofotômetro PerkinElmer Lambda 750 acoplado a uma esfera integradora da PerkinElmer 60 mm Int.Sphere. Os espectros obtidos de refletância difusa (%R) foram analisados pelo método de Tauc, onde é necessário seguir algumas expressões propostas por Tauc, Davis e Mott [38], sendo representada pela Equação 13:

$$(h\nu\alpha)^{\frac{1}{n}} = A(h\nu - E_g) \quad (13)$$

Onde,

h é a constante de Planck (J.s);

ν é a frequência da luz (s^{-1});

α é o coeficiente de absorção;

E_g é a energia de gap (eV) e;

A é a constante proporcional.

O valor do expoente n é referente a transição natural da amostra, para transições diretas permitida usa-se $n = 1/2$, para transições diretas proibidas $n = 3/2$, transições indiretas permitida $n = 2$ e transições indiretas proibida $n = 3$ [38]. Caso o filme seja amorfo ou *bandgap* indireto, o valor mais usado é $n = 1/2$. No uso de *gap* direto o valor mais usual é $n = 2$. Somente em situações especiais (transições diretas proibidas por simetria) o valor é $n = 3/2$, porém é muito pouco usado. É importante ressaltar que as transições indiretas podem ocorrer simultaneamente com as transições diretas, porém, elas não podem ser detectadas em espectros de absorção, por possuírem alta energia e baixa probabilidade [39].

O espectro obtido por refletância difusa é convertido para a função de Kubelka-Munk. O α na Equação 13 é substituído por $F(R)$, assim surge a Equação 14:

$$(F(R)hv)^{\frac{1}{n}} = A (hv - Eg) \quad (14)$$

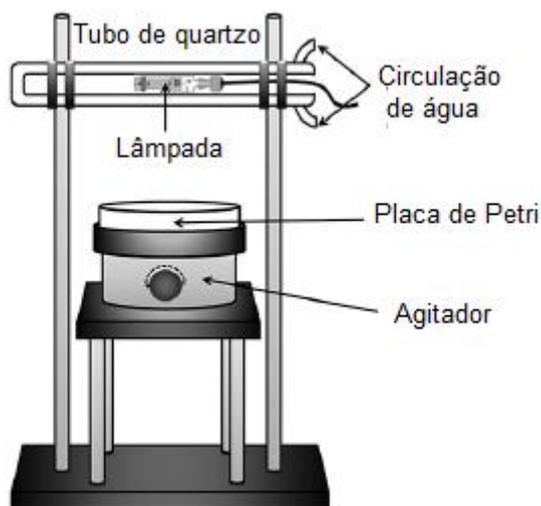
Plotando esta equação em um gráfico $(F(R)hv)^{\frac{1}{n}}$ por hv , obtêm-se o *bandgap* do semiconductor. A unidade para hv é elétron volts (eV) e sua relação com o comprimento de onda λ (nm) se torna $hv = 1239/\lambda$. Assim, traçando uma tangente no declive formado no gráfico, pode-se encontrar a energia do *bandgap* na intersecção da linha tangente localizada no eixo horizontal [38,39]. Optou-se neste trabalho pela utilização de $n= 1/2$ [38,39], assim o gráfico plotado foi em função de $(F(R)hv)^2$ versus energia.

- **Atividade fotocatalítica**

Para avaliar a efetividade da degradação de compostos orgânicos, foi feito um estudo da atividade fotocatalítica. Assim, uma solução aquosa de azul de metileno, de concentração de 5 mg/L, foi utilizada como modelo de poluente. A fonte de radiação utilizada é constituída de uma lâmpada UV de mercúrio, sem o bulbo e potência de 125 W, protegida por um tubo de quartzo e tempo de reação de 120 minutos.

A Figura 6 mostra uma representação esquemática do equipamento utilizado para a degradação. Para cada análise, foram utilizados 20 mL da solução aquosa de azul de metileno e cinco amostras, que foram dispostas em uma placa Petri, com agitação mecânica.

Figura 6: Representação do reator de atividade fotocatalítica.



Fonte: Adaptado de Stropa, 2016. [40]

Após a fotodegradação, o sobrenadante foi analisado por Espectrofotômetro UV-Vis, no comprimento de onda de maior absorção, que foi determinado pela varredura da região visível do espectro. As porcentagens da degradação do corante foram obtidas através das absorbâncias da solução inicial e a final (Equação 15).

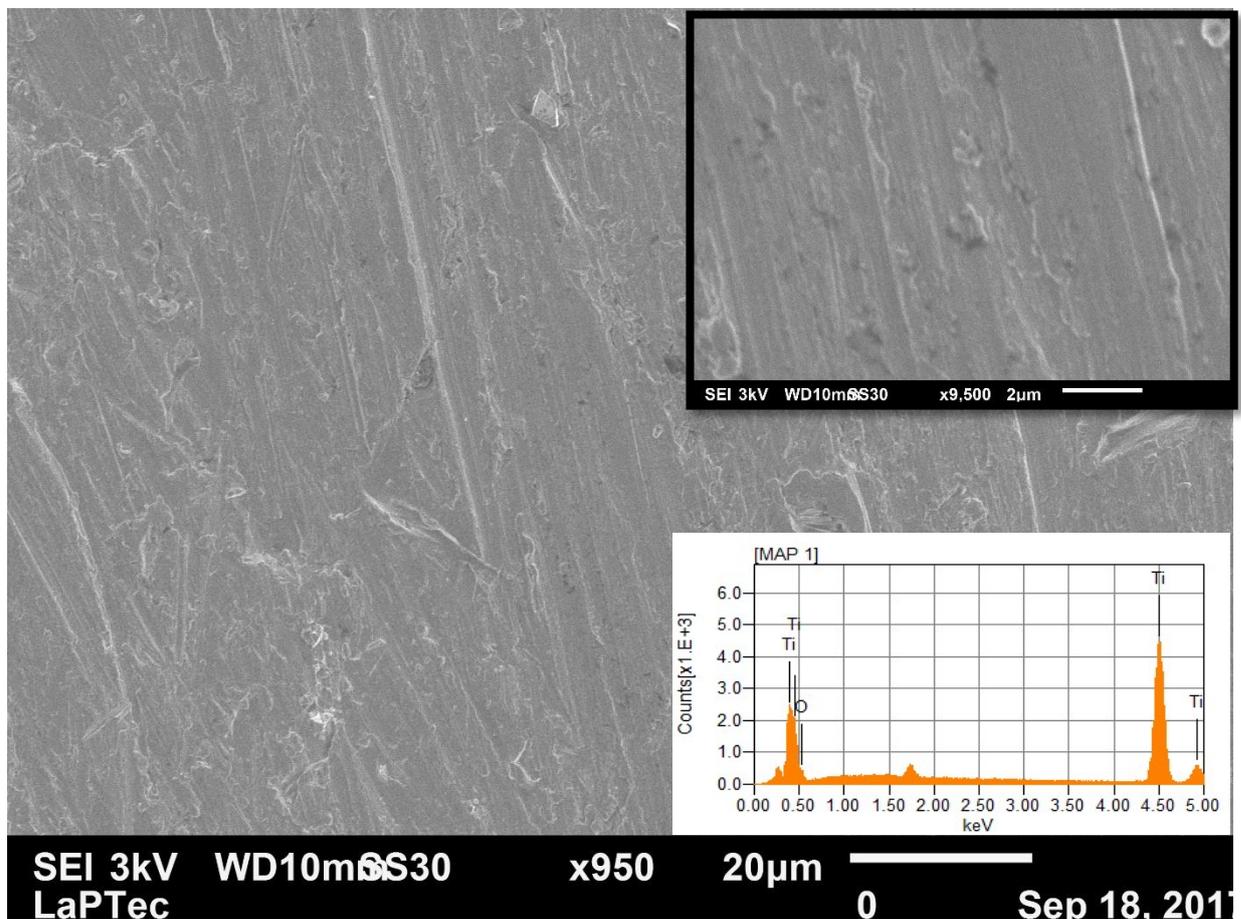
$$\% \text{ remoção corante} = \frac{Abs_{inicial} - Abs_{final}}{Abs_{inicial}} \times 100 \quad (15)$$

4 RESULTADOS E DISCUSSÕES

4.1 Microscopia Eletrônica de varredura, Corte Transversal e Espectroscopia de Energia Dispersiva de Raios X

A análise da superfície da amostra do titânio como recebida e após os tratamentos de PEO e as espessuras dos revestimentos foram realizadas por MEV e análises qualitativas e semiquantitativas dos elementos por espectroscopia de energia dispersiva de raios X a partir das regiões mostradas nas micrografias. A Figura 7 mostra a micrografia da amostra de titânio como recebida com uma ampliação de $20\ \mu\text{m}^2$ e $2\ \mu\text{m}^2$, e EDS referente aos $20\ \mu\text{m}^2$.

Figura 7: Micrografia eletrônica de varredura da amostra de titânio como recebida e EDS.



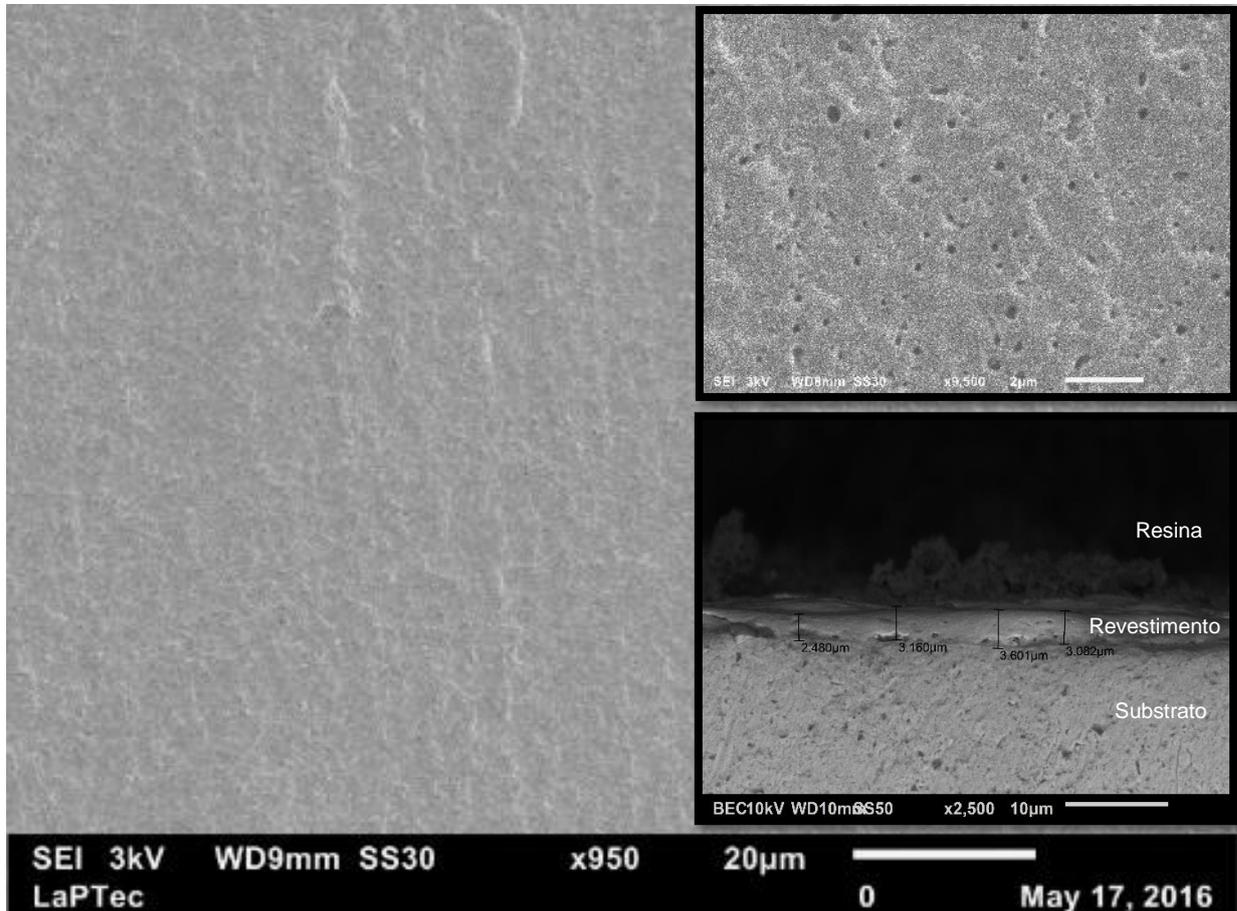
Fonte: O autor.

As Figuras 8 (a), (b), (c), (d) e (e), apresentam, respectivamente, as micrografias e as espessuras das amostras por corte transversal após tratamentos com 60 s, 120 s, 180 s, 480 s e 600 s, 500 V e 10 g/L de reagente.

Percebe-se que a superfície da amostra tratada por 60 s não apresenta diferenças significativas comparada à superfície da amostra sem tratamento. Ao ampliar uma região da amostra em 9500x, pode-se observar que regiões com micro-poros e livres de fissuras foram formadas. A formação de estruturas micro-porosas durante o tratamento de PEO é associada à formação de gás e à presença de micro-arcos na superfície do material. [41] Análise por EDS, indicou a presença de O (oxigênio), Ti e Nb na região referente a uma área de 20 μm^2 . A presença de O (70%at) indica a formação de óxidos na superfície, seguida por uma quantidade de Nb (23%at) provinda do reagente utilizado e de Ti (7%at) o qual, junto com a presença de O, pode indicar a formação de óxido de titânio na superfície do revestimento.

O revestimento formado, nos pontos marcados, tem espessura média de $3,08 \pm 0,41 \mu\text{m}$, o que indica que o pouco tempo de exposição ao tratamento não foi suficiente para que ocorresse um crescimento maior na espessura do revestimento [42, 43]. Além disto, nesta condição de tratamento não se observa uma distribuição uniforme do revestimento sobre a superfície do substrato.

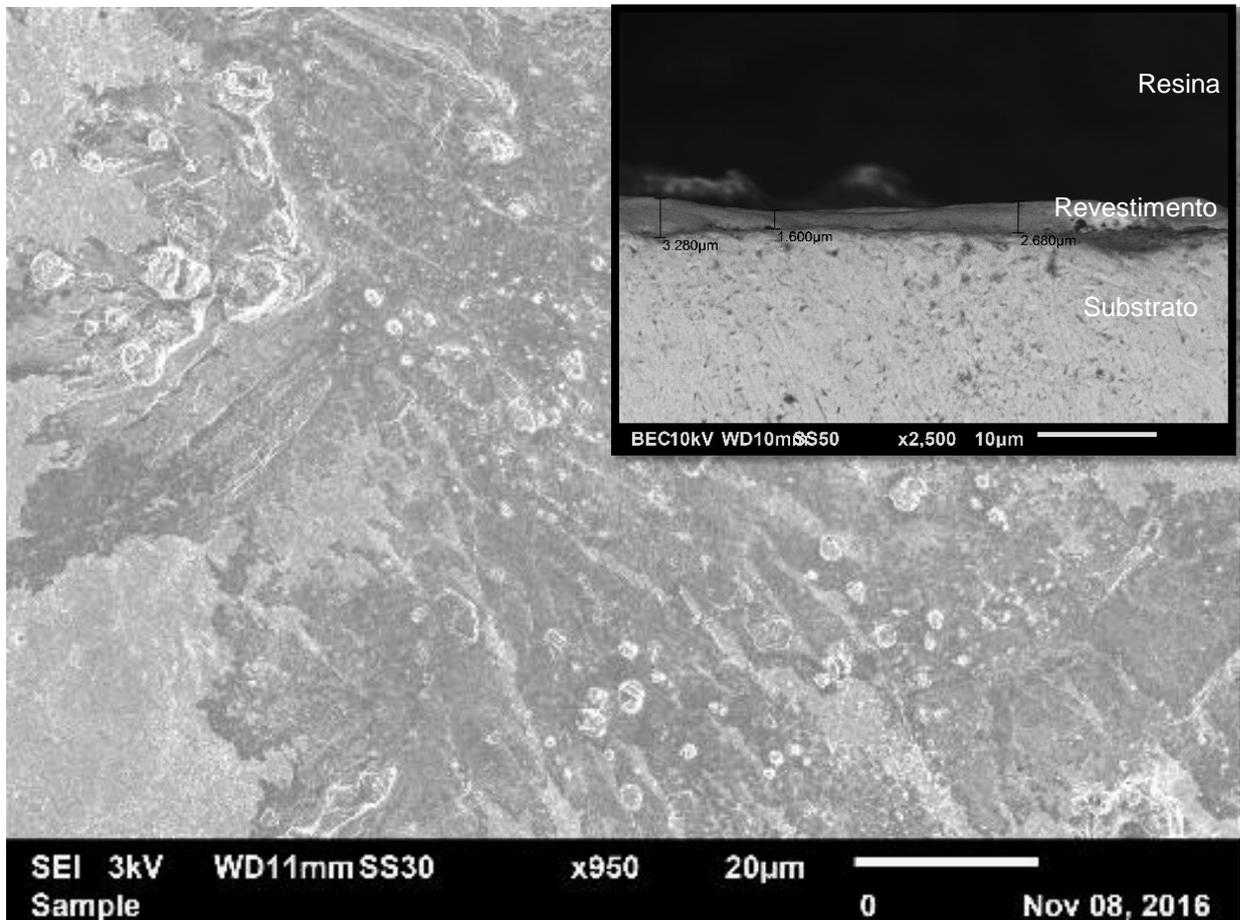
Figura 8 (a): Micrografia da amostra tratada com 500 V, 60 s e 10 g/L em ampliações de 950 x e 9500 x e corte transversal.



Fonte: O autor.

Na micrografia da amostra tratada durante 120 s (Figura 8 (b)) nota-se, alguns poros, típicos do tratamento por PEO. Porém, o aspecto predominante ainda continua sendo o de uma superfície lisa com algumas incrustações. E espectroscopia EDS mostrou a presença de O (67%at), uma baixa quantidade de Ti (2%at), que indica a pouca presença de óxido de titânio no revestimento após o tratamento de PEO, e Nb (31%at) que aumentou em relação ao observado na amostra tratada por 60 s. Sua espessura em relação a 60 s não apresenta mudanças significativas, obtendo-se uma espessura média de $2,52 \pm 0,85 \mu\text{m}$.

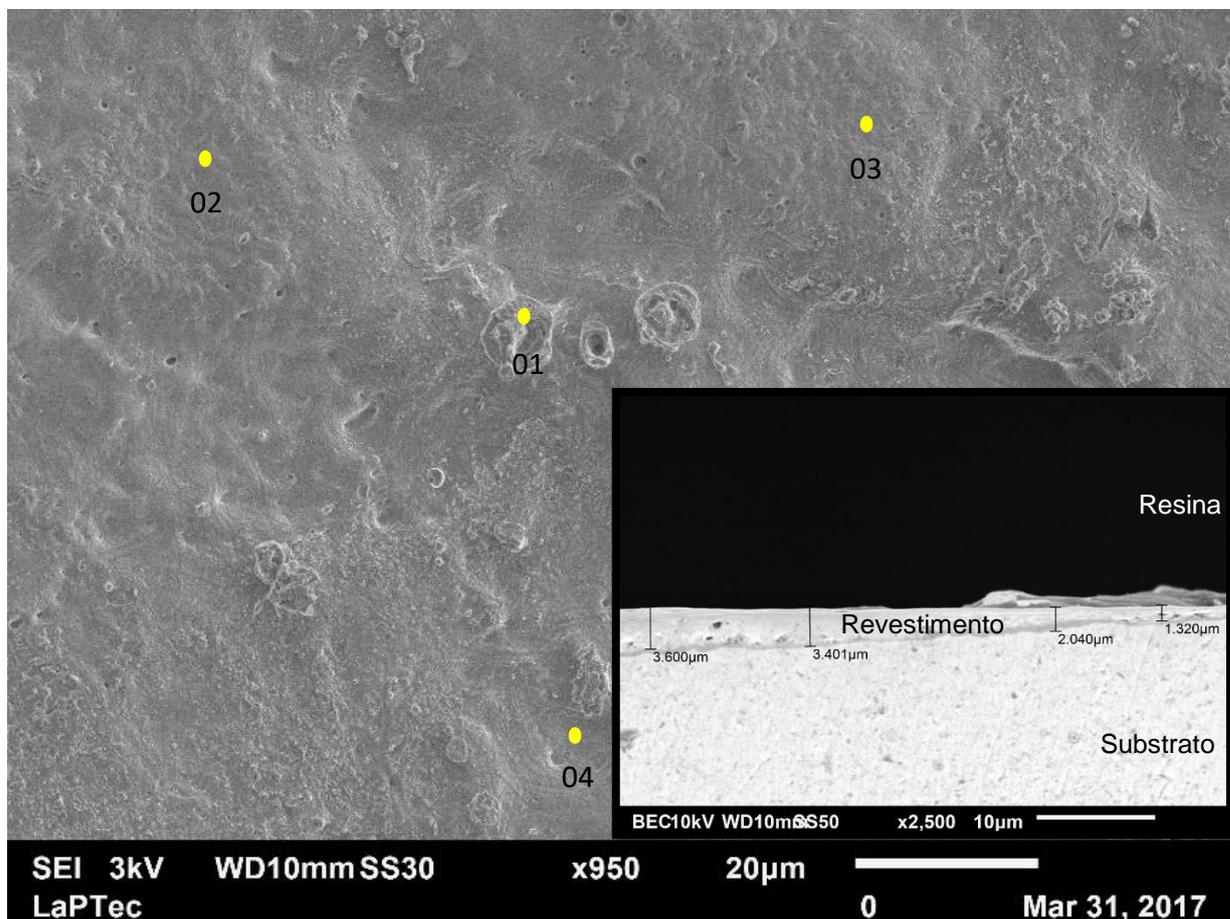
Figura 8 (b): Amostra tratada com 500 V, 120 s e 10 g/L.



Fonte: O autor.

A micrografia correspondente ao tratamento de 180 s (Figura 8 (c)) mostra uma superfície predominantemente lisa e com alguns nódulos, muito parecida com a amostra de 120 s. Pode-se observar também que o revestimento começa a crescer sobre toda a superfície do substrato. Esta amostra apresentou uma espessura média de $2,59 \pm 1,09 \mu\text{m}$. Nesta, a análise por EDS foi feita em alguns pontos específicos da micrografia analisada.

Figura 8 (c): Amostra tratada com 500 V, 180 s e 10 g/L; **Tabela 5 (a):** EDS por pontos da micrografia.



Elemento	01 (% Atômica)	02 (% Atômica)	03 (% Atômica)	04 (% Atômica)
O	63	59	67	69
Ti	-	16	6	1
Nb	37	25	27	30

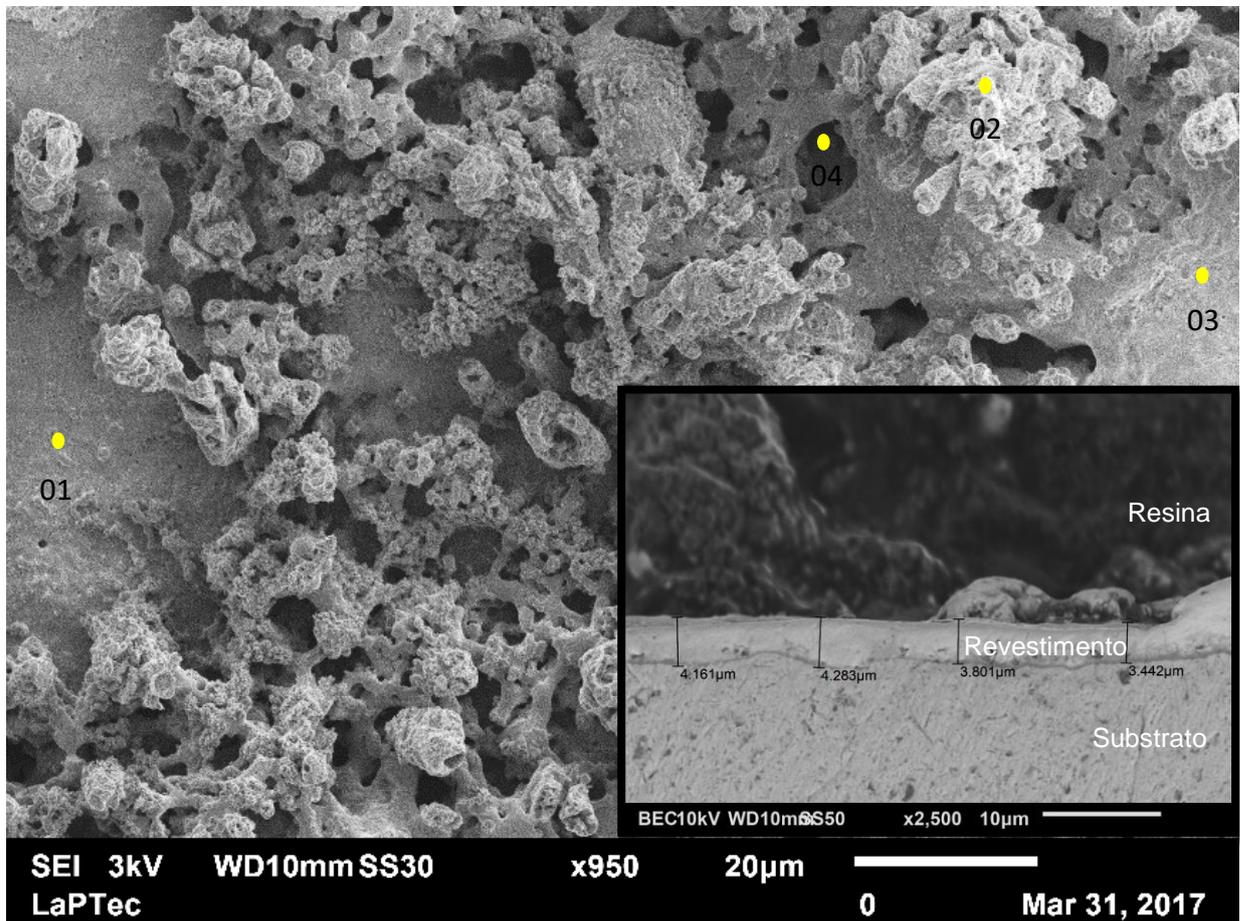
Fonte: O autor.

O ponto “01” que foi posicionado em um nódulo, apresentou um espectro de EDS com a presença de apenas O (63%at) e Nb (37%at). Ou seja, este nódulo é formado apenas por óxido de nióbio. A formação de nódulos pode ser descrita como resultado de microarcs mais intensos resultando em uma

cristalização acelerada. No ponto '02", a superfície da amostra é consideravelmente lisa e, os elementos encontrados foram O (59%at), Ti (16%at) e Nb (25%at), indicando a presença de óxido de titânio no revestimento. Na região "03" os elementos encontrados foram O (67%at), Ti (6%at) e Nb (27%at). O espectro de EDS obtido no ponto "04" mostra os elementos O (69%at), Ti (1%at) e Nb (30%at), sendo que a quantidade de Ti é relativamente pequena. Assim, pode-se dizer que há pouco óxido de titânio nesta região.

As micrografias mostradas com tratamentos de 60 s, 120 s e 180 s demonstram que o curto tempo de tratamento não resultou em mudanças significativas na amostra, apenas a formação de pequenos nódulos e microporos. Além disso, pode-se observar que as amostras tratadas com tempos relativamente baixos, apresentaram baixas espessuras. Situação bastante distinta é observada nas micrografias das amostras tratadas por 480 (Figura 8 (d)) e 600 s (Figura 8 (e)). Nestas, são observadas estruturas hierárquicas formadas por poros (em maiores quantidades de diâmetro médio na amostra tratada por 600 s) que se distribuem sobre regiões planas e são recobertos por estruturas granulares de diferentes dimensões. Estes resultados podem ser entendidos tendo-se em mente o crescimento da espessura da camada isolante com o aumento do tempo de tratamento, o que diminui a probabilidade dos microarços atingirem e fundirem o substrato metálico, levando à formação dos poros. Uma superfície porosa aumenta a adsorção de compostos orgânicos.

Figura 8 (d): Amostra tratada com 500 V, 480 s e 10 g/L; **Tabela 5 (b):** EDS por pontos da micrografia.



Elemento	01 (% Atômica)	02 (% Atômica)	03 (% Atômica)	04 (% Atômica)
O	69	75	71	26
Ti	2	-	-	2
Nb	29	25	29	72

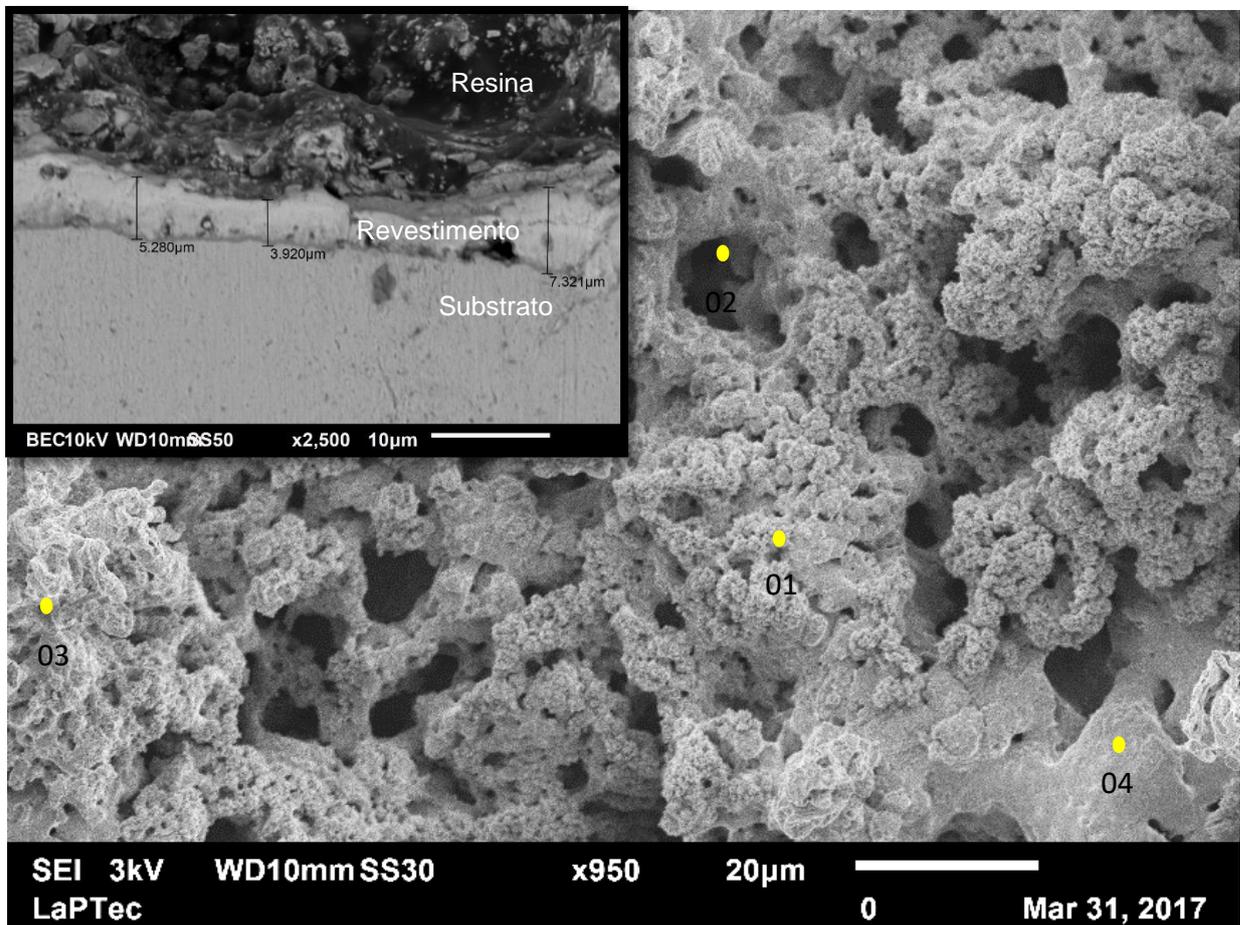
Fonte: O autor.

O espectro de EDS pontual “01” referente a micrografia de 500 V, 480 s e 10 g/L, mostrou que onde o ponto foi colado apresenta os elementos O (69%at), Ti (2%at) e Nb (29%at), a presença de titânio neste ponto indica que

pode haver dióxido de titânio na superfície do revestimento. Na região “02” pode-se observar que o poro é formado por óxido de nióbio, assim como na região “03”. Nos pontos “02” e “03” a formação de poros também pode ser descrita como o resultado da decomposição por microfusão do sal de nióbio devido ao surgimento de microarcos, obtendo-se um revestimento decorrente do precipitado de Nb_2O_5 durante esta queima. O ponto “04” foi posicionado em um vale, com a presença de O (26%at), Ti (2%at) e Nb (72%at), nota-se que houve uma presença maior de Nb em relação ao O no ponto “04”. De acordo com Darband et al. 2017 [43] que observou o comportamento do tratamento por PEO em ligas de magnésio e diz que uma maior presença de oxigênio é encontrada próxima a superfície do revestimento e uma menor presença é encontrada mais próxima ao substrato, devido ao processo de difusão do oxigênio. A presença de Ti neste vale indica a presença de óxido de titânio. O número de vales cresce com o aumento do tempo de tratamento no PEO, juntamente com o aumento da espessura do revestimento óxido. [36] Conforme se pode verificar com a ajuda da Figura 8 (d), além de mais espesso, com espessura média de $3,67 \pm 0,68 \mu\text{m}$, o revestimento formado após um tratamento de 480 s, é mais uniforme que os formados sobre as amostras com menores tempos de tratamento.

Na Figura 8 (e) a morfologia superficial mostra que o revestimento formado no titânio durante o tratamento por PEO demonstra claramente que houve um aumento no diâmetro dos poros. Em camadas mais finas dos revestimentos de óxidos, uma maior energia é necessária para que a corrente passe através do revestimento, assim, nestas condições, a corrente que é localizada em pontos mais fracos das camadas formadas tende a encontrar um caminho através do revestimento, desta forma, ocorrendo o aumento do diâmetro do canal da descarga. Além de que revestimentos mais grossos tendem a ter uma superfície mais rugosa. [36] Com 600 s de tratamento, o revestimento apresentou uma espessura média de $5,50 \pm 1,71 \mu\text{m}$

Figura 8 (e): Amostra tratada com 500 V, 600 s e 10 g/L; **Tabela 5 (e):** EDS por pontos da micrografia.



Elemento	01 (% Atômica)	02 (% Atômica)	03 (% Atômica)	04 (% Atômica)
O	73	23	67	65
Ti	-	-	-	-
Nb	27	77	33	35

Fonte: O autor.

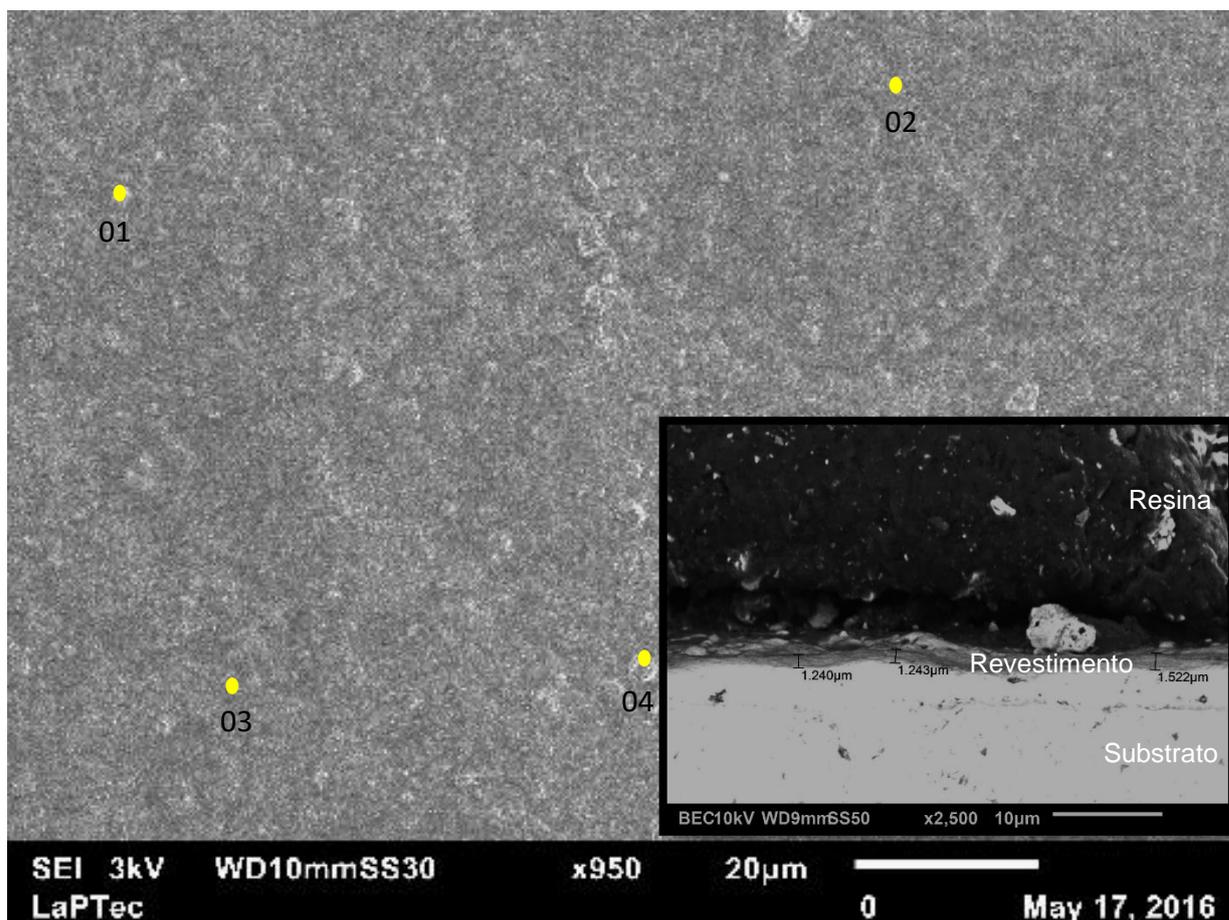
Em todas as regiões demarcadas, os espectros de EDS mostram que não foi encontrada a presença de óxido de titânio no revestimento, apenas a presença predominante de óxido de nióbio. Assim, pode-se dizer que com o aumento do tempo de tratamento há uma maior formação de óxido de nióbio.

As Figuras 9 (a) e 9 (b) apresentam micrografias eletrônicas das amostras tratadas durante 600 s e com tensões diferentes, 500 e 600 V, e com uma concentração menor, 5 g/L, de oxalato amoniacal de nióbio. Como pode ser observado, a redução da concentração de reagente suprimiu a formação de poros, dos aglomerados e da espessura do revestimento, mesmo utilizando polarização de 600 V.

Como pode ser observado na Figura 9 (a), a amostra tratada com 500 V, 600 s e 5 g/L apresenta uma superfície uniforme recoberta por particulados. Além de obter, neste caso, uma espessura média de $1,33 \pm 0,16 \mu\text{m}$.

Os pontos “01” e “04” correspondem a partículas encontradas nesta superfície.

Figura 9 (a): Amostra tratada com 500 V, 600 s e 5 g/L; **Tabela 6 (a):** EDS por pontos da micrografia.



Elemento	01 (% Atômica)	02 (% Atômica)	03 (% Atômica)	04 (% Atômica)
O	75	69	68	71
Ti	-	13	10	-
Nb	25	18	22	29

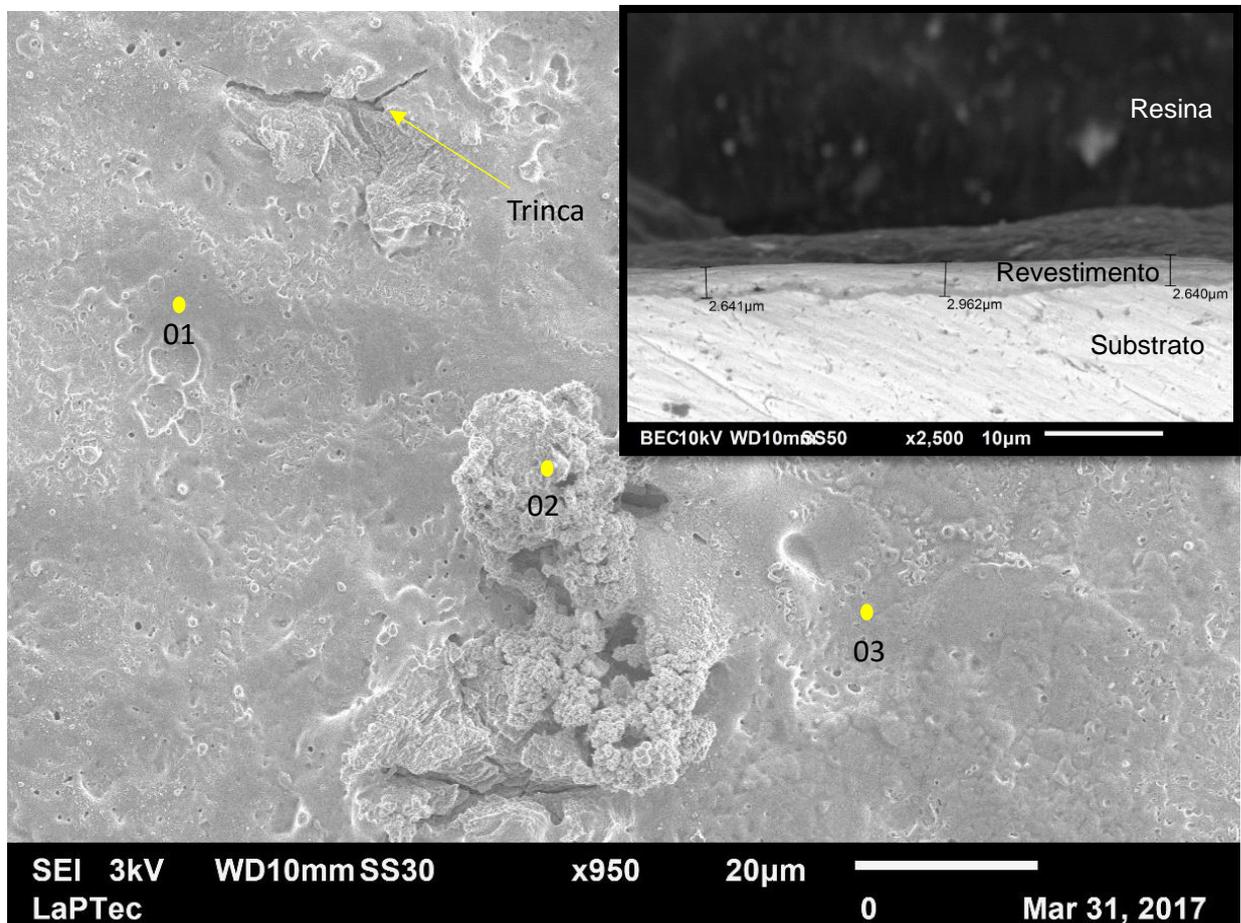
Fonte: O autor.

O espectro de EDS na região “01” que foi colocado em um nódulo mostrou a presença de O (75%at) e Nb (25%at). As regiões “02 e 03” mostram que a presença de titânio nestes pontos representam a presença de óxido de titânio no revestimento junto com a presença de óxido de nióbio. No ponto “04” o espectro de EDS mostra que foi formado o óxido de nióbio.

Na micrografia 9 (b) percebe-se que com o aumento da tensão, a superfície da amostra apresenta mais aglomerados e poros em relação à amostra tratada com 500 V, 600 s e 5 g/L, além de levar à formação de um revestimento com espessura média de $2,74 \pm 0,18 \mu\text{m}$. Assim, pode-se constatar que o aumento de tensão neste caso, leva à formação de revestimentos mais espessos.

Portanto, é possível dizer que o aumento da tensão acarreta na formação de micro-arcos mais intensos, e assim, degradando a camada de óxido formada em uma reação simultânea de formação-degradação. O aparecimento de uma trinca no revestimento pode ser resultante de micro-arcos de alta potência térmica. Com o aumento do tempo de tratamento do PEO o revestimento fica mais espesso, mais duro e quebradiço. A descarga de micro-arcos mantém-se em poucos pontos e as energias mais altas em pontos localizados resultam em defeitos no revestimento. [31]

Figura 9 (b): Amostra tratada com 600 V, 600 s e 5 g/L; **Tabela 6 (b):** EDS por pontos da micrografia.



Elemento	01 (% Atômica)	02 (% Atômica)	03 (% Atômica)
O	69	70	64
Ti	10	-	9
Nb	21	30	27

Fonte: O autor.

Os espectros EDS das regiões “01” e “03” mostram a presença de titânio, indicando a presença de óxido de titânio nestes pontos. Já no ponto “02”, localizado em um poro, nota-se a presença de óxido de nióbio. Acredita-se que

com a redução da concentração do eletrólito, um tempo maior de tratamento possa ser necessário para o aparecimento de poros na superfície.

A partir de simulações da profundidade de penetração do feixe de elétrons do microscópio eletrônico com o *software* Casino, [44] pode-se verificar que o feixe não atingiu o substrato em nenhuma das amostras (Tabela 7). Portanto, as quantidades de titânio determinadas por EDS nas amostras na seção anterior, não são diretamente do substrato, mas sim da presença de óxido de titânio no revestimento que foram arrancados do substrato e fundidos no revestimento.

Tabela 7: Tabela referente a profundidade do feixe de EDS.

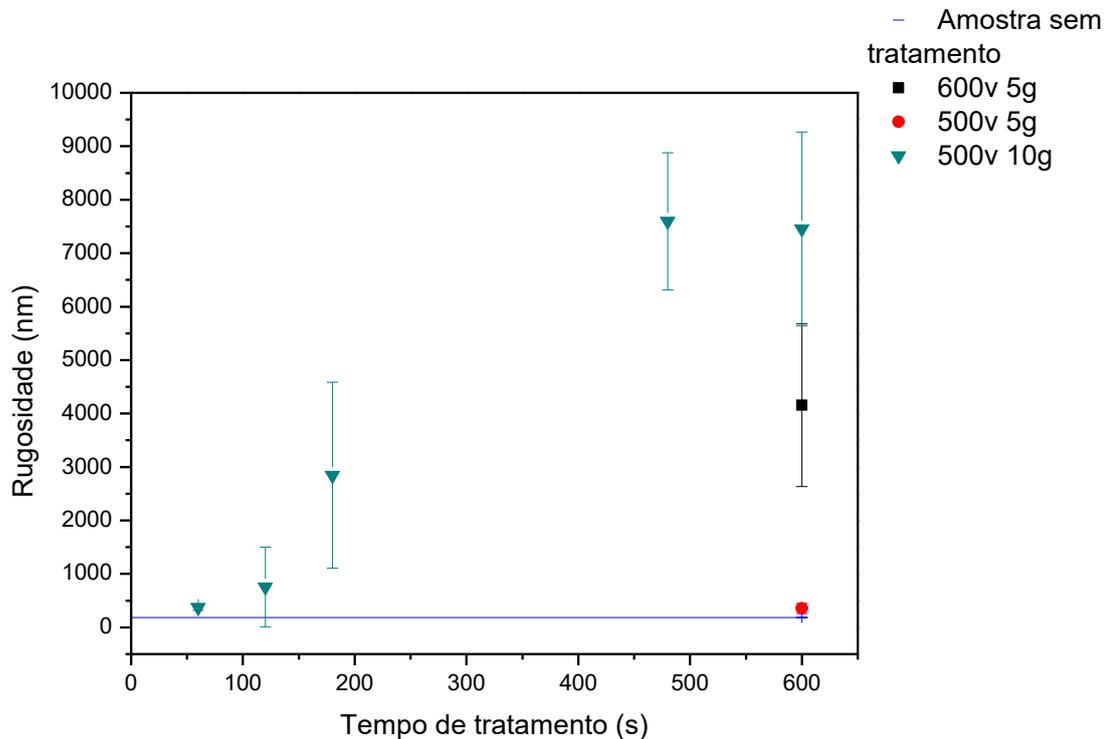
Amostra	Profundidade (nm)
500 V, 60 s e 10 g/L	109,6
500 V, 120 s e 10 g/L	111,5
500 V, 180 s e 10 g/L	68,2
500 V, 480 s e 10 g/L	88,4
500 V, 600 s e 10 g/L	96,3
500 V, 600 s e 5 g/L	108,4
600 V, 600 s e 5 g/L	103,1

Fonte: O autor.

4.2 Rugosidade

A Figura 10 mostra os resultados obtidos para a rugosidade através de perfilometria. Os tratamentos em 500 V, 60 s, 10 g/L e 500 V, 600 s, 5 g/L resultaram em rugosidades próximas à da amostra sem tratamento polida. As amostras de 500 V, 480 e 600 s e 10 g/L e 600 V 600 s e 5 g/L apresentaram superfícies rugosas. O aumento da rugosidade é decorrente da formação de microarcos intensos, os quais se mostram responsáveis pela deformação estrutural na superfície do material. [41]

Figura 10: Rugosidade de amostras de titânio como recebida e após tratamento por PEO em diferentes condições.



Fonte: O autor.

Deste modo, observa-se que com o aumento do tempo de tratamento há um aumento da rugosidade, em acordo com a morfologia nas micrografias obtidas por MEV.

4.3 Molhabilidade e energia de superfície

Os valores de ângulo de contato, componentes polares e dispersivos, além da energia de superfície de algumas amostras selecionadas são mostrados na Tabela 8. É interessante comentar que foram analisados o ângulo de contato e energia de superfície de todas as amostras tratadas. Entretanto, apenas os ângulos das amostras tratadas em 500 V, 60 s, 10 g/L; 500 V, 120 s, 10 g/L e 500 V, 600 s e 5 g/L puderam ser medidos. Todas as demais amostras se mostraram higroscópicas, ou seja, absorveram a água. As amostras higroscópicas foram as mais rugosas e porosas, como pôde ser visto nas seções que trataram de MEV e Rugosidade.

Tabela 8: Valores obtidos do ângulo de contato para as amostras tratadas e para o substrato de titânio.

Amostra	Ângulo de contato (°)	Componente polar (Dyn/cm)	Componente dispersivo (Dyn/cm)	Energia de superfície (Dyn/cm)
Substrato	66,74 (±0,03)	7,30 (±0,01)	45,45 (±0,01)	52,75 (±0,01)
500 V, 10 g/L, 60 s	72,31 (±0,01)	6,80 (±0,01)	38,15 (±0,01)	44,95 (±0,01)
500 V, 10 g/L, 120 s	35,57 (±0,01)	28,16 (±0,01)	36,26 (±0,01)	64,92 (±0,01)
500 V, 5 g/L, 600 s	81,93 (±0,01)	2,93 (±0,01)	39,32 (±0,01)	42,25 (±0,01)

Fonte: O autor.

Nos tratamentos de 500 V, 60 s 10 g/L houve um aumento no ângulo de contato em relação ao titânio puro. Acredita-se que tal fato deve-se ao revestimento conter microporos e ser uma superfície mais uniforme o que favorece o aumento do ângulo de contato.

Já no tratamento de 120 s houve uma diminuição no ângulo de contato em consequência das alterações químicas e estruturais provocadas pelo tratamento. [46] A presença de alguns nódulos (Figura 8(b)) fizeram com que ocorresse a falta de homogeneidade da superfície. De acordo com o modelo de Wenzel, o fato de obter-se uma superfície rugosa promove uma tendência de acentuar o caráter de afinidade correspondente ao da superfície lisa. Logo, esta superfície lisa será ainda mais hidrofílica inserindo-se uma rugosidade. Isso pode ser verificado através da Equação 16.

$$\cos \theta_w = r * \cos \theta_r \quad (16)$$

Onde,

θ_w é o ângulo de contato aparente;

r é a Área real / Área projetada;

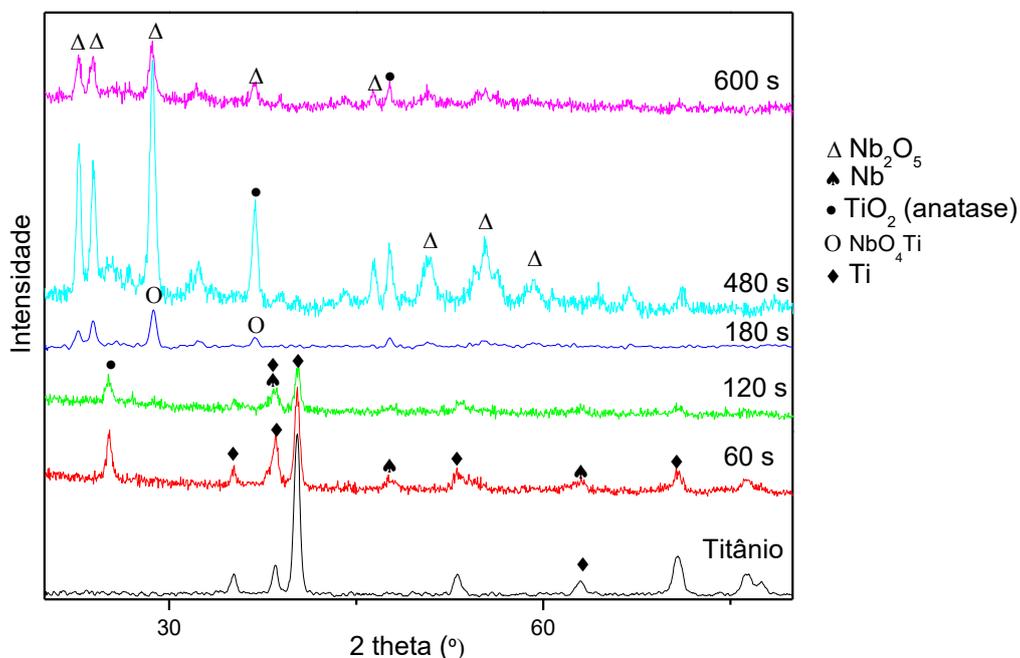
θ_r é o ângulo de contato real da superfície lisa.

Os tratamentos de 500 V, 60 s, 10 g/L e 500 V, 600 s e 5 g/L, que apresentaram molhabilidade inferior ao titânio puro, resultaram na diminuição do componente polar, componente dispersivo e da energia de superfície. O componente dispersivo mostra a relação com os líquidos apolares, ou seja, quanto maior seu valor maior a afinidade. Acredita-se que, nestes casos, com o aumento da quantidade de titânio na superfície do substrato diminui a interação da superfície com a água, decorrente de um decréscimo na relação O-Ti. Assim, espera-se menor interação desta superfície com a água.

4.4 Difratometria de raios X

Os difratogramas de raios X dos revestimentos produzidos com tratamentos feitos com 10 g/L de eletrólito e do titânio comercialmente puro são mostrados na Figura 11.

Figura 11: Difratomogramas do titânio puro e das amostras tratadas por PEO com 10 g/L de oxalato amoniacal de nióbio, 500 V e diferentes tempos de tratamento.

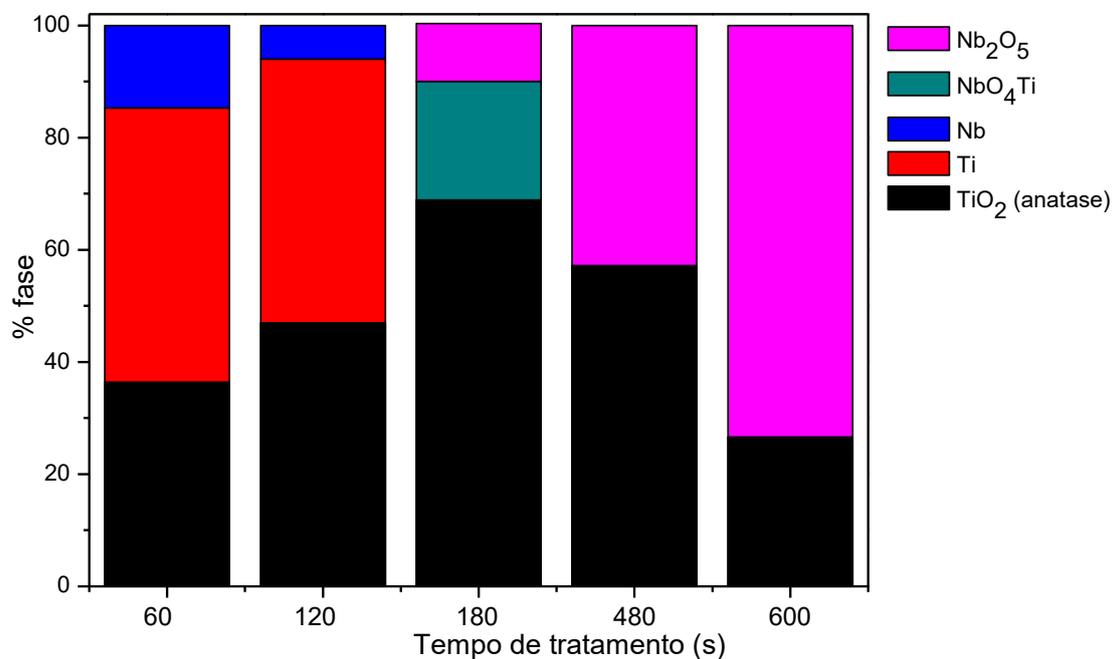


Fonte: O autor.

Nos tratamentos com duração entre 60 e 180 s, pode-se observar picos referentes ao titânio, anatase (TiO_2) e nióbio. Em apenas 180 s, houve a formação do óxido de titânio e nióbio. Em 480 s encontra-se uma maior presença de óxido de nióbio, porém ainda havendo resquícios de anatase. No difratograma do revestimento formado com 600 s de tratamento, nota-se a evidente predominância dos picos associados ao óxido de nióbio.

Pelo refinamento das estruturas cristalinas pelo método de Rietveld,[50] é possível obter-se maiores informações a respeito das proporções das fases cristalinas nas amostras tratadas. Os resultados deste refinamento são mostrados na Figura 12. Em 60 s observa-se a presença de 36,4 % de anatase, 48,9 % de titânio e 14,7 % de nióbio. Em 120 s o pico é composto por 6 % de nióbio, seguido de 47 % de titânio e 47 % de anatase. Ao atingir 180 s de tratamento, o refinamento mostra a presença de 68,6 % de anatase, 10,3 % de óxido de nióbio e uma pequena porcentagem de incorporação do titânio com o nióbio de 21,1 %.

Figura 12: Proporção das fases cristalinas das amostras tratadas por PEO com 10 g/L de oxalato amoniacal de nióbio, 500 V e diferentes tempos.

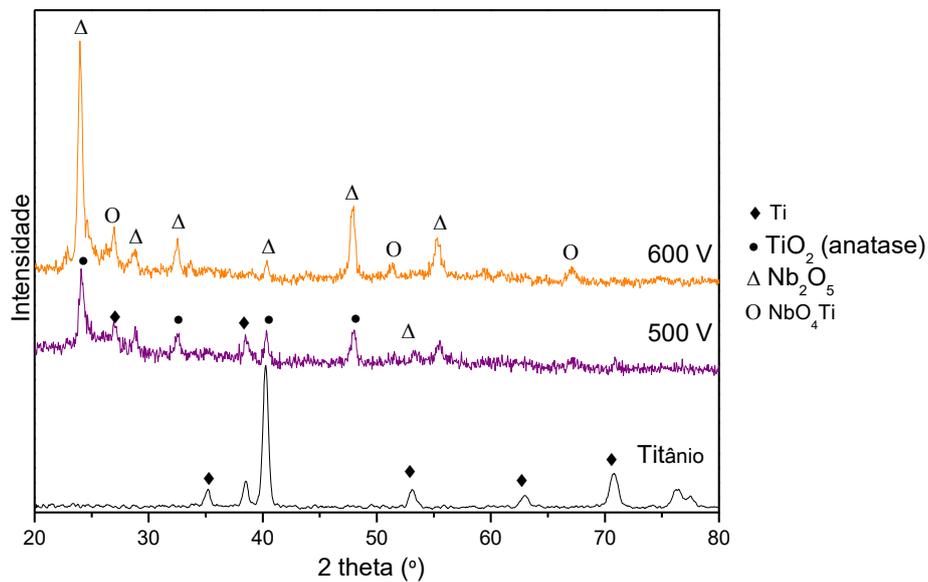


Fonte: O autor.

A partir de 480 s de tratamento, as proporções de de Nb₂O₅ e anatase atingem 42,8 % e 57,2 %, respectivamente. Com o aumento do tempo para 600 s obteve-se 73,4 % de Nb₂O₅ e 26,6 % de anatase.

Os difratogramas dos revestimentos produzidos com tratamentos utilizando 5 g/L de oxalato amoniacal de nióbio e do titânio comercialmente puro são mostrados na Figura 13.

Figura 13: Difratogramas do titânio puro e das amostras tratadas por PEO com 5 g/L de oxalato amoniacal de nióbio, 600 s e diferentes tensões.

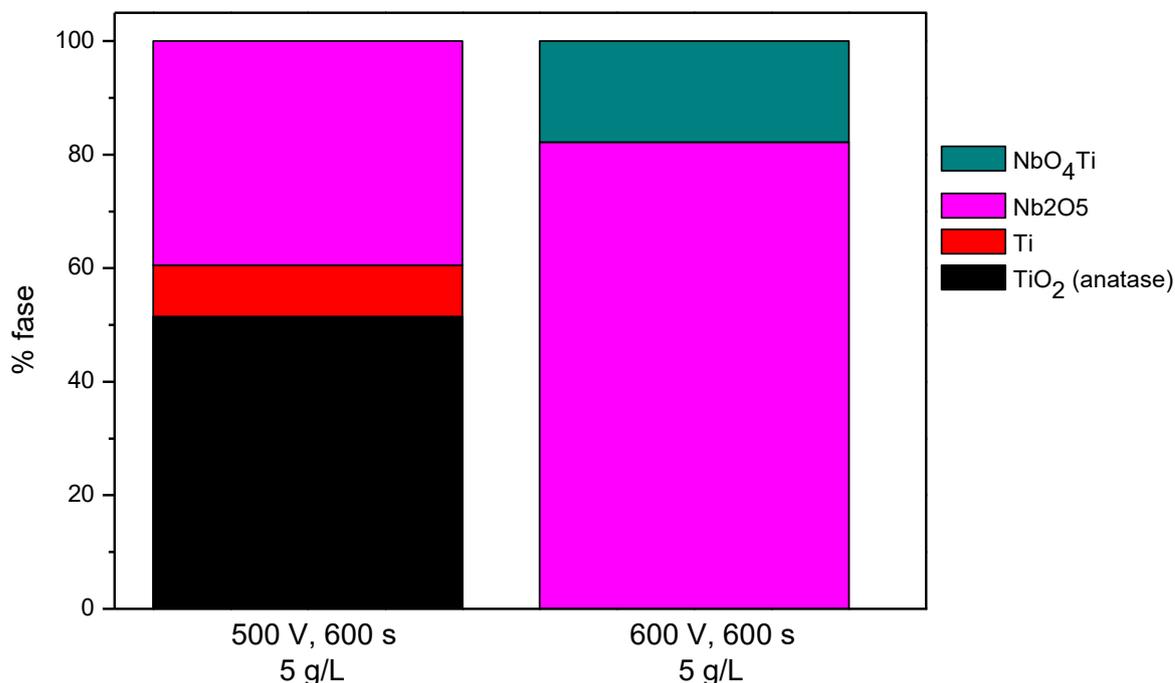


Fonte: O autor.

O difratograma do revestimento produzido com o tratamento realizado com 500 V, 600 s e 5 g/L mostrou que a maioria dos picos presentes são devidos à presença de anatase e titânio. Porém também foi observada a presença de óxido de nióbio. Com o aumento da tensão para 600 V, pode-se observar que houve formação de óxido de nióbio. Além disto, a presença de alguns picos indicam a formação de óxido de nióbio e titânio que pode resultar em uma possível redução de *bandgap*.

A Figura 14 apresenta os resultados do refinamento de Rietveld das amostras produzidas com 5 g/L de oxalato amoniacal de nióbio.

Figura 14: Proporção das fases cristalinas das amostras tratadas por PEO com 5 g/L de oxalato amoniacal de nióbio, 600 s e diferentes tensões.



Fonte: O autor.

No tratamento realizado com 500 V, 600 s e 5 g/L, foi identificada a presença de 51,5% de anatase, 39,5 % de Nb₂O₅ e 9,0 % de titânio. Assim, a diminuição da proporção de reagente utilizado levou à formação, em maiores proporções, de anatase e titânio.

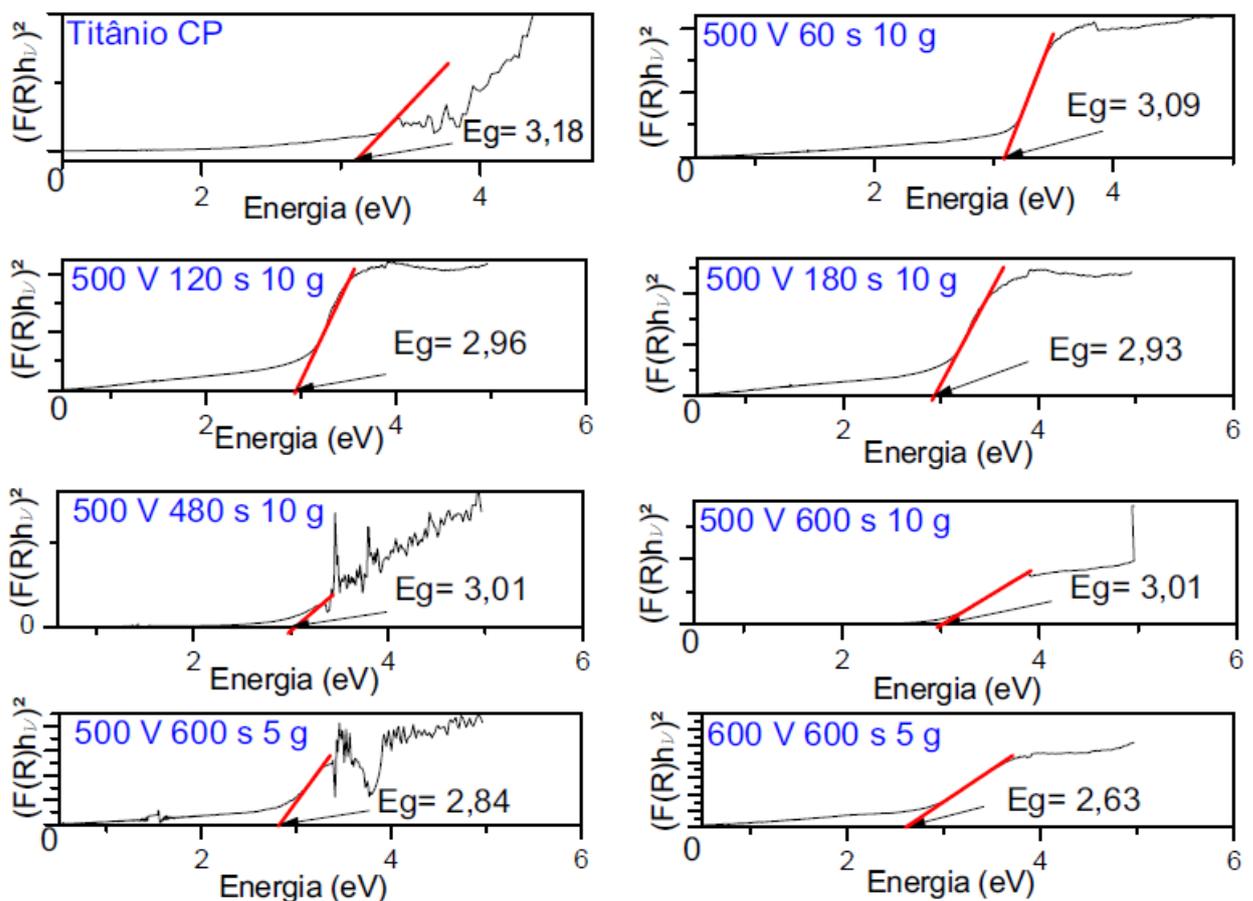
Por fim, o tratamento que resultou na a maior formação de fases cristalinas de titânio e nióbio, foi o realizado com 600 V, 600 s e 5 g/L, apresentando 82,2 % de Nb₂O₅ e 17,8 % de NbO₄Ti.

4.5 Espectroscopia de Reflectância Difusa no Ultravioleta visível (UV-Vis)

Os valores de *bandgap* das amostras de titânio sem tratamento a plasma e após os tratamentos foram obtidos a partir do coeficiente linear das retas tangentes à região linear das curvas $(F(R)hv)^2$ versus hv (Figura 15). [38] Desta maneira, foi obtido um *gap* de 3,18 eV para a amostra sem tratamento,

valor este muito próximo aos 3,2 eV reportados na literatura. [33,19] Como metais não possuem *gap*, o *bandgap* encontrado para a amostra de titânio CP é devido à camada de óxido nativa, formada pela reação da superfície metálica com o oxigênio atmosférico.

Figura 15: Gráficos de Tauc utilizando a função de Kubelka-Munk para a extrapolação da energia de *bandgap* do titânio puro e das amostras tratadas.



Fonte: O autor.

Pela análise das figuras acima percebe-se que todos os tratamentos levaram à redução do *bandgap* em relação ao titânio como recebido, confirmado a premissa inicial deste trabalho de que a incorporação de nióbio reduziria o *gap* do TiO₂. É interessante notar que, com o menor valor obtido (2,63 eV), a borda de absorção do material passou de 390 nm para 470 nm.

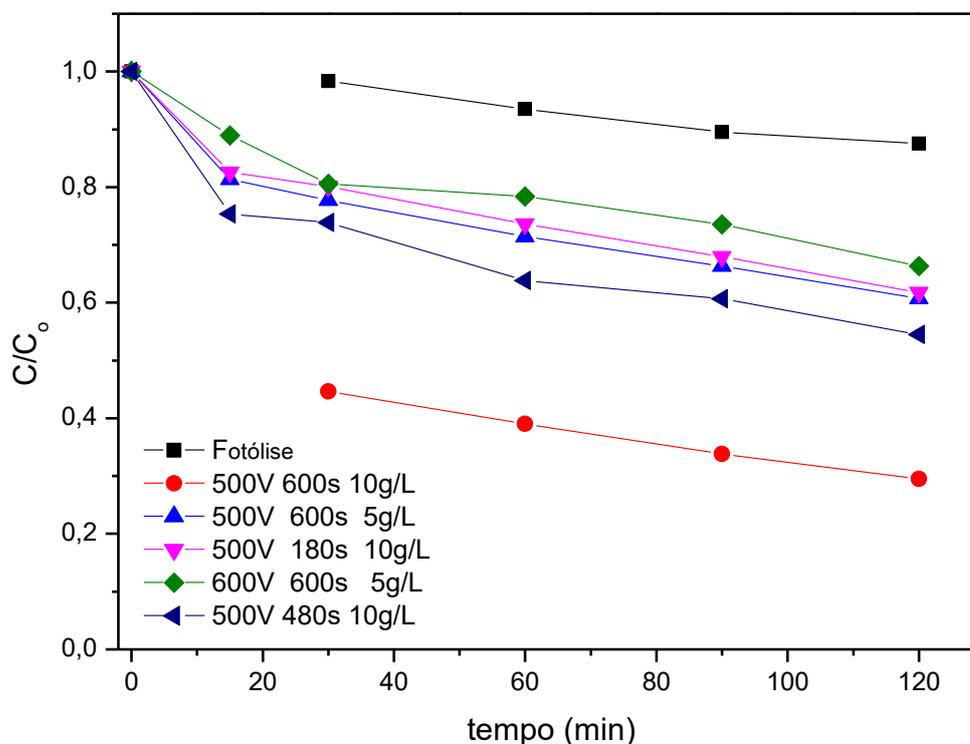
Os valores obtidos neste trabalho são significativamente menores que alguns relatados na literatura, como no trabalho de Wang et al. (2016) [33], por exemplo, onde a microestrutura e atividade fotocatalítica de $\text{TiO}_2\text{-Fe}_2\text{O}_3$, obtido por deposição eletrolítica, foram estudadas e, um *bandgap* de 2,89 eV foi obtido.

4.6 Atividade fotocatalítica

A Figura 16 mostra a variação da concentração de azul de metileno (C/C_0) em função do tempo de iluminação com uma lâmpada UV em diferentes situações. Primeiramente foi realizado um ensaio de fotólise, ou seja, foi avaliado o efeito apenas da iluminação sobre a variação da concentração do corante. Com isto, verificou-se uma fotodegradação de aproximadamente 8% do corante após 120 min de exposição à fonte luminosa.

A amostra produzida com 600 V, 600 s e 5 g/L apresentou uma fotodegradação de 10% após 15 min de iluminação. Após 120 min de exposição, observa-se que a concentração do azul de metileno foi reduzida aproximadamente 30% mostrando que, mesmo com um *bandgap* relativamente baixo, 2,63 eV, esta amostra não apresenta atividade fotocatalítica significativa.

Figura 16: Gráfico de fotodegradação de azul de metileno dos tratamentos realizados por PEO.



Fonte: O autor.

As amostras tratadas em 500 V, 180 s, 10 g/L e 500 V, 600 s, 5 g/L, apresentaram taxas de fotodegradação muito semelhantes (aproximadamente 15% após 15 min e 35% após, 120 min). Ambas as amostras apresentaram uma superfície relativamente lisa e *bandgaps* menores que o TiO₂, 2,93 eV para a amostra com 10 g/L e 2,84 eV para a amostra com 5 g/L.

Entre todas as amostras avaliadas, a produzida com 500 V, 600 s e 10 g/L foi a que apresentou a maior atividade fotocatalítica. Com esta amostra cerca de 55% do corante foi degradado em apenas 30 min de iluminação. Após 120 minutos, 70% corante foi degradado. Assim, o aumento do tempo de tratamento por PEO usando 10 g/L de eletrólito acarretou em aumento na atividade fotocatalítica. Através das análises de Rietveld e EDS pode-se notar que a amostra contendo maior proporção de óxido de nióbio teve a melhor atividade fotocatalítica.

É conhecido que os defeitos causados pelo oxigênio são fundamentais no processo fotocatalítico dificultando a recombinação elétron/buraco. O pentóxido de nióbio possui potencial de redução capaz de transferir elétrons de sua banda de condução para uma molécula de oxigênio, gerando um defeito estrutural. [7, 51] As vacâncias de oxigênio na superfície do material atuam como aprisionadores de cargas fotoinduzidas e na adsorção de sítios, onde a carga pode ser transferida para os compostos adsorvidos a serem degradados, impedindo a recombinação elétron/buraco, e, portanto, aumentando a atividade fotocatalítica. Este efeito pode ser observado no aumento da eficiência de degradação do azul de metileno. [52]

5 CONCLUSÕES

A técnica de PEO mostrou-se eficiente na formação de superfícies porosas e também na incorporação e formação de fases cristalinas capazes de reduzir o *bandgap* do óxido de titânio encontrado nas superfícies de titânio.

Através de micrografias obtidas por MEV, observou-se que a morfologia superficial pode ser ajustada pela variação dos parâmetros de tratamento. Com isto, é possível produzir-se superfícies mais lisas ou mais porosas, com a diminuição de eletrólito e/ou tempo de tratamento, dependendo dos objetivos específicos.

A microscopia eletrônica de varredura do corte transversal, mostrou que quanto maior o tempo de tratamento, maior é a espessura do revestimento.

As análises feitas por EDS revelaram a presença de nióbio em todas as superfícies tratadas.

A difratometria de raios X revelou a formação de estruturas cristalinas após o tratamento. Com isto verificou-se, por exemplo, a formação de fases cristalinas de óxido de nióbio, óxido de titânio e óxidos mistos de nióbio e titânio, cujas ocorrências e proporções diferiram em amostras produzidas em diferentes condições.

A partir de espectros de refletância difusa observou-se a diminuição do *bandgap* de todas as amostras tratadas em comparação com o valor medido na amostra sem tratamento. Em particular, o tratamento em 600 V 600 s e 5 g/L apresentou a maior redução do *bandgap*, atingindo 2,63 eV.

A amostra que resultou em melhor atividade fotocatalítica foi a tratada em 500 V, 600 s e 10 g/L de oxalato amoniacal de nióbio, degradando 70% de azul de metileno em 120 minutos de iluminação com luz ultravioleta.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.

- [1] CHALESHTORI, M. Z; HOSSEINI, M; EDALATPOUR, R; MASUD, S. S. M; CHIANELLI, R. R. **New porous titanium-niobium oxide for photocatalytic degradation of bromocresol green dye in aqueous solution.** Materials Research Bulletin. vol. 48. p. 3961-3967, 2013.
- [2] NEVES-JÚNIOR, L. F; REIS, W. D. E; SANTOS, C. L; MUSETTI, C. H; PARIS, C. E. **Remediação de águas contaminadas com agrotóxicos utilizando pentóxido de nióbio nanoparticulado sintetizado a partir do oxalato amoniacal de nióbio por diferentes rotas.** Simpósio Nacional de Instrumentação Agropecuária, 2014. Disponível em: < <https://www.embrapa.br/busca-de-publicacoes/publicacao/1005814/remediacao-de-aguas-contaminadas-com-agrotoxicos-utilizando-pentoxido-de-niobio-nanoparticulado-sintetizado-a-partir-do-oxalato-amoniaco-de-niobio-por-diferentes-rotas> >. Acesso: 10 jul. 2016
- [3] SAUPE, B.G; ZHAO, Y; BANG, J; YESU, R. N; CARBALLO, A. G; ORDONEZ, R; BUDPHAMALA, T. **Evaluation of a new porous titanium-niobium mixed oxide for photocatalytic water decontamination.** Microchemical Journal. vol. 81. p. 156-162, 2005.
- [4] MARKOVIĆ, S; RAJIĆ, V; STANKOVIĆ, A; VESELINOVIĆ, L; CAVOR-BELOSEVIĆ, J; BATALOVIĆ, K; ABAZOVIĆ, N; ŠKAPIN, D. S; USKOKOVIĆ, D. **Effect of PEO molecular weight on sunlight induced photocatalytic activity of ZnO/PEO composites.** Solar Energy. vol. 127. p. 124-135, 2016.
- [5] AHMED, S; **Heterogeneous photocatalytic degradation of phenols in wastewater: A review on current status and developments.** Desalination. p. 3-18. jun. 2010.
- [6] STROPA, J, M; HERRERO, A, S; OLIVEIRA, C. S; CAVALHEIRO, A. A; DANTAS, F. R; OLIVEIRA, L. S; JÚNIOR-MACHULEK, A; OLIVEIRA, C. S. L. **Use of Natural Rubber Membranes as Support for Powder TiO₂ and Ag/TiO₂ Photocatalysts.** J. Braz. Chem. Soc. vol. 27. p. 575-583, 2016.

- [7] LOPES, F. O; MENDONÇA, R. V; SILVA, B. F. F; PARIS, C. E; RIBEIRO, C. **Óxidos de Nióbio: Uma Visão Sobre a Síntese do Nb₂O₅ e Sua Aplicação Em Fotocatálise Heterogênea.** Química Nova. vol. 38. p. 106-117, 2015.
- [8] GUPTA, P; TENHUNDFELD, G; DAIGLE, E. O; RYABKOV, D. **Electrolytic plasma technology: Science and engineering – An overview.** Surf Coat Technol. vol. 201. p. 8746–876, 2007.
- [9] MORAES, L. S. D; JORDÃO, Q. B. **Degradação de Recursos Hídricos e Seus Efeitos Sobre a Saúde Humana.** Rev. Saúde Pública. vol. 3. p. 370-374, 2002.
- [10] MARTEN, G. H; MINELLA, J. P. **Qualidade da Água Em Bacias Hidrográficas Rurais: Um Desafio Atual Para a Sobrevivência Futura.** Agroecol. e Desenvol. Rur. Sustent. Porto Alegre. vol. 3. p. 33-38, 2002.
- [11] SCHUROFF, P. A; LIMA, N. R; PELAYO, J. S. **Qualidade Microbiológica Das Águas Superficiais Em Municípios No Norte Do Estado Do Paraná, Brasil.** VIII EPCC Encontro Internacional De Produção Científica, 2013.
- [12] TEIXEIRA, C. P. A. B; JARDIM, W. F. **Processos Oxidativos Avançados.** Caderno temático 3, Universidade Estadual de Campinas- UNICAMP, 2004. Disponível em: < <http://lqa.iqm.unicamp.br/cadernos/caderno3.pdf> > Acesso em: 10 jul. 2016
- [13] AMORIM, C. C; LEÃO, M. M. D; MOREIRA, R. F. P. M. **Comparação Entre Diferentes Processos Oxidativos Avançados Para Degradação de Corante Azo.** Engenharia Sanitária Ambiental. vol. 14. p. 543-550, 2009.
- [14] SEIBERT, A. L. **Proposição de um Sistema Envolvendo Processos Oxidativos Avançados Para Tratamento de Efluentes Residenciais Visando o Reúso.** Tese de Mestrado em Ambiente e Desenvolvimento. Programa de pós-graduação Stricto Sensu. Centro Universitário Univates. Lajeado, 2012.
- [15] TEIXEIRA, C. P. A. B. apud DOMÈNECH, X; JARDIM, W. F; LITTER, M. I. **Procesos Avanzados de oxidación para la eliminación de contaminantes.**

In: Eliminación de Contaminantes por Fotocatálisis Heterogénea. Cap 1, Rede CYTED, La Plata, 2001.

[16] NOGUEIRA, R. F. P; JARDIM, W. F. **A Fotocatálise Heterogênea e a sua Aplicação Ambiental.** Química Nova. vol. 21. p. 69-72, 1998.

[17] BRITTO, J. M; RANGEL, M. C. **Processos Avançados de Oxidação de Compostos Fenólicos em Efluentes Industriais.** Química Nova. vol. 31. p. 114-122, 2008.

[18] PEIXOTO, A. L. C. **Degradação do Herbicida Amicarbazona por Fotólise Direta e H₂O₂/UV em Reator Fotoquímico Anular Coaxial.** Tese de Doutorado em Ciências. Área de concentração: Engenharia Química. Escola Politécnica da Universidade de São Paulo. São Paulo, 2013.

[19] FUJISHIMA, A; ZHANG, X; TRYK, D. A. **TiO₂ Photocatalysis and Related Surface Phenomena.** Surface Science Reports. vol. 63. p. 515-582, 2008.

[20] AHMED, S; RASUL, M. G; BROWN, R; HASHIB, M .A. **Influence of parameters on the heterogeneous photocatalytic degradation of pesticides and phenolic contaminants in wastewater: A short review.** Journal of Environmental Management. vol. 92. p. 311-330, 2011.

[21] SIKORA, M. S. **Investigação do Mecanismo de Formação de Filmes Porosos de TiO₂ Obtidos por Anodização Galvanostática.** Tese de Doutorado em Ciências. Área de concentração: Físico-química. Programa de Pós-Graduação em Química. Universidade Federal de São Carlos. São Carlos, 2011.

[22] LUTTRELL, T; HALPEGAMAGE, S; TAO, J; KRAMER, A; SUTTER, E; BATZILL, M. **Why is anatase a better photocatalyst than rutile? - Model studies on epitaxial TiO₂ films.** Scientific Reports, 2013.

- [23] IBHADON, A. O; FITZPATRICK, P. **Heterogeneous Photocatalysis: Recent Advances and Applications**. Catalysts. vol. 3. p. 189-218, 2013.
- [24] SHACKELFORD, J. F. **Ciência dos Materiais**. 6ª ed. Pearson. São Paulo. Cap. 17. p. 392-395, 2008.
- [25] CALLISTER-JR, W. D; RETHWISCH, D. G. **Ciência e Engenharia de Materiais Uma Introdução**. 8ª ed. LTC. Rio de Janeiro. Cap. 18. p. 733- 739. 2013.
- [26] SERPONE, N.; PELIZZETTI, E. **Photocatalysis: fundamentals and applications**. 1ª ed. Wiley Interscience. United States. 1989.
- [27] YAMAGUTI, R. C. L. **Avaliação de Alternativas ao Uso de Níquel e Cromatos no Processo de Fosfatização Tricatiônico Aplicado ao Aço Carbono**. Tese de Doutorado em Ciências. Área de contribuição: Tecnologia Nuclear- Materiais. Instituto de pesquisas energéticas e nucleares, autarquia associada à Universidade de São Paulo. São Paulo, 2012.
- [28] OLIVEIRA, J. A. C; LUCENA, P. R. **Síntese de Citrato e Óxido de Nióbio pelo Método dos Precursores Poliméricos**. Sociedade Brasileira de Química. Disponível em: < <http://sec.s bq.org.br/cdrom/33ra/resumos/T1417-1.pdf> >. Acesso: 10 Ago. 2016.
- [29] CURRAN, J. A; CLYNE, T. W. **Porosity in Plasma Electrolytic Oxide Coatings**. Acta Materialia. vol. 54. p. 1985-1993, 2006.
- [30] HE, J; CAI, Q. Z; JI, Y. G; LUO, H. H; LI, D. J; YU, B. **Influence of Flourine on the Structure and Photocatalytic Activity of TiO₂ Film Prepared in Tungstate-Electrolyte Via Micro-Arc Oxidation**. Journal of Alloys and Compounds. vol. 482. p. 476-481, 2009.
- [31] ANTÔNIO, C. A. **Deposição de Filmes por Plasma Eletrolítico em Ligas de Alumínio**. Dissertação de Mestrado em Ciência e Tecnologia de Materiais. Programa de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia de Materiais.

Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho” Campus Experimental de Sorocaba. Sorocaba. São Paulo, 2011.

[32] YEROKHIN, A. L; NIE, X. LEYLAND, A; MATTHEWS, A; DOWEY, S. J. **Plasma Electrolysis for Surface Engineering**. Surface and Coatings Technology. vol. 122. p. 73-93, 1999.

[33] WANG, Y; ZHU, L; WANG, M; ZHANG, M; YANG, Y; ZHU, Q; LEI, Y. **Microstructure and Photocatalytic Activity of Porous TiO₂- Fe₂O₃ Composite Film by PEO Coupled with Post Heat Treatment**. International Journal of Hydrogen Energy. vol. 41. p. 15703-15709, 2016.

[34] WANG, Y; ZHU, L; WANG, M; REN, N. **A Facile of Route of Synthesizing Fe Doped Amorphous SiO₂ Film- Containing Crystal TiO₂ on Carbon Steel by PEO**. International Journal of Hydrogen Energy. vol. 41. p. 15710-15716, 2016.

[35] TADIĆ, N; STOJADINOVIĆ, S; RADIĆ, N; GRDIĆ, B; VASILIC, R. **Characterization and Photocatalytic Properties of Tungsten Doped TiO₂ Coatings on Aluminum Obtained by Plasma Electrolytic Oxidation**. Surface & Coatings Technology. vol. 305. p. 192-199, 2016.

[36] STOJADINOVIĆ, S; RADIĆ, N; VASILIC, R; PETKOVIĆ, M; STEFANOV, P; ZEKOVIĆ, LJ; GRBIĆ, B. **Photocatalytic properties of TiO₂/WO₃ coatings formed by plasma electrolytic oxidation of titanium in 12-tungstosilicic acid**. Applied Catalysis B: Environmental. vol. 126. p. 334-341, 2012.

[37] HE, J; LUO, Q; CAI, Q. Z.; LI, X.W; ZHANG, D.Q. **Microstructure and photocatalytic properties of WO₃/TiO₂ composite films by plasma electrolytic oxidation**. Materials Chemistry and Physics. vol. 129. p. 242-248, 2011.

[38] SHIMADZU. **Measurements of Band Gap in Compound Semiconductors – Band Gap Determination from Diffuse Reflectance Spectra** - . Spectrophotometric Analysis. No. A428. Disponível em: <

https://webcache.googleusercontent.com/search?q=cache:DOQFmsDg_YUJ:https://www.researchgate.net/file.PostFileLoader.html%3Fid%3D5322c510d2fd64d0288b45d5%26assetKey%3DAS%253A272471733800969%25401441973732251+&cd=1&hl=pt-BR&ct=clnk&gl=br >. Acesso: 07 Jun. 2017.

[39] LÓPEZ, R; GÓMEZ, R. **Band-Gap Energy Estimation from Diffuse Reflectance Measurements on Sol-Gel and Commercial TiO₂: a Comparative Study**. J Sol-Gel Sci Technol. vol. 61. p. 1-7, 2012.

[40] STROPA, J. M; HERRERO, A. S; OLIVEIRA, S, C; CAVALHEIRO, A. A; DANTAS, R. F; OLIVEIRA, S. L; JUNIOR-MACHULEK, A; OLIVEIRA, L. C. S. **Use of Natural Rubber Membranes as Support for Powder TiO₂ and Ag/TiO₂ Photocatalysts**. J. Braz. Chem. Soc. vol. 27. p. 575-583, 2016.

[41] MEDEIROS, F. F. P; MOURA, M. F. V; SILVA, A. G. P; SOUZA, C. P; GOMES, K. K. P; GOMES, U. U. **The Thermal Decomposition of Monohydrated Ammonium Oxotris (Oxalate) Niobate**. Brazilian Journal of Chemical Engineering. vol. 23. p. 531-538, 2006.

[42] HUAN, Z; APACHITEI-FRATILA, L. E; APACHITEI, I; DUSZCZYK, J. **Porous NiTi surfaces for biomedical applications**. Applied Surface Science. vol. 258. p. 5244- 5249, 2012.

[43] GH. BARATI DARBAND, M ALIOFKHAZRAEI, P. HAMGHALAM, N. VALIZADE. **Plasma electrolytic oxidation of magnesium and its alloys: Mechanismo, properties and applications**. Journal of Magnesium and Alloys (2017), doi: 10.1016/j.jma.2017.02.004.

[44] LU. X, BLAWERT, C; HUANG, Y; OVRI, H; ZHELUDKEVICH, M. L; KAINER, K. U. **Plasma electrolytic oxidation coatings on Mg alloy with addition of SiO₂ particles**. Electrochimica Acta. vol. 187. p. 20-33, 2016.

[45] DROUIN, D. et al. CASINO V2.42—**A Fast and Easy-to-use Modeling Tool for Scanning Electron Microscopy and Microanalysis Users**. SCANNING, v. 29, p. 92-101, 2007.

- [46] GUO, J; WANG, L; LIANG, J; XUE, Q; YAN, F. **Tribological Behavior of Plasma Electrolytic Oxidation Coating on Magnesium Alloy with Oil Lubrication at Elevated Temperatures.** Journal of Alloys and Compounds. vol. 481. p. 903-909, 2009.
- [47] SKOOG, D. A; HOLLER, F. J; CROUCH, S. R. **Princípios de Análise Instrumental.** 6ª ed. Bookman Companhia ED. Brasil, 2009.
- [48] BRUNDLE, C. R; EVANS-JUNIOR, C. A; WILSON, S. **Encyclopedia of Materials Characterization.** Butterworth-Heinemann. Cap. 2-4. p. 70-75, 120-123, 198-202. 1992.
- [49] JUNIOR-ALVES, C. **Aplicação das Técnicas de Radiação na Caracterização dos Materiais.** 1ª ed. Natal: EDUFRRN. Cap. 4. p.74-75. 2008
- [50] ANTONIO, R, F. **Avaliação da Bioatividade de Revestimentos Produzidos Sobre Tântalo por Oxidação Eletrolítica Assistida por Plasma.** Tese de Doutorado em Ciência e Tecnologia de Materiais. Programa de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia de Materiais. Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho” Campus Experimental de Sorocaba. Sorocaba. São Paulo, 2016.
- [51] MARKOVIĆ, S; RAJIĆ, V; STANKOVIĆ, A; VESELINOVIĆ, L; BELOŠEVIŠ-ČAVOR, J; BATALOVIĆ, K; ABAZOVIĆ, N; ŠKAPIN, D. S; USKOKOVIĆ, D. **Effect of PEO molecular weight on sunlight induced photocatalytic activity of ZnO/PEO composites.** Solar Energy. vol. 127. p. 124-135, 2016.
- [52] TAN, H; ZHAO, Z; WAN-BIN, Z; COKER, E. N; LI, B; ZHENG, M; YU, W; FAN, H, SUN, Z. **Oxygen Vacancy Enhanced Photocatalytic Activity of Pervoskite SrTiO₃.** Applied materials and interfaces. vol. 21, 2014.
- [53] ZHANG, S; LI, L; KUMAR, A. **Materials Characterization Techniques.** CRC Press. Cap. 2, 9. p. 6-11, 263. 2008.

[54] HARRICK SCIENTIFIC PRODUCTS, INC. **What is Kubelka-Munk?**. Harrick scientific products, solutions in optical spectroscopy. Disponível em: < https://www.google.com.br/url?sa=t&rct=j&q=&esrc=s&source=web&cd=4&ved=0ahUKEwjgz83M4v7SAhWSI5AKHXQRAF0QFgg0MAM&url=https%3A%2F%2Fwww.researchgate.net%2Ffile.PostFileLoader.html%3Fid%3D5847d638eeae3986a1765e11%26assetKey%3DAS%253A436591379390465%25401481102904158&usg=AFQjCNGheMb4_5k2iCAxUjgH1xHbLTZreA&sig2=5JlqVi6pX92q4TcvDFMFTA&bvm=bv.151426398,d.Y2l >. Acesso: 14 Abril. 2017.

[55] LABSPHERE A HALMA COMPANY. **Technical Guide Integrating Sphere Theory and Applications**. United States of America. Disponível em: < <https://www.labsphere.com/site/assets/files/2551/a-guide-to-integrating-sphere-theory-and-applications.pdf> >. Acesso: 18 Nov. 2016

[56] PIKE TECHNOLOGIES. **Integrating Spheres- Introduction and Theory**. Disponível em: < <https://www.piketech.com/files/pdfs/IntSpheresAN1313.pdf> > Acesso em: 18 nov. 2016.

[57] GONÇALVES, T. M; **Caracterização de Filmes Finos Obtidos por Deposição de Vapor Químico Assistido a Plasma (PECVD) e Deposição e Implantação Iônica por Imersão em Plasma (PIIID)**. Dissertação de Mestrado em Ciência e Tecnologia de Materiais. Programa de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia de Materiais. Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho” Campus Experimental de Sorocaba. Sorocaba. São Paulo, 2012.

[58] HOWLAND, R. S.; KIRK, M. D. **Scanning Tunneling Microscopy and Scanning Force Microscopy**. In: BRUNDLE, C. R.; EVANS JR., C. A.; WILSON, S. **Encyclopedia of Materials Characterization: Surfaces, Interfaces, Thin Films**. 1ª. ed. Oxford: Butterworth-Heinemann, 1992. Cap. 2.3, p. 85-98.

[59] LENG, Y. **Materials Characterization: Introduction to Microscopic and Spectroscopic Methods**. 2ª. ed. Weinheim: Wiley-VCH, 2013.

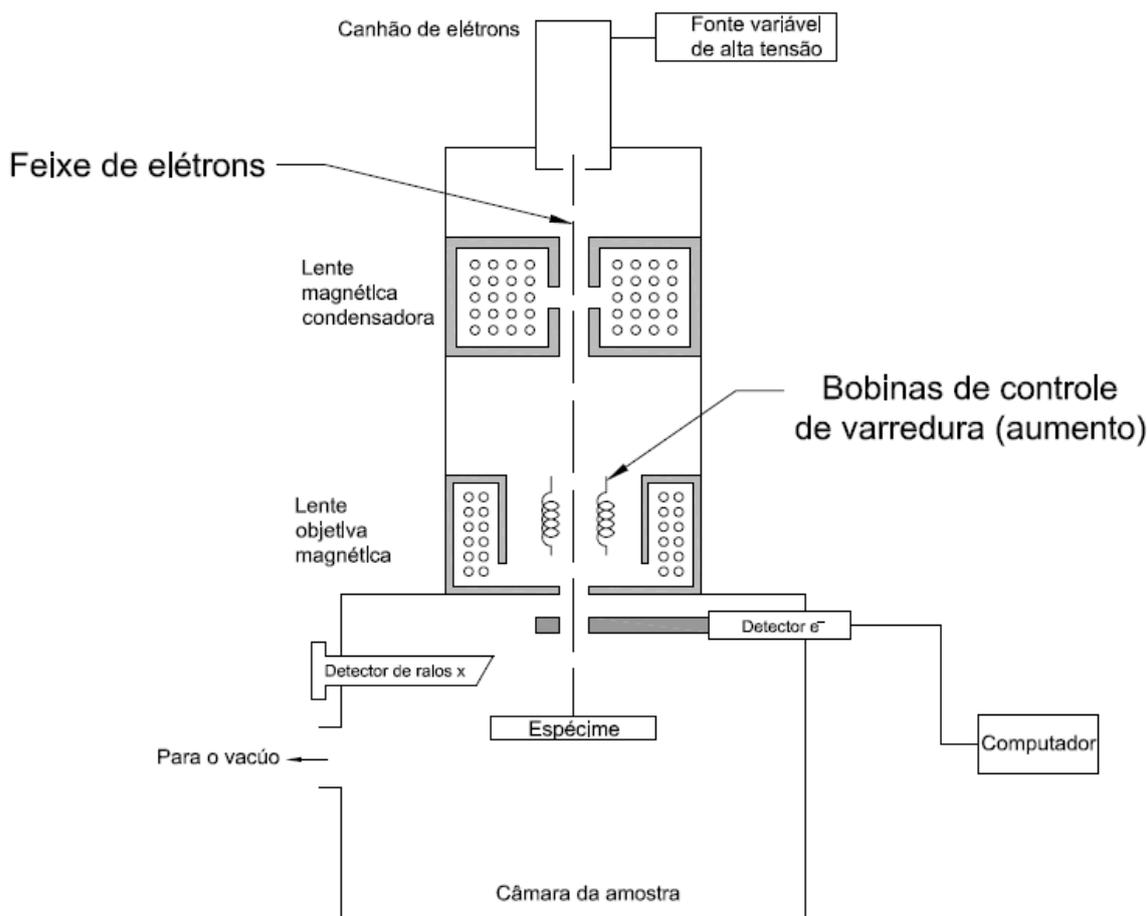
APÊNDICE A

Microscopia Eletrônica de varredura e Espectroscopia de Energia Dispersiva de Raios X

Em um microscópio eletrônico de varredura, um escaneamento é realizado por toda superfície de uma amostra sólida utilizando um feixe de elétrons energéticos. As micrografias produzidas por MEV, podem ser geradas de três formas: por elétrons secundários, elétrons retroespalhados e mapas elementares através de raios-X. Elétrons retroespalhados e elétrons secundários são geralmente separados de acordo com suas energias. Eles são produzidos por diferentes mecanismos. Quando um elétron primário de alta energia interage com um átomo de uma amostra, o átomo sofre tanto um espalhamento inelástico com os elétrons atômicos quanto um espalhamento elástico com os núcleos atômicos. Na colisão inelástica uma certa quantidade de energia é transferida para o outro elétron, se essa energia transferida for pequena, provavelmente o elétron emitido não terá energia suficiente para ser ejetado da superfície. Por outro lado, se a energia transferida for muito alta, o elétron emitido pode sair do sólido. Quando se tem uma emissão de elétron menor que aproximadamente 50 eV, por convenção ele é referido como elétrons secundários. [47,48]

Elétrons de altas energias são os chamados elétrons primários, que sofrem espalhamento sem perda de energia cinética pelo núcleo de um átomo. Elétrons retroespalhados são considerados aqueles que saíram da superfície do material com energia superior a 50 eV. [47] A Figura A1 representa o esquema de um microscópio eletrônico de varredura.

Figura A1: Esquema de um microscópio eletrônico.



Fonte: Adaptado de Skoog, 2002. [47]

A emissão de raios-X pode caracterizar um elemento através da quantidade de energia emitida coletada por um detector de raios-X ou pelo comprimento de onda com um espectrômetro. A espectroscopia de energia dispersiva de raios-X (EDS) funciona a partir da ionização de átomos da amostra, através de uma fonte de radiação de alta energia, ocorrendo a emissão de raios-X característicos, que são coletados por um detector e são convertidos em sinais que são processados pelo equipamento em um histograma de raios-X. Espectros característicos e a energia relativa de cada elemento na amostra são produzidos e emitidos da superfície da amostra [47,48].

O sistema de EDS possui uma fonte de radiação de alta energia, geralmente de elétrons; uma amostra; um detector que geralmente é feito de

difratado-lítio silício, Si (Li), e um processador de sinais eletrônicos. O EDS é acoplado na coluna dos instrumentos [48].

APÊNDICE B

Difratometria de Raios X com refinamento de Rietveld

A Difratometria de raios-X (DRX) é uma técnica usada para a identificação de fases cristalinas e propriedades estruturais (tamanho de grão, composição de fase, orientação, defeitos nas estruturas entre outros) nos materiais. Sendo uma forma de radiação eletromagnética, os raios-X possuem altas energias e pequenos comprimentos de onda, da ordem dos espaçamentos atômicos dos sólidos. Quando os raios-X são espalhados no ambiente ordenado de um cristal, ocorre a dispersão de uma fração desse feixe em todas as direções, por conta dos elétrons associados a cada átomo ou íon encontrado na trajetória do feixe. De acordo com a lei de Bragg (Equação B1), quando um feixe de raios-X atinge a superfície de um cristal com um ângulo θ , uma porção é espalhada pela camada dos átomos na superfície. A parte do feixe não espalhada penetra a segunda camada de átomos onde mais uma vez uma fração é espalhada, e os remanescentes, então, passam para a terceira camada, [25,47,48] como ilustrado na Figura B1.

$$n\lambda = 2d_{hkl} \text{sen } \theta \quad (\text{B1})$$

Onde,

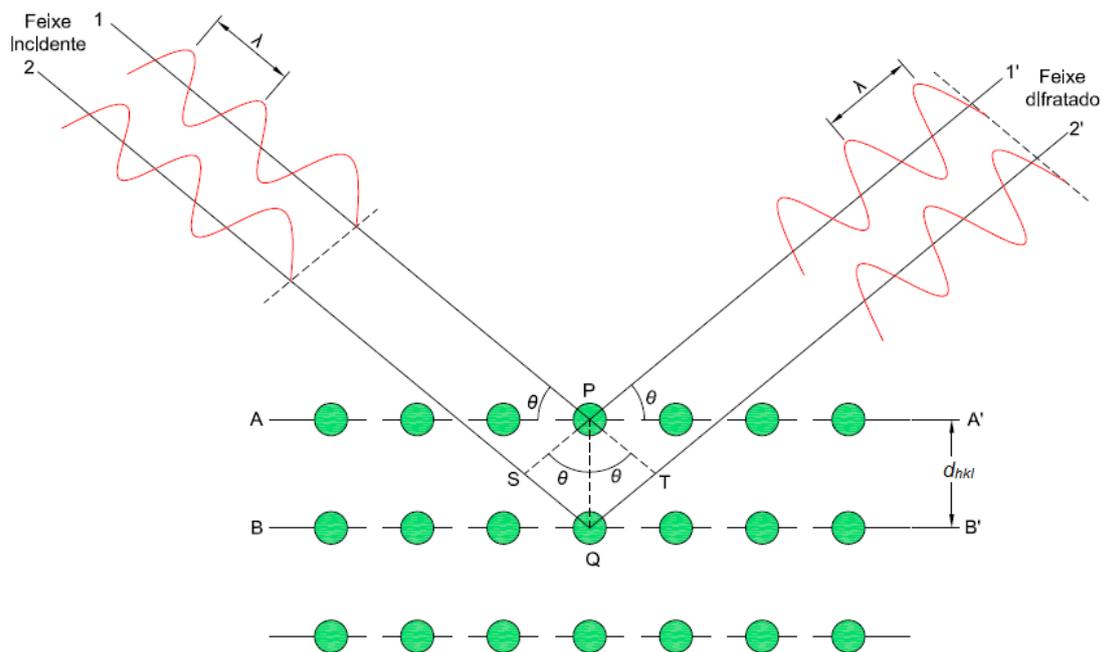
N é valor de número inteiro;

λ é o comprimento de onda dos raios x incidentes;

D é a distância interplanar do cristal;

Θ é o ângulo de difração.

Figura B1: Difração de raios X por planos de átomos.

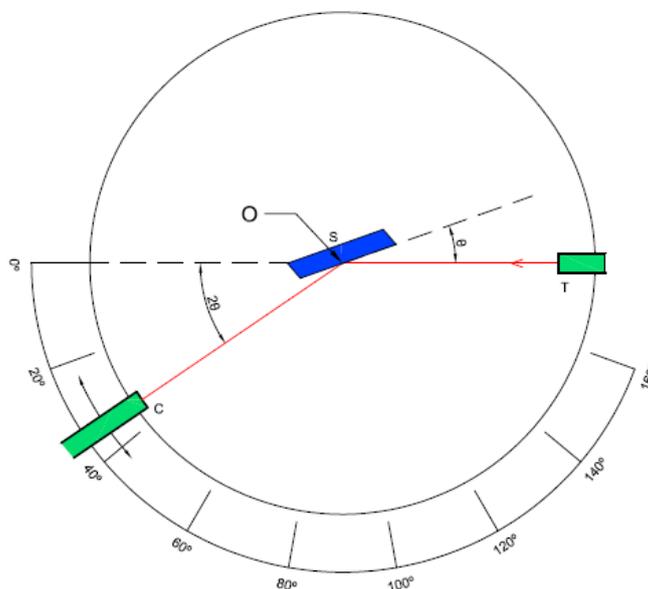


Fonte: Adaptado de Callister, 2012. [25]

Quando a lei de Bragg não é satisfeita ocorre uma interferência de natureza não-constructiva e será produzido um feixe difratado com intensidade muito baixa, não sendo detectado pelo equipamento e tendo, portanto, fase cristalina ausente. [25]

O difratômetro é um aparelho utilizado na determinação de ângulos nos quais ocorre a difração dos raios-X; a esquematização do equipamento é mostrado na Figura B2.

Figura B2: Diagrama esquemático de um difratômetro de raios x; T= fonte de raios x; S= amostra; C= detector e O= o eixo ao redor do qual giram a amostra e o detector.



Fonte: Adaptado de Callister, 2012. [25]

O ponto *S* representa uma amostra no formato de chapa plana que é colocada de maneira que são possíveis rotações ao redor do eixo representado pela letra *O*; este eixo é perpendicular ao plano da página. No ponto *T* é demonstrado a localização dos feixes de raios-X gerados e as intensidades dos feixes difratados são detectadas com um contador, identificado em *C*. A fonte de raios-X, o contador e a amostra estão todos no mesmo plano. [25]

O contador é instalado sobre uma plataforma móvel, podendo se mover ao redor do eixo *O*; sua posição angular é representada por 2θ . O acoplamento da plataforma e da amostra é feito mecanicamente, de jeito que uma rotação da amostra por um ângulo θ é seguida de uma rotação de 2θ do contador, firmando que os ângulos de reflexão e incidente são mantidos iguais um ao outro [25].

Considerada outra importante aplicação da DRX, o método de Rietveld (MR) permite a quantificação das fases cristalinas dos sólidos. Seu objetivo é reproduzir um refinamento, ou ajuste, dos parâmetros de uma estrutura cristalina baseado nos dados adquiridos pela difratometria das amostras, assim obtendo

uma informação quantitativa de fases através dos fatores de escala para cada fase da mistura. Através do método dos mínimos quadrados, a estrutura cristalina é refinada, de modo a fazer com que o difratograma calculado com origem na estrutura cristalina, seja mais próximo possível do difratograma observado, dessa forma, os valores adquiridos para o conjunto dos parâmetros refinados representam à estrutura cristalina real. [49]

APÊNDICE C

Espectroscopia de Refletância Difusa no Ultravioleta-visível (UV-vis)

A radiação ultravioleta é uma radiação eletromagnética e é caracterizada por comprimentos de onda menores que a luz visível, porém maiores que as de raios-X, o espectro da luz visível é aproximadamente na faixa de 400 a 750 nm, já o ultravioleta é geralmente considerado na faixa de 200 a 400 nm. O ultravioleta é invisível ao olho humano [53].

Entre os métodos ópticos, a espectroscopia de refletância difusa por UV-Vis é uma das mais usadas, tendo a capacidade de descrever o comportamento eletrônico presente na estrutura do sólido. Para a realização da análise por refletância difusa, é necessário o uso de uma esfera integradora acoplada no equipamento. Pelo método de absorbância, a espectroscopia de UV-Vis nos dá conhecimento dos diferentes orbitais no sólido. Em teoria, é possível descrever qualquer transição através da indicação dos tipos de orbitais que estão envolvidos nos semicondutores. Métodos ópticos utilizados para medir energias proibidas do *bandgap* não dependem da variação de temperatura ou incertezas devido aos estados da superfície (constante de Hall, condutividade elétrica e técnicas fotocondutivas). A frequência do uso da espectroscopia de refletância difusa em materiais sólidos para estabelecer transições eletrônicas é altamente justificada. A excitação óptica dos elétrons da camada de valência para a camada de condução é demonstrada pelo aumento de absorbância pelo comprimento de onda dado (energia de *bandgap*) [39].

No estudo da extremidade da curva de absorção dos semicondutores é mostrado que existe uma simples queda exponencial. Esta queda é apontada

com o método mais apropriado na determinação da posição do limite de absorção. Esta seção linear no espectro de refletância difusa é dada pela medida da energia de *bandgap*. O valor da energia de *bandgap* em um semicondutor, pode variar dependendo do método de extrapolação e da transição eletrônica (diretamente permitida, diretamente proibida ou indiretamente permitida, indiretamente proibida) [39]. Para a extrapolação do *bandgap* utilizando a esfera integradora o modelo mais utilizado é o da função de Kubelka-Munk (K-M). A função de Kubelka-Munk condensa em um único parâmetro todas as peculiaridades geométricas encontradas em uma amostra não homogênea, dando o coeficiente de espalhamento que é denominado por “s”. A refletância difusa R_∞ é dado como (Equação C1):[54]

$$R_\infty = 1 + \frac{k}{s} - \sqrt{\frac{k}{s} \left(2 + \frac{k}{s}\right)} \quad (C1)$$

Onde k é o coeficiente de absorção da amostra ($k = 4\pi k/\lambda$); λ é o comprimento de onda.

Uma forma relativamente mais fácil é resolvendo por $\frac{k}{s}$ formando assim a equação de K-M (Equação C2):

$$\frac{k}{s} = \frac{(1-R_\infty)^2}{2R_\infty} \quad (C2)$$

A medida da função de K-M em espectroscopia do visível é aproximadamente proporcional ao coeficiente de absorção e conseqüentemente é aproximadamente proporcional a concentração. [54]

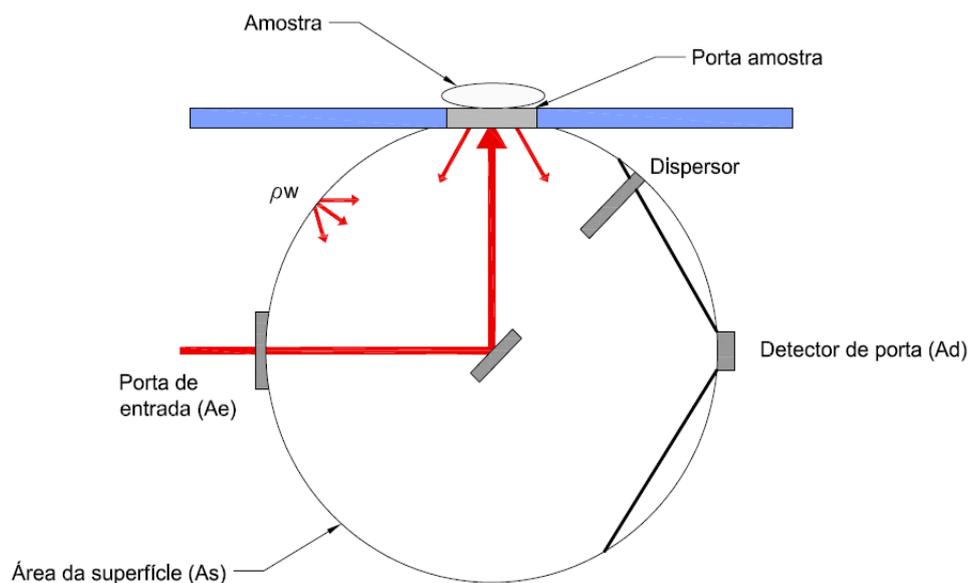
A principal função da esfera integradora é integrar espacialmente o fluxo de radiação [49]. Acessórios utilizados como porta amostras são utilizados para se obter melhores resultados de refletância, são usados para que haja maior foco do raio sobre a amostra. Com o intuito de alcançar uma maior taxa de sinal/ruído, quanto menor for o foco, mais fácil é recentrar o ponto da amostra iluminada de volta ao detector [56].

De acordo com a Pike Technologies (2013) [56] as principais razões para se utilizar a esfera integradora para medidas de refletância, são:

- Detecção da reflectância mesmo quando a amostra não é homogênea;
- Medidas eficientes de reflectância difusa e reflectância especular;
- Redução nos efeitos de polarização dos feixes de iluminação e da amostra;
- Detecção isotrópica da reflectância até em amostras que refletem em direções preferenciais;
- Medidas absolutas de reflectância (com esferas integradoras especiais).

Assim como o nome já sugere, a principal parte do dispositivo é uma esfera com uma alta taxa de reflectância interna na superfície. A superfície deve se aproximar ao máximo da reflexão Lambertiana, ou seja, a luz incidente na superfície deve ser igualmente dispersada em todas as direções e a intensidade da luz dispersa seja proporcional ao cosseno do ângulo de observação, o esquema da esfera integradora pode ser visto na Figura C1.

Figura C1: Geometria óptica de uma esfera integradora, onde r_w é a parede de reflectância hemisférica da esfera.



Fonte: Adaptado de Pike Technologies, 2013. [55]

Um feixe de radiação infravermelha vindo do interferômetro é direcionado através da porta de entrada até a amostra posicionada atrás do porta amostras. O detector, então, é colocado próximo à esfera a fim de analisar os efeitos da esfera integradora a partir de um largo ângulo. Um pequeno dispersor,

altamente refletiva e defletivo é posicionado na esfera com intuito de bloquear a primeira reflexão da amostra ao atingir o detector [56].

Considerando que o titânio é um elemento semiconductor, o método utilizado neste trabalho para a determinação do *bandgap* é por reflectância difusa, assim os métodos que utilizam a absorbância e transmitância do material não são abordados aqui.

APÊNDICE D

Ângulo de contato e Energia de Superfície

A capacidade de um líquido em molhar uma superfície depende das suas energias de superfície, descritas como: sólido/vapor, líquido/vapor e sólido/líquido. Por definição, a energia de superfície é o trabalho exigido para o aumento da área superficial de uma substância por unidade de área. Este fenômeno está relacionado com a afinidade das moléculas em relação a uma superfície. [53].

O termo energia de superfície também pode ser relacionado a hidrofobicidade, ou seja, a baixa afinidade com a água. Assim, um material hidrofóbico tende a repelir gotas de água ou outros líquidos polares, estes apresentam baixa energia superficial. Em contrapartida, superfícies cuja uma gota de água tende a se espalhar, é denominada hidrofílica e apresenta alta energia de superfície. [53].

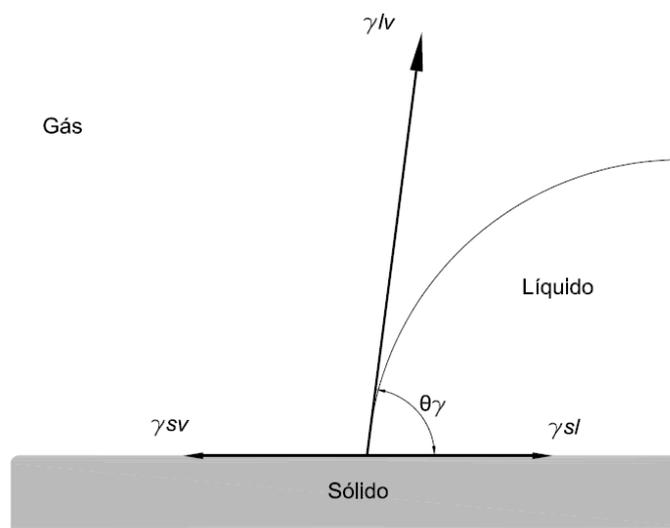
A medida de ângulo de contato pode ser feita estabelecendo o ângulo tangente ao do líquido despejado em uma superfície sólida. A estimativa da energia de superfície a partir do ângulo de contato depende de uma relação que foi descrita por Young. O ângulo de contato de um líquido despejado em uma superfície sólida é por definição o equilíbrio da ação de três tensões interfaciais: sólido/vapor (γ_{sv}), sólido/líquido (γ_{sl}) e líquido/vapor (γ_{lv}). O equilíbrio entre essas relações é dado pela Equação (E1) de Young, sendo θ_Y , o ângulo de contato medido:

$$\gamma_{lv} \cos \theta_{\gamma} = \gamma_{sv} - \gamma_{sl} \quad (D1)$$

A equação de Young contém somente duas quantidades mensuráveis: o ângulo de contato θ_{γ} e a tensão de superfície γ_{lv} .

Pelo fato de γ_{lv} , γ_{sl} e γ_{sv} serem propriedades termodinâmicas de um sólido e um líquido, deve haver apenas um único ângulo de contato. A Figura D1 representa esta interação:

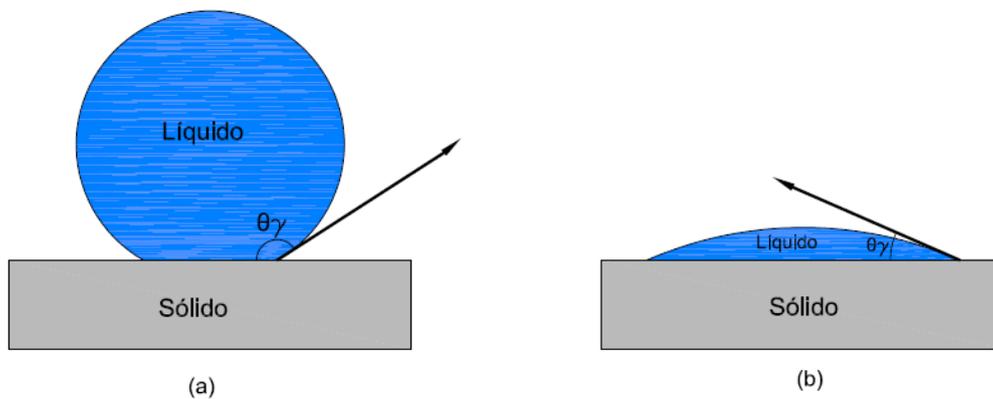
Figura D1: Definição de ângulo de contato.



Fonte: Adaptado de Zhang, 2009.[52]

Na molhabilidade, se as moléculas de líquido despejado em uma superfície, forem fortemente atraídas a essa superfície, a gota irá se espalhar completamente e o ângulo de contato será próximo de 0° . Sólidos menos hidrofílicos terão o ângulo de contato próximos de 90° . Porém, se o sólido for hidrofóbico o seu ângulo de contato será maior de 90° . As diferenças em relação a molhabilidade são representadas na Figura D2 [53].

Figura D2: Representação ilustrativa de uma gota em (a) uma superfície hidrofóbica e (b) uma superfície hidrofílica.



Fonte: Adaptado de Zhang, 2009.[52]

APÊNDICE E

Perfilometria

A perfilometria é uma técnica empregada na análise de espessura de filmes e finos e da rugosidade da superfície de materiais. O perfilômetro é um equipamento composto por uma ponteira de diamante (com raio de aproximadamente $10 \mu\text{m}$) acoplada a um Transformador Diferencial Variável Linear (LVDT), formando a parte móvel do dispositivo. Seu funcionamento é basicamente composto pelos seguintes passos: a ponteira se move horizontalmente sobre a superfície de um substrato, resultando em um deslocamento da ponteira na vertical, de acordo com as características da superfície (picos e vales). Ao deslocar-se verticalmente há a monitoração pelo LVDT, o qual amplifica, digitaliza e processa o sinal elétrico gerado, e então um gráfico da rugosidade e/ou espessura são exibidos no computador acoplado ao equipamento, reproduzindo assim, os valores de rugosidade ou espessura [57].

O valor da rugosidade de uma superfície é dado pela média aritmética de várias medições realizadas. O desvio padrão é utilizado a fim de garantir a eficiência e confiabilidade das medições. Entretanto, para a rugosidade, altos valores de

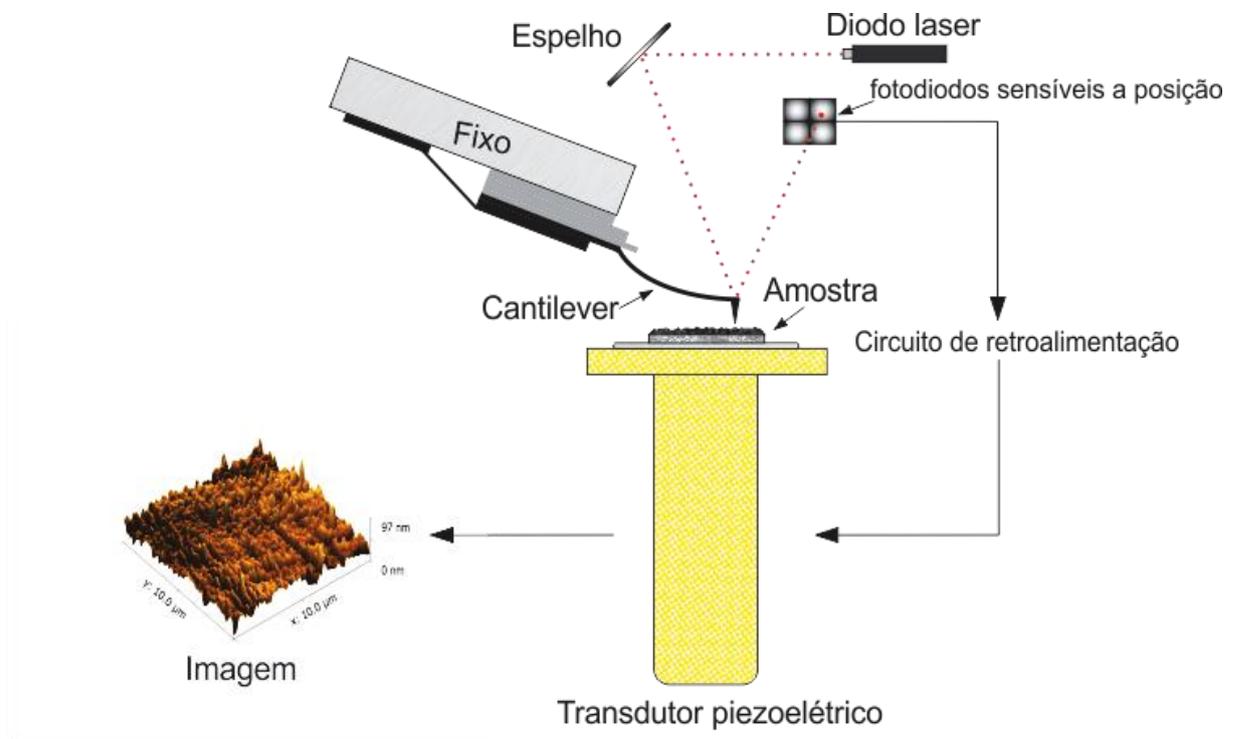
desvio, podem indicar a falta de homogeneidade da camada de óxido ao longo de toda superfície do material.

APÊNDICE F

Microscopia de Força Atômica (AFM)

A microscopia de força atômica é um tipo de microscopia de varredura de sonda de alta definição que permite o mapeamento da topografia superficial com resolução que pode chegar até a atômica nas três dimensões, sendo o microscópio de força atômica insuperável como perfilometro tridimensional [58, 59]. No microscópio de força atômica, mais conhecido pela sigla AFM (do inglês, *Atomic Force Microscopy*), uma amostra sólida em ar, água ou vácuo é escaneada por uma ponta afiada localizada à alguns angstroms da superfície. Devido à proximidade, os átomos na ponta sofrem interações de campo próximo com os átomos da superfície analisada. Desse modo a resolução é limitada por essas interações. O microscópio de força atômica é composto basicamente por uma sonda e seu sensor de movimento, um scanner, um controlador elétrico, um computador e um sistema de isolamento de vibração.[59] A Figura F1 apresenta as principais partes de um AFM.

Figura F1: Esquema apresentando os principais componentes de um microscópio de força atômica.



Fonte: Howland e Kirk, 1992. [58]

A sonda pode permanecer estática e a varredura ser realizada pelo movimento da amostra ou o contrário. A ponta da sonda é normalmente confeccionada a partir de SiO_2 ou Si_3N_4 e é montada sobre uma haste flexível, chamada cantilever. Um sensor de movimento da sonda detecta o espaço entre o ápice da ponta e a superfície da amostra. As forças de curto alcance interagindo com a ponta da sonda causam a deflexão do cantilever e essa deflexão pode ser convertida na força da ponta, de acordo com as propriedades elásticas do cantilever. O AFM emprega um transdutor piezoelétrico para escanear o movimento da ponta pela superfície da amostra. Um circuito de retroalimentação opera no scanner para manter uma separação constante entre a ponta e a amostra. A geração da imagem ocorre pela monitoração do scanner nas três dimensões. O método de detecção mais utilizado é aquele em que a luz de um laser reflete atrás do cantilever e atinge um conjunto de quatro quadrantes

de fotodiodos sensíveis a posição. Desse modo a deflexão do cantilever é monitorada pela mudança na posição do feixe refletido nos fotodiodos. Para aumentar a refletividade, usualmente a parte de trás do cantilever possui um filme metálico de ouro ou outro metal depositado. [58-59]

O AFM possui dois modos de operação: estático ou dinâmico. No modo estático o cantilever deflete até o certo grau e o circuito de retroalimentação mantém esse valor durante a varredura. Já no modo dinâmico, o cantilever oscila em uma dada frequência e o circuito de retroalimentação tenta manter essa amplitude de oscilação durante a varredura. No modo estático a ponta toca fisicamente a amostra, o que é conhecido como modo de contato. No modo dinâmico, a ponta pode ou não tocar fisicamente a amostra, ou seja, é possível operar em modo de contato ou em modo de não contato. Pela escolha adequada do modo de operação é possível avaliar diferentes tipos de força entre a ponta e a superfície da amostra, como forças de van der Waals, forças eletrostáticas, forças capilares, etc. O modo dinâmico é o mais utilizado, usualmente no chamado modo de contato intermitente. Neste modo o cantilever oscila próximo a sua frequência de ressonância e monitorando-se a oscilação é possível detectar forças atrativas de pouca intensidade entre a ponta e a superfície. O modo de contato de intermitente reduz danos à superfície, evita que a ponta grude na amostra e permite adquirir imagens de fase, onde observa-se propriedades como adesão e viscoelasticidade da superfície, além de diferenças de dureza. [59]

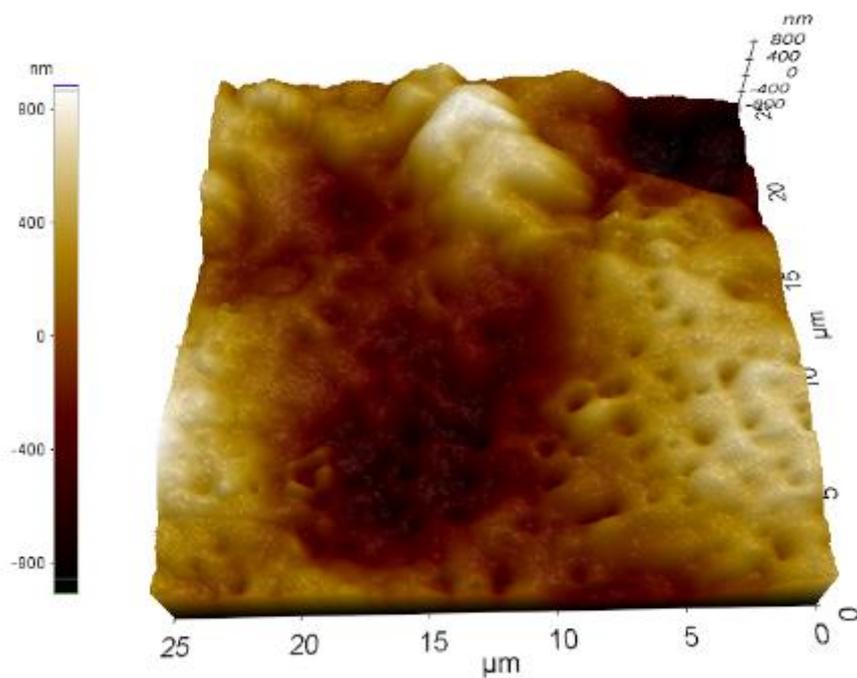
APÊNDICE G

Microscopia de Força Atômica (AFM) (Resultados)

A Figura G1 mostra a topografia superficial da amostra de 600 V, 600 s e 5 g/L. Pode-se observar que a superfície da amostra apresenta irregularidades, tais como picos e vales. Estas irregularidades são típicas dos tratamentos de PEO. Através de um ponto 0 inicial definido pela leitura do equipamento, observa-se que o maior pico chega a atingir em torno de 800 nm enquanto o vale em torno de – 800 nm.

Como o número de canais de descarga decaem com o aumento de tratamento por PEO, não uniformidades podem ser encontrados nos revestimentos óxidos, deixando a superfície do substrato desnivelada. [36]

Figura G1: Imagem da topografia superficial da amostra de 600 V, 600 s e 5 g/L.



Fonte: O autor.

Estas irregularidades encontradas na amostra podem ser benéficas para que ocorra a atividade fotocatalítica, uma vez que a fotocatalise depende da área superficial do catalisador.

As amostras de 500 V, 480 e 600 s e 10 g/L não puderam ser analisadas por microscopia de força atômica, por possuírem uma discrepância entre picos e vales muito grandes, assim, impossibilitando que o equipamento pudesse fazer a leitura.

TRABALHOS APRESENTADOS EM CONGRESSOS

ORSETTI, F. R.; CRUZ, N. C. ; RANGEL, E. C. ; SOTTOVIA, L ; LIMA, A. M. F. .
Fotocatálise heterogênea com revestimentos produzidos por oxidação eletrolítica assistida por plasma. 2016. Trabalho escolhido para representar a área de ciência e tecnologia de materiais dos campi da Unesp na XXIV JORNADA JÓVENES INVESTIGADORES AUGM- Desafios Contemporâneos dos Jovens Investigadores no Desenvolvimento da Ciência na América Latina.

ORSETTI, F. R.; CRUZ, N. C. ; RANGEL, E. C. ; SOTTOVIA, L ; LIMA, A. M. F. ; GONÇALVES, T. M. .
Incorporation of niobium in coatings produced by plasma electrolytic oxidation of titanium. 2016. XV Brazil MRS Meeting.