

**UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA  
“JÚLIO DE MESQUITA FILHO”  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E TECNOLOGIA  
DE MATERIAIS**

Lívia Sottovia

**REVESTIMENTOS DE DIÓXIDO DE TITÂNIO EM LIGAS DE  
ALUMÍNIO PRODUZIDOS ATRAVÉS DA OXIDAÇÃO  
ELETROLÍTICA ASSISTIDA POR PLASMA PARA DEGRADAÇÃO  
FOTOCATALÍTICA DE COMPOSTOS ORGÂNICOS**

**Sorocaba  
2019**

Lívia Sottovia

REVESTIMENTOS DE DIÓXIDO DE TITÂNIO EM LIGAS DE ALUMÍNIO  
PRODUZIDOS ATRAVÉS DA OXIDAÇÃO ELETROLÍTICA ASSISTIDA  
POR PLASMA PARA DEGRADAÇÃO FOTOCATALÍTICA DE  
COMPOSTOS ORGÂNICOS

Tese apresentada como requisito para a obtenção do  
título de Doutor à Universidade Estadual Paulista “Júlio  
de Mesquita Filho” - Programa de Pós-Graduação em  
Ciência e Tecnologia de Materiais, área de concentração  
Ciência de Materiais, sob a orientação do Prof. Dr.  
Nilson Cristino da Cruz.

Sorocaba  
2019

Sottovia, Lívia.

Revestimentos de dióxido de titânio em ligas de alumínio produzidos através da oxidação eletrolítica assistida por plasma para degradação fotocatalítica de compostos orgânicos / Lívia Sottovia, 2019  
193 f. : il.

Orientador: Nilson Cristino da Cruz

Tese (Doutorado)-Universidade Estadual Paulista. Faculdade de Ciências, Bauru, 2019

1. Oxidação Eletrolítica Assistida por Plasma (PEO). 2. Fotocatálise heterogênea. 3. Cloridrato de metformina. 4. Oxidação por micro-arcos. 5. Alumínio galvanizado. I. Universidade Estadual Paulista. Faculdade de Ciências. II. Título.

**ATA DA DEFESA PÚBLICA DA TESE DE DOUTORADO DE LÍVIA SOTTOVIA, DISCENTE DO PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E TECNOLOGIA DE MATERIAIS, DA FACULDADE DE CIÊNCIAS - CÂMPUS DE BAURU.**

Aos 23 dias do mês de agosto do ano de 2019, às 13:00 horas, no(a) Unesp de Sorocaba, reuniu-se a Comissão Examinadora da Defesa Pública, composta pelos seguintes membros: Prof. Dr. NILSON CRISTINO DA CRUZ - Orientador(a) do(a) Curso de Engenharia de Controle e Automação / Instituto de Ciência e Tecnologia/ UNESP/ Sorocaba, Prof<sup>a</sup>. Dra. MARIA CRISTINA CANELA GAZOTTI do(a) Química / Universidade Estadual do Norte Fluminense Darcy Ribeiro, Prof. Dr. WALTER RUGGERI WALDMAN do(a) Campus de Sorocaba / UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS, Prof. Dr. DIEGO RAFAEL NESPEQUE CORRÊA do(a) Instituto Federal de São Paulo - Campus de Sorocaba, Prof<sup>a</sup>. Dr<sup>a</sup>. MARYSTELA FERREIRA do(a) Campus Sorocaba / Universidade Federal de São Carlos (UFSCar), sob a presidência do primeiro, a fim de proceder a arguição pública da TESE DE DOUTORADO de LÍVIA SOTTOVIA, intitulada **Revestimentos de dióxido de titânio em ligas de alumínio produzidos através da oxidação eletrolítica assistida por plasma para degradação fotocatalítica de compostos orgânicos**. Após a exposição, a discente foi arguida oralmente pelos membros da Comissão Examinadora, tendo recebido o conceito final: APROVADA. 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<sup>a</sup>. Dra. MARIA CRISTINA CANELA GAZOTTI

Prof. Dr. WALTER RUGGERI WALDMAN

Prof. Dr. DIEGO RAFAEL NESPEQUE CORRÊA

Prof<sup>a</sup>. Dr<sup>a</sup>. MARYSTELA FERREIRA

Aos meus pais, Liseti Menezes Sottovia e Luiz Vanni Sottovia, que sempre me apoiaram em tudo, nas alegrias e tristezas, inclusive financeiramente, que não me deixaram desistir e, sempre me ajudaram a seguir em frente, mesmo quando era muito difícil. Amo muito vocês.

Ao meu namorado, amigo e, meu amor, Hudson Costa Batista Brisola, que me ajudou e consolou nas decepções, deu conselhos e sempre me apoiou.

Este trabalho é dedicado a vocês, as pessoas mais especiais da minha vida.

*“Quando o bom desta vida nos é dado,  
Chamamos o melhor falaz engano.  
Os altos sentimentos que nos deram  
Vida, se gelam no lidar terreno.  
Essa imaginação que outrora ousara  
Com atrevido voo até os céus subir-se,  
Com pouco espaço se contenta agora,  
Pois que do tempo na voragem funda  
Uma após outra es’rança naufragaram.”*

*(Fausto - Johann Wolfgang von Goethe)*

## AGRADECIMENTOS

*Ao professor Nilson Cristino da Cruz pelo aceite de orientação, pelos ensinamentos e pela sabedoria. Também agradeço pela paciência e por ter me ajudado a olhar as coisas de forma diferente.*

*Ao meu pai, Luiz Vanni Sottovia, que me ajudou imensamente na confecção do reator de fotocátalise, no sistema de refrigeração e na preparação de amostras.*

*Ao professor Francisco Strixino por permitir o uso do equipamento de Difratometria de raios-X e do Espectrofotometro de UV-Vis.*

*À professora Elidiane Cipriano Rangel pela autorização do uso do equipamento de Microscopia eletrônica e pela amizade.*

*À professora Ana Maria Ferrari Lima pelo acolhimento e ensinamentos a respeito de fotocátalise.*

*Ao professor Bruno Gianelli pelas análises de perfilometria óptica e também pela paciência e amizade.*

*À professora Marystela Ferreira e Ângela Maria Adriano pelas análises de eletroquímica e pela recepção na UFSCar.*

*Ao professor Leonardo Fernandes Fraceto por nos ceder atrazina e pelo uso do HPLC.*

*À professora Maria Lúcia Pereira Antunes pela longa amizade e por me ceder um espaço no NATEL para o equipamento de fotocátalise.*

*À Thais Matiello pelo uso do equipamento de corrente parasita e do Match!.*

*Ao professor Diego Nespeque pela ajuda nas análises de DRX e Rietveld e também pela correção dos textos.*

*Ao Sandro, Luan e Gustavo por toda a ajuda técnica no laboratório.*

*À Jessica Gonçalves, Jamille Altherman, Larissa Solano e Lucas Araújo pelas análises de Microscopia eletrônica de varredura.*

*À Maria e Janaína pela ajuda no equipamento de raios-X da UFSCAR.*

*Ao Anderson, Jhones, Danielle, Renata e Ângela pela ajuda com o HPLC.*

*Aos grupos da disciplina de plasma pela ajuda inicial nos parâmetros.*

*Aos meus amigos e colegas de laboratório.*

*À Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior – CAPES pela bolsa de doutorado.*

*Ao Laboratório multiusuário da UFSCar - Sorocaba pela análise das amostras por Difratometria de Raios-X.*

SOTTOVIA, L. 2019. 193f. Tese (Doutor em Ciência e Tecnologia de Materiais) - UNESP, Faculdade de Ciências, Bauru, 2019.

## RESUMO

Neste trabalho, foi estudada a incorporação de dióxido de titânio comercial, na forma de pó, em ligas de alumínio, 1230 e Galvalume. As amostras foram tratadas através da técnica de oxidação eletrolítica assistida por plasma, onde a concentração do eletrólito e tensão foram variadas, no caso do Galvalume e, para o alumínio, a frequência e o tempo também foram estudados. As amostras foram analisadas através da Microscopia Eletrônica de Varredura, Espectroscopia de Energia Dispersiva, Difratometria de raios-X com refinamento de Rietveld, Espectroscopia do Infravermelho, Perfilometria de contato, Goniômetria, Perfilometria Óptica, *Bandgap* e Corrente Parasita. A atividade fotocatalítica foi verificada a partir da degradação de cloridrato de metformina, utilizando-se radiação visível e UV. A análise da degradação foi feita através de técnica de espectroscopia do UV-Visível. As amostras apresentaram uma morfologia porosa, com aglomerados de TiO<sub>2</sub>. Algumas amostras também apresentaram coalescência, característica do tratamento a plasma em alumínio. A análise de EDS mostrou Al e O para aquelas em que não houve total recobrimento; Zn, no caso do Galvalume e, Ti e O, sendo que nas inteiramente recobertas, apenas os dois últimos elementos. A difratometria de raios-X mostrou fases de alumina, zinco (para Galvalume), anatase e rutilo, sendo que algumas apresentaram apenas essas duas últimas fases, em proporção de 55% e 45%, respectivamente e aproximadamente. A rugosidade foi alta para as amostras recobertas, que também mostraram ser superhidrofílicas. A topografia das amostras foi bastante irregular, com grande diferença de alturas, bem como a espessura. O *bandgap* ficou em torno de 3,30 eV. A degradação da metformina atingiu 100%, em 75 minutos para algumas amostras, tanto sob radiação do visível como radiação UV. As melhores amostras revestidas no alumínio foram obtidas a partir da variação da frequência (900 Hz) e as melhores amostras revestidas em Galvalume foram obtidas a partir da variação de tensão (475 V).

**Palavras-chave:** Oxidação Eletrolítica Assistida por Plasma (PEO); Fotocatálise heterogênea; Cloridrato de metformina; Oxidação por micro-arcos; Alumínio galvanizado.

SOTTOVIA, L. 2019. 193f. Tese (Doutor em Ciência e Tecnologia de Materiais) - UNESP, Faculdade de Ciências, Bauru, 2019.

## **ABSTRACT**

In this work, the incorporation of commercial titanium dioxide powder into aluminum alloys 1230 and Galvalume was studied. The samples were treated by plasma electrolytic oxidation technique, where the electrolyte concentration and voltage were varied in the case of Galvalume and, for aluminum, the frequency and time were also studied. The samples were analyzed by Scanning Electron Microscopy, Dispersive Energy Spectroscopy, X-ray Diffractometry and Rietveld Refined, Infrared Spectroscopy, Contact Profilometry, Goniometer, Optical Profilometry, Bandgap and Parasite Current. The photocatalytic activity was verified from the degradation of metformin hydrochloride, using visible and UV radiation. The degradation analysis was performed by UV-Visible spectroscopy technique. The samples presented a porous morphology with TiO<sub>2</sub> clusters. Some samples also showed coalescence, characteristic of plasma treatment in aluminum. EDS analysis showed Al and O for those in which there was no total cover with TiO<sub>2</sub>; Zn, in the case of Galvalume. The entirely covered samples showed only Ti and O. X-ray diffractometry showed phases of alumina, zinc (for Galvalume), anatase and rutile, and some presented only these last two phases, in proportion of 55% and 45%, respectively and approximately. The roughness was high for the coated samples, which also proved to be superhydrophilic. The topography of the samples was quite irregular, with great difference in heights as well as thickness. The bandgap was of 3.30 eV. Metformin degradation reached 100% after 75 minutes of irradiation exposure. The best result for aluminum coated samples were obtained from the frequency variation (900 Hz) and the best result for Galvalume coated samples were obtained from the voltage variation (475 V).

**Keywords:** Plasma Electrolytic Oxidation (PEO); Heterogeneous photocatalysis; Metformin hydrochloride; Micro-arc oxidation; Galvanized aluminum.

## Índice de Figuras

|                                                                                                                                                                                                     |    |
|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| Figura 1: Processos envolvidos e correlacionados no plasma eletrolítico de deposição.....                                                                                                           | 4  |
| Figura 2: Representação esquemática das reações de eletrólise. “Cat” é a abreviação para cátions e “M” refere-se a um metal. ....                                                                   | 5  |
| Figura 3: Representação esquemática de alguns fenômenos do plasma eletrolítico. ....                                                                                                                | 6  |
| Figura 4: Modelos de descargas elétricas. ....                                                                                                                                                      | 7  |
| Figura 5: Possíveis situações de macropartículas: (a) sublimação; (b) sinterização; (c) fusão. ....                                                                                                 | 8  |
| Figura 6: Representação esquemática de pulso unipolar da oxidação eletrolítica assistida por plasma. ....                                                                                           | 9  |
| Figura 7: Faixas de concentração dos tratamentos, onde VU é a via úmida. ....                                                                                                                       | 11 |
| Figura 8: Estruturas das bandas de energia. “BC”, é a banda de condução e, “BV” é a banda de valência.....                                                                                          | 17 |
| Figura 9: Níveis de energia dos semicondutores, onde $E_c$ é energia da camada de condução; $E_v$ é a energia de valência; $E_i$ é a energia intrínseca e, $E_f$ é a energia do nível de Fermi..... | 18 |
| Figura 10: Representação esquemática das reações na superfície de um semicondutor. ....                                                                                                             | 19 |
| Figura 11: Fórmula química estrutural da cloridrato de metformina. ....                                                                                                                             | 29 |
| Figura 12: Representação do caminho do feixe até chegar à amostra. ....                                                                                                                             | 31 |
| Figura 13: Interações do feixe de elétrons ao atingir a amostra. ....                                                                                                                               | 31 |
| Figura 14: Gráfico spot size versus corrente da sonda, utilizado para referência. ....                                                                                                              | 33 |
| Figura 15: Interações de um feixe de raios-X em um material. ....                                                                                                                                   | 34 |
| Figura 16: Representação esquemática de um feixe sendo difratado por um cristal.....                                                                                                                | 35 |
| Figura 17: Representação esquemática da geração de elétrons e colisão com o alvo. ....                                                                                                              | 36 |
| Figura 18: Esquema de um interferômetro. ....                                                                                                                                                       | 38 |
| Figura 19: Representação de uma ponta varrendo uma amostra no ensaio por perfilometria. ....                                                                                                        | 42 |
| Figura 20: Esquema do perfilômetro óptico confocal. ....                                                                                                                                            | 42 |
| Figura 21: Relações da equação de Young.....                                                                                                                                                        | 43 |
| Figura 22: Esquemas de espalhamento da gota sobre uma superfície, de acordo com ângulo. ....                                                                                                        | 44 |
| Figura 23: Sistema de um espectroscópio de UV-Vis.....                                                                                                                                              | 45 |
| Figura 24: Representação esquemática do funcionamento de um equipamento de corrente parasita.....                                                                                                   | 46 |

|                                                                                                                                                                                                                                                                                  |    |
|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| Figura 25: Micrografia do pó de dióxido de titânio e porcentagem atômica obtida por EDS. ....                                                                                                                                                                                    | 47 |
| Figura 26: Difratoograma do pó de dióxido de titânio, onde (A) é referente aos picos de anatase. ....                                                                                                                                                                            | 48 |
| Figura 27: Micrografia da liga de alumínio e do Galvalume, com ampliações de 950 e 5000x e seus respectivos elementos, em porcentagem média atômica. ....                                                                                                                        | 50 |
| Figura 28: Difratoograma da (a) liga de alumínio 1230 e, (b) Galvalume.....                                                                                                                                                                                                      | 51 |
| Figura 29: (a) fonte de tensão e cuba, (b) a cuba para deposição, com o eletrodo suspenso, em detalhe.....                                                                                                                                                                       | 52 |
| Figura 30: Representação esquemática do sistema de PEO. ....                                                                                                                                                                                                                     | 52 |
| Figura 31: Tampa projetada para diminuir evaporação e escape de solução. ....                                                                                                                                                                                                    | 53 |
| Figura 32: Esquematização da sequência do estudo do tratamento das amostras. ....                                                                                                                                                                                                | 54 |
| Figura 33: Microscópio eletrônico de varredura, localizado no LaPTec.....                                                                                                                                                                                                        | 59 |
| Figura 34: Difratometro de Raios-X da UFSCAR, Sorocaba. A foto mostra o posicionamento da amostra por um suporte a vácuo. ....                                                                                                                                                   | 60 |
| Figura 35: Difratometro de raios-X da PANalytical, localizado na UNESP.....                                                                                                                                                                                                      | 60 |
| Figura 36: Espectrômetro de absorção do Infravermelho, localizado no LaPTec.....                                                                                                                                                                                                 | 61 |
| Figura 37: Perfilômetro, localizado no LaPTec.....                                                                                                                                                                                                                               | 62 |
| Figura 38: Goniômetro, do LaPTec, utilizado para análise de molhabilidade. ....                                                                                                                                                                                                  | 62 |
| Figura 39: Equipamento utilizado para a análise de perfilometria óptica, localizado no Laboratório Nacional de Nanotecnologia.....                                                                                                                                               | 63 |
| Figura 40: Equipamento de corrente parasita utilizado na leitura da espessura dos revestimentos. Propriedade de Thaís Matiello. ....                                                                                                                                             | 64 |
| Figura 41: Espectrofotômetro de UV-Vis utilizado para obter o <i>bandgap</i> das amostras....                                                                                                                                                                                    | 64 |
| Figura 42: Imagem do fotoreator confeccionado e suas especificações.....                                                                                                                                                                                                         | 65 |
| Figura 43: Refrigeração, por água, projetada para o fotoreator: (a) Suportes onde ocorrem a entrada e saída de água para diminuição da temperatura das placas de Petri; (b) sistema instalado ao lado do reator fotocatalítico.....                                              | 66 |
| Figura 45: Reator de LED confeccionado e suas especificações. ....                                                                                                                                                                                                               | 67 |
| Figura 46: Espectrofotometro da Perkin Elmer, do LaPTec. ....                                                                                                                                                                                                                    | 67 |
| Figura 47: Espectrofotômetro da Ocean Optics, com a fonte de luz e o espectrofotômetro. .                                                                                                                                                                                        | 68 |
| Figura 48: Micrografia das amostras obtidas após tratamento de concentração de 2 g/L de TiO <sub>2</sub> e (a) AC1 - 2 g/L de KOH, (b) AC2 – 2,5 g/L de KOH e (c) AC3 – 3 g/L de KOH. Os números indicam: 1 – coalescência, 2 – microporo, 3 – “panquecas” e, 4 – pontos de Ti.. | 69 |

|                                                                                                                                                                                                                                                                                                                     |    |
|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| Figura 49: Micrografia das amostras de concentração de 4 g/L de $\text{TiO}_2$ e (a) AC4 - 2 g/L de KOH, (b) AC5 - 2,5 g/L de KOH e (c) AC6 - 3 g/L de KOH. Os números indicam: 1 - coalescência, 2 - microporo, 3 - “panquecas”, 4 - pontos de Ti e 5 - micrografia em detalhe de Ti aderido ao substrato. ....    | 70 |
| Figura 50: Micrografia das amostras de concentração de 6 g/L de $\text{TiO}_2$ e (a) AC7 - 2 g/L de KOH, (b) AC8 - 2,5 g/L de KOH e (c) AC9 - 3 g/L de KOH. Os números indicam: 1 - coalescência, 2 - microporo, 3 - “panquecas”, 4 - pontos de Ti e 5 - micrografia em detalhe de Ti aderido ao substrato. ....    | 71 |
| Figura 51: Micrografia das amostras de concentração de 8 g/L de $\text{TiO}_2$ e (a) AC10 - 2 g/L de KOH, (b) AC11 - 2,5 g/L de KOH e (c) AC12 - 3 g/L de KOH. Os números indicam: 1 - coalescência, 2 - microporo, 3 - “panquecas”, 4 - pontos de Ti e 5 - micrografia em detalhe de Ti aderido ao substrato. .... | 72 |
| Figura 52: Micrografia das amostras de concentração de 10 g/L de $\text{TiO}_2$ e (a) AC13 - 2 g/L de KOH, (b) AC14 - 2,5 g/L de KOH e (c) AC15 - 3 g/L de KOH. Os números indicam: 1 - coalescência, 2 - microporo, 3 - “panquecas” e 4 - pontos de Ti. ....                                                       | 73 |
| Figura 53: Aparência dos revestimentos obtidos por PEO.....                                                                                                                                                                                                                                                         | 74 |
| Figura 54: Porcentagem atômica dos elementos encontrados por EDS. Ti - parte 2 refere-se à segunda área analisada. ....                                                                                                                                                                                             | 75 |
| Figura 55: Difractogramas dos revestimentos do estudo de concentração de solução para o alumínio. Onde Eta se refere à eta-alumina; An à Anatase; Ru à rutilo; Ga à gamma-alumina e, Al à alumínio.....                                                                                                             | 76 |
| Figura 56: Espectros de transmitância no infravermelho para os revestimentos obtidos para o estudo da concentração em Al. ....                                                                                                                                                                                      | 78 |
| Figura 57: Rugosidade dos revestimentos obtidos por PEO, no estudo da concentração... ..                                                                                                                                                                                                                            | 80 |
| Figura 58: Molhabilidade encontrada para os revestimentos obtidos por PEO, no estudo da concentração. ....                                                                                                                                                                                                          | 81 |
| Figura 59: Espessura das amostras medidas por corrente parasita. ....                                                                                                                                                                                                                                               | 82 |
| Figura 60: Micrografia das amostras de tensão, onde (a) AT1 -400 V, (b) AT2 - 425 V, (c) AC15 - 450 V, (d) AT4 - 475 V e (e) 500 V. Os números indicam: 1 - coalescência, 2 - microporo, 3 - “panquecas” e, 4 - pontos de Ti.....                                                                                   | 84 |
| Figura 61: Aparência dos revestimentos, sobre alumínio, onde ocorreu variação da tensão. ....                                                                                                                                                                                                                       | 85 |
| Figura 62: Porcentagem atômica, analisada por EDS, para os revestimentos em alumínio. ....                                                                                                                                                                                                                          | 85 |

|                                                                                                                                                                                                                              |     |
|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| Figura 63: Difractogramas dos revestimentos obtidos a partir da variação da tensão. Onde Eta se refere à eta-alumina; An à Anatase; Ru à rutilo; Ga à gamma-alumina e, Al à alumínio. ....                                   | 87  |
| Figura 64: Espectros de transmitância obtidos para as amostras de alumínio, onde a tensão foi variada. ....                                                                                                                  | 89  |
| Figura 65: Rugosidade dos revestimentos em alumínio, no estudo da tensão. ....                                                                                                                                               | 90  |
| Figura 66: Molhabilidade apresentada nos revestimentos em alumínio. ....                                                                                                                                                     | 91  |
| Figura 67: Espessura, das amostras de tensão, obtida por corrente parasita. ....                                                                                                                                             | 92  |
| Figura 68: Micrografia das amostras de frequência, sendo que a tensão foi mantida fixa em 450 V, onde (a) AF1-60: 60 Hz, (b) AF1-300: 300 Hz, (c) AF1-500: 500 Hz, (d) AF1-700: 700 Hz e (e) AF1-900 Hz. ....                | 93  |
| Figura 69: Micrografia das amostras de frequência, sendo que a tensão foi mantida fixa em 475 V, onde (a) AF2-60: 60 Hz, (b) AF2-300: 300 Hz, (c) AF2-500: 500 Hz, (d) AF2-700: 700 Hz e (e) AF2-900 Hz. 1- rachaduras. .... | 94  |
| Figura 70: Imagem das amostras onde a frequência (60, 300, 500, 700 e 900 Hz) foi variada. ....                                                                                                                              | 96  |
| Figura 71: Gráfico da porcentagem atômica, calculada por EDS, para os revestimentos em alumínio, onde a frequência foi variada, onde (a) tensão de 450 V fixa e (b) tensão de 475 V fixa. ....                               | 97  |
| Figura 72: Difractogramas das amostras onde variou-se a frequência, para a tensão de 450 V. ....                                                                                                                             | 98  |
| Figura 73: Difractograma das amostras onde a frequência foi variada, para a tensão de 475 V. ....                                                                                                                            | 99  |
| Figura 74: Fases cristalinas e suas proporções encontradas pelo programa Match!. ....                                                                                                                                        | 100 |
| Figura 75: Tamanho médio dos cristalitos calculado pelo programa Match!. ....                                                                                                                                                | 101 |
| Figura 76: Espectros de transmitância encontrados para as amostras em alumínio 1230, onde a frequência foi variada. (a) amostras com tensão de 450 V e (b) amostras de 475 V. ....                                           | 102 |
| Figura 77: Rugosidade das amostras de alumínio onde a frequência foi variada. ....                                                                                                                                           | 103 |
| Figura 78: Análises de topografia feitas por microscopia confocal para as amostras produzidas por PEO. ....                                                                                                                  | 104 |
| Figura 79: Variação das alturas topográficas das amostras produzida por PEO. ....                                                                                                                                            | 106 |
| Figura 80: Área superficial (A) e relação superfície/área (B) das amostras analisadas por perfilometria óptica. ....                                                                                                         | 107 |

|                                                                                                                                                                                                                                                                                          |     |
|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| Figura 81: Espessura por corrente parasita das amostras de frequência.....                                                                                                                                                                                                               | 108 |
| Figura 82: Densidade de corrente medida para os revestimentos em alumínio, variando-se a frequência. ....                                                                                                                                                                                | 109 |
| Figura 83: Gráficos dos bandgaps encontrados a partir de Kubelka-Munk. ....                                                                                                                                                                                                              | 110 |
| Figura 84: Fotólise da metformina. ....                                                                                                                                                                                                                                                  | 111 |
| Figura 85: Degradação de metformina a partir da fotocatalise heterogênea. ....                                                                                                                                                                                                           | 112 |
| Figura 86: Transformação da metformina em subprodutos da degradação por radiação UVC.....                                                                                                                                                                                                | 113 |
| Figura 87: Absorbância da metformina a partir da degradação por fotocatalise heterogênea. ....                                                                                                                                                                                           | 113 |
| Figura 88: Degradação do cloridrato de metformina a partir de radiação visível. ....                                                                                                                                                                                                     | 114 |
| Figura 89: Micrografia das amostras de tempo (a) AT1M – 1 minuto, (b) AT5M – 5 minutos, (c) AT10M – 10 minutos, (d) AT15M – 15 minutos e (e) AT20M – 20 minutos. Os números indicam: 1 – coalescência, 2 – microporo, 3 – “panquecas” e, 4 – pontos de Ti. ....                          | 115 |
| Figura 90: Foto das amostras produzidas por PEO onde o tempo foi variado. ....                                                                                                                                                                                                           | 117 |
| Figura 91: Composição elementar das amostras de tempo produzidas por PEO. Onde O: oxigênio, Ti: titânio e Al: alumínio. ....                                                                                                                                                             | 117 |
| Figura 92: Difractograma das amostras de tempo obtidas por PEO, onde: Al- alumínio, Ga – alumina gamma, An – anatase, Ru – rutilo.....                                                                                                                                                   | 119 |
| Figura 93: Fases cristalinas encontradas em cada amostra.....                                                                                                                                                                                                                            | 120 |
| Figura 94: Espectros de absorção no infravermelho para as amostras de tempo. ....                                                                                                                                                                                                        | 121 |
| Figura 95: Rugosidade obtida para as amostras onde o tempo de tratamento foi variado. ....                                                                                                                                                                                               | 122 |
| Figura 96: Ângulo de contato das amostras onde o tempo de tratamento foi variado. ....                                                                                                                                                                                                   | 123 |
| Figura 97: Espessura por corrente parasita das amostras de tempo. ....                                                                                                                                                                                                                   | 124 |
| Figura 98: Micrografias dos substratos de alumínio galvanizado tratados por PEO para os parâmetros de 2 g/L de TiO <sub>2</sub> e 1 g/L de KOH (GC1), 2 g/L de KOH (GC2) e 3 g/L de KOH (GC3). (1) Coalescência; (2) Poro; (3) “Estrias” preferenciais; (4) aglomerados de titânio. .... | 125 |
| Figura 99: Micrografias dos substratos de alumínio galvanizado tratados por PEO para os parâmetros de 4 g/L de TiO <sub>2</sub> e 1 g/L de KOH (GC4), 2 g/L de KOH (GC5) e 3 g/L de KOH (GC6). (1) Coalescência; (2) Poro; (3) Aglomerados de titânio. ....                              | 126 |
| Figura 100: Micrografias dos substratos de alumínio galvanizado tratados por PEO para os parâmetros de 6 g/L de TiO <sub>2</sub> e 1 g/L de KOH (GC7), 2 g/L de KOH (GC8) e 3 g/L de                                                                                                     |     |

|                                                                                                                                                                                                                                                                          |     |
|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| KOH (GC9). (1) Coalescência; (2) Poro; (3) “Estrias” preferenciais, (4) aglomerados de titânio.....                                                                                                                                                                      | 127 |
| Figura 101: Micrografias dos substratos de alumínio galvanizado tratados por PEO para os parâmetros de 8 g/L de $\text{TiO}_2$ e 1 g/L de KOH (GC10), 2 g/L de KOH (GC11) e 3 g/L de KOH (GC12). (1) Poro; (2) “Estrias” preferenciais; (3) Aglomerados de titânio.....  | 128 |
| Figura 102: Micrografias dos substratos de alumínio galvanizado tratados por PEO para os parâmetros de 10 g/L de $\text{TiO}_2$ e 1 g/L de KOH (GC13), 2 g/L de KOH (GC14) e 3 g/L de KOH (GC15). (1) Poro; (2) “Estrias” preferenciais; (3) Aglomerados de titânio..... | 129 |
| Figura 103: Aparência dos revestimentos, sobre Galvalume, obtidos por PEO.....                                                                                                                                                                                           | 130 |
| Figura 104: Porcentagem atômica dos elementos encontrados, por EDS, para os revestimentos em alumínio galvanizado.....                                                                                                                                                   | 131 |
| Figura 105: Difrátogramas das amostras de alumínio galvanizado tratadas com dióxido de titânio. Onde An refere-se a Anatase; Eta à eta-alumina; Ru à rutilo; Zn à zinco e AZ à $\text{Al}_{0,403}\text{Zn}_{0,597}$ . Fonte: O autor (2019).....                         | 132 |
| Figura 106: Espectros da transmitância das bandas encontradas por FTIR para as amostras de Galvalume. (a) 2 g/L de $\text{TiO}_2$ ; (b) 4 g/L de $\text{TiO}_2$ ; (c) 6 g/L de $\text{TiO}_2$ ; (d) 8 g/L de $\text{TiO}_2$ ; (e) 10 g/L de $\text{TiO}_2$ .....         | 133 |
| Figura 107: Dados de rugosidade obtidos para os revestimentos em Galvalume. ....                                                                                                                                                                                         | 136 |
| Figura 108: Ângulo de contato para os revestimentos, em Galvalume, variando-se a concentração da solução eletrolítica. ....                                                                                                                                              | 137 |
| Figura 109: Espessura por corrente parasita das amostras de concentração. ....                                                                                                                                                                                           | 138 |
| Figura 110: Micrografias dos revestimentos em calha, variando-se a tensão aplicada. ....                                                                                                                                                                                 | 139 |
| Figura 111: Imagem das amostras onde a tensão foi variada. ....                                                                                                                                                                                                          | 140 |
| Figura 112: Gráfico da porcentagem atômica, calculada por EDS, para os revestimentos em calha.....                                                                                                                                                                       | 141 |
| Figura 113: Difrátograma dos revestimentos em Galvalume. Onde Eta se refere à eta-alumina; An à Anatase; Ru à rutilo; AT à $\text{Al}_2\text{TiO}_5$ , Zn à zinco e, AZ à $\text{Al}_{0,403}\text{Zn}_{0,597}$ .....                                                     | 142 |
| Figura 114: Porcentagem das fases encontradas e para as amostras de tensão e seus respectivos tamanho médio dos cristalitos. ....                                                                                                                                        | 143 |
| Figura 115: Espectros de transmitância obtidos para as amostras de Galvalume, onde a tensão foi variada.....                                                                                                                                                             | 144 |
| Figura 116: Rugosidade para as amostras tratadas de Galvalume, variando-se a tensão..                                                                                                                                                                                    | 145 |
| Figura 117: Ângulo de contato para os revestimentos em Galvalume, variando-se a tensão. ....                                                                                                                                                                             | 146 |

|                                                                                                                              |     |
|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| Figura 118: Topografia feita para as amostras onde a tensão foi variada. ....                                                | 147 |
| Figura 119: Densidade de corrente para os revestimentos em Galvalume, variando-se a<br>tensão. ....                          | 148 |
| Figura 120: Espessura por corrente parasita das amostras de tensão. ....                                                     | 149 |
| Figura 121: Gráficos das amostras obtidos a partir de Kubelka-Munk. ....                                                     | 150 |
| Figura 122: Absorbância em porcentagem a partir da degradação de metformina a partir<br>das amostras e de radiação UVC. .... | 151 |
| Figura 123: Absorbância em porcentagem a partir da degradação da metformina a partir do<br>uso da lâmpada de LED. ....       | 152 |

## Índice de Tabelas

|                                                                                                                                                                                                                                                                 |     |
|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| Tabela 1: Comparação entre as três fases cristalinas de $\text{TiO}_2$ . ....                                                                                                                                                                                   | 23  |
| Tabela 2: Elementos, porcentagem em massa, da liga de alumínio 1230. ....                                                                                                                                                                                       | 48  |
| Tabela 3: Elementos, porcentagem em massa, do alumínio Galvalume. ....                                                                                                                                                                                          | 49  |
| Tabela 4: Condições testadas para obter a melhor concentração. A designação da amostra se refere a A, alumínio e C, concentração. ....                                                                                                                          | 54  |
| Tabela 5: Condições testadas para obter a melhor concentração. A designação da amostra se refere a G, Galvalume e C, concentração. ....                                                                                                                         | 55  |
| Tabela 6: Condições testadas para obter a melhor tensão. A designação da amostra se refere a A, alumínio e T, tensão. *condição estudada no quesito concentração. ....                                                                                          | 56  |
| Tabela 7: Condições testadas para obter a melhor tensão. A designação da amostra se refere a G, Galvalume e T, tensão. *condição estudada no quesito concentração. ....                                                                                         | 57  |
| Tabela 8: Condições testadas para obter a melhor frequência. A designação da amostra se refere a A, alumínio, F, frequência, 1 a tensão de 450 V e 2 a tensão de 475 V. *condição estudada no quesito concentração; **condição estudada no quesito tensão. .... | 57  |
| Tabela 9: Condições para obtenção da melhor amostra de tempo, onde A refere-se a alumínio e T a tempo. *Amostra analisada no estudo da frequência ....                                                                                                          | 58  |
| Tabela 10: Bandas encontradas para cada amostra e suas respectivas ligações moleculares. Amostras em $\text{AC}_n$ . ....                                                                                                                                       | 79  |
| Tabela 11: Bandas encontradas por FTIR, para as amostras de tensão e respectivas ligações moleculares. ....                                                                                                                                                     | 89  |
| Tabela 12: Bandas e ligações analisadas para as amostras onde a frequência foi variada. ....                                                                                                                                                                    | 102 |
| Tabela 13: Bandas encontradas por FTIR, para as amostras de tempo e, suas respectivas ligações moleculares. ....                                                                                                                                                | 121 |
| Tabela 14: Bandas encontradas para as amostras de Galvalume, onde a concentração foi variada. As amostras estão em $\text{AC}_n$ . ....                                                                                                                         | 134 |
| Tabela 15: Bandas e ligações encontradas para as amostras onde a tensão foi variada. ...                                                                                                                                                                        | 144 |
| Tabela 16: Área superficial e relação superfície/área das amostras onde a tensão foi variada. ....                                                                                                                                                              | 147 |

## **Índice de Quadros**

|                                                                                                                                                          |     |
|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| Quadro 1: Processos oxidativos avançados classificados de acordo com o tipo de sistema.<br>Obs: Os sistemas em destaque utilizam uma fonte luminosa..... | 11  |
| Quadro 2: Alguns estudos realizados com TiO <sub>2</sub> e seus componentes de degradação.....                                                           | 26  |
| Quadro 3: Alguns estudos recentes envolvendo PEO e titânio. ....                                                                                         | 27  |
| Quadro 4: Ligações químicas dos elementos que podem ser encontrados neste trabalho e<br>seus respectivos número de onda. ....                            | 40  |
| Quadro 5: Especificações da fonte de tensão MAO-30 da Plasma Technology Ltd.....                                                                         | 52  |
| Quadro 6: Fases cristalinas encontradas para os revestimentos obtidos com o estudo de<br>concentração em alumínio. ....                                  | 77  |
| Quadro 7: Fases encontradas, pela técnica de DRX, para os revestimentos em alumínio. .                                                                   | 88  |
| Quadro 8: Fases encontradas através do SearchMatch para as amostras de alumínio<br>galvanizado revestidas. ....                                          | 133 |
| Quadro 9: Fases encontradas para cada revestimento em Galvalume.....                                                                                     | 142 |

## Sumário

|                                                                                                 |            |
|-------------------------------------------------------------------------------------------------|------------|
| <b>ÍNDICE DE FIGURAS .....</b>                                                                  | <b>III</b> |
| <b>ÍNDICE DE TABELAS.....</b>                                                                   | <b>X</b>   |
| <b>ÍNDICE DE QUADROS .....</b>                                                                  | <b>XI</b>  |
| <b>SUMÁRIO.....</b>                                                                             | <b>XII</b> |
| <b>1 INTRODUÇÃO .....</b>                                                                       | <b>1</b>   |
| <b>2 OBJETIVOS.....</b>                                                                         | <b>3</b>   |
| 2.1 OBJETIVOS ESPECÍFICOS.....                                                                  | 3          |
| <b>3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....</b>                                                             | <b>4</b>   |
| 3.1 OXIDAÇÃO ELETROLÍTICA ASSISTIDA POR PLASMA .....                                            | 4          |
| 3.2 PROCESSOS OXIDATIVOS AVANÇADOS .....                                                        | 10         |
| 3.3 INTRODUÇÃO À FOTOCATÁLISE.....                                                              | 15         |
| 3.3.1 <i>Efeito fotoelétrico .....</i>                                                          | <i>15</i>  |
| 3.3.2 <i>Semicondutores.....</i>                                                                | <i>16</i>  |
| 3.4 FOTOCATÁLISE HETEROGÊNEA .....                                                              | 18         |
| 3.4.1 <i>Fotocatálise a partir de dióxido de titânio .....</i>                                  | <i>22</i>  |
| 3.4.2 <i>Imobilização de TiO<sub>2</sub>.....</i>                                               | <i>25</i>  |
| 3.5 FÁRMACOS.....                                                                               | 28         |
| 3.6 TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO.....                                                             | 30         |
| 3.6.1 <i>Microscopia Eletrônica de Varredura e Espectrometria de Dispersão de Energia .....</i> | <i>30</i>  |
| 3.6.2 <i>Difratometria de raios-X .....</i>                                                     | <i>33</i>  |
| 3.6.3 <i>Espectroscopia do Infravermelho.....</i>                                               | <i>37</i>  |
| 3.6.4 <i>Perfilometria.....</i>                                                                 | <i>41</i>  |
| 3.6.5 <i>Ângulo de contato.....</i>                                                             | <i>43</i>  |
| 3.6.6 <i>Espectroscopia de Absorção no Ultravioleta e Visível.....</i>                          | <i>44</i>  |
| 3.6.7 <i>Corrente parasita .....</i>                                                            | <i>46</i>  |
| <b>4 MATERIAIS E MÉTODOS.....</b>                                                               | <b>47</b>  |
| 4.1 CARACTERIZAÇÃO DO REAGENTE FOTOCATALÍTICO .....                                             | 47         |
| 4.2 PREPARO E CARACTERIZAÇÃO DO SUBSTRATO DE ALUMÍNIO 1230 E GALVALUME.....                     | 48         |
| 4.3 TRATAMENTO DOS SUBSTRATOS POR OXIDAÇÃO ELETROLÍTICA ASSISTIDA POR PLASMA .....              | 51         |
| 4.3.1 <i>Especificações do equipamento de plasma eletrolítico .....</i>                         | <i>51</i>  |
| 4.3.2 <i>Metodologia para execução de experimentos.....</i>                                     | <i>53</i>  |

|          |                                                                                                                                    |            |
|----------|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|------------|
| 4.3.3    | <i>Técnicas para caracterização do substrato e dos revestimentos obtidos pela oxidação eletrolítica assistida por plasma .....</i> | <i>58</i>  |
| <b>5</b> | <b>RESULTADOS PARA O SUBSTRATO DE ALUMÍNIO .....</b>                                                                               | <b>69</b>  |
| 5.1      | ESTUDO DOS EFEITOS DA CONCENTRAÇÃO DA SOLUÇÃO ELETROLÍTICA .....                                                                   | 69         |
| 5.2      | ESTUDO DOS EFEITOS DA TENSÃO .....                                                                                                 | 83         |
| 5.3      | ESTUDO DO EFEITO DA FREQUÊNCIA .....                                                                                               | 93         |
| 5.4      | ESTUDO DOS EFEITOS DO TEMPO .....                                                                                                  | 115        |
| <b>6</b> | <b>RESULTADOS PARA O SUBSTRATO DE GALVALUME .....</b>                                                                              | <b>125</b> |
| 6.1      | ESTUDO DOS EFEITOS DA CONCENTRAÇÃO DA SOLUÇÃO ELETROLÍTICA .....                                                                   | 125        |
| 6.2      | ESTUDO DOS EFEITOS DA TENSÃO .....                                                                                                 | 139        |
| <b>7</b> | <b>CONCLUSÕES .....</b>                                                                                                            | <b>153</b> |
| <b>8</b> | <b>REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....</b>                                                                                             | <b>154</b> |
|          | <b>ANEXO.....</b>                                                                                                                  | <b>170</b> |

## 1 INTRODUÇÃO

A água é essencial à vida e às atividades humanas. Três quartos dos empregos dependem da água e sua disponibilidade. Estima-se que até 2050, o consumo de água irá aumentar em 1%, entretanto, 2/3 da água disponível está degradada no ambiente. Agravado a isso, está a mudança climática que tem tornado regiões secas ou úmidas em áreas de clima extremo (NAÇÕES UNIDAS, 2018a).

De acordo com a agenda 2030 das Nações Unidas (NAÇÕES UNIDAS, 2018b), os países assinantes devem “melhorar a qualidade da água, reduzindo a poluição...”, além de garantir o acesso de qualidade e com segurança e, ainda, assegurar a manutenção dos ecossistemas. Segundo a Organização das Nações Unidas - ONU (NAÇÕES UNIDAS, 2018c), 2,1 bilhões de pessoas no mundo não tem acesso à água potável e, 4,5 bilhões não tem saneamento seguro. Além disso, os tratamentos de água/esgoto convencionais não conseguem remover ou degradar todos os poluentes presentes, como pesticidas, hormônios, medicamentos, etc. Por exemplo, mais de 200 fármacos podem ser encontrados nos rios (BYRNE et al., 2018).

Os processos oxidativos avançados (POAs) conseguem tratar esses compostos a partir de um oxidante forte, no caso, o radical hidroxila ( $\bullet\text{OH}$ ), levando-o à mineralização, gerando apenas gás carbônico ( $\text{CO}_2$ ) e água ( $\text{H}_2\text{O}$ ). Dentre esses processos, a fotocatalise heterogênea tem se destacado pela alta eficiência na degradação de poluentes, sendo ainda de menor custo que outros sistemas, como o biológico que, ainda, tem diminuição da sua eficiência em contato com poluentes tóxicos à biota.

A fotocatalise heterogênea é baseada na absorção de luz por um semicondutor, que irá gerar um par elétron/buraco capaz de oxidar e reduzir compostos na presença de oxigênio e água. O processo de fotocatalise pode ser resumido nas seguintes etapas: adsorção dos reagentes pelo fotocatalisador; reação na superfície do catalisador, onde ocorrem a absorção de fótons, criação dos pares elétron/buraco e reações de transferência elétrica e, finalmente, dessorção do produto da reação (HERRMANN, 2010).

Dentre os semicondutores utilizados nesse processo, o dióxido de titânio ( $\text{TiO}_2$ ) tem sido estudado no tratamento de câncer, como material autolimpante (FUJISHIMA et al, 2000), na purificação de ar, água, em tintas, células solares, produção de hidrogênio, refrigeradores e remoção de  $\text{NO}_x$  (NAKATA & FUJISHIMA, 2012).

A forma imobilizada de um semicondutor é preferida à forma solta, já que não necessita a retirada posterior do material, como a resuspensão e filtração (ADESINA, 2004; BYRNE et al., 2018; SHAN et al., 2010). Além disso, a imobilização garante alta eficiência óptica, a transferência efetiva de  $O_2$  para a água, de simples construção e baixo capital (ADESINA, 2004). O suporte imobilizador também deve apresentar as características de forte aderência do catalisador, grande área de superfície e afinidade com poluentes. Vidro, carvão ativado, sílica gel e materiais poliméricos já foram utilizados como suporte (SHAN et al., 2010).

Materiais leves, como alumínio e magnésio estão sendo amplamente empregados na indústria devido a sua baixa densidade, fabricação consolidada, boa relação peso/resistência e reciclabilidade (DEHNAVI et al., 2013). Dentre os novos materiais buscados como solução para problemas da sociedade, estão aqueles com redução de custo (SWART, 2008).

Dentre as técnicas de imobilização estão o método sol-gel, deposição a vapor químico, por eletroforese, *dip-coating* e oxidação eletrolítica assistida por plasma. Esta última apresenta vantagens sobre as demais pois apresenta menor custo em relação aos sistemas à vácuo, é capaz de gerar revestimentos com boa aderência e rígidos (YEROKHIN et al., 2005). Esta técnica é capaz de tratar metais válvula, ou seja, materiais que permitem a passagem de corrente elétrica. É baseada na eletrólise convencional, onde dois eletrodos estão submersos em um eletrólito e sujeitos a uma diferença de potencial. Entretanto, neste processo, a diferença de potencial (ddp) é muito maior, que favorece a ruptura dielétrica do filme passivo, formado na eletrólise convencional, provocando descargas elétricas na superfície. Estas descargas elétricas possuem alta temperatura, capazes de derreter o material suporte e agregar as partículas do eletrólito.

O presente estudo tem como objetivo imobilizar pó de dióxido de titânio comercial em materiais baratos como alumínio 1230 e alumínio galvanizado, através da técnica de oxidação eletrolítica assistida por plasma, buscando o melhor revestimento aderido ao suporte e também aquele que apresenta a melhor eficiência fotocatalítica na degradação de compostos recalcitrantes. Apresentando assim uma forma mais econômica e mais sustentável para a obtenção de superfícies fotocatalíticas.

## 2 OBJETIVOS

Este trabalho tem por objetivo desenvolver um revestimento de dióxido de titânio em liga de alumínio 1230 e alumínio galvanizado (Galvalume), através da técnica de oxidação eletrolítica assistida por plasma. Estudar e caracterizar física e quimicamente esses revestimentos, e verificar sua eficiência na degradação de um composto recalcitrante, o cloridrato de metformina.

### 2.1 Objetivos específicos

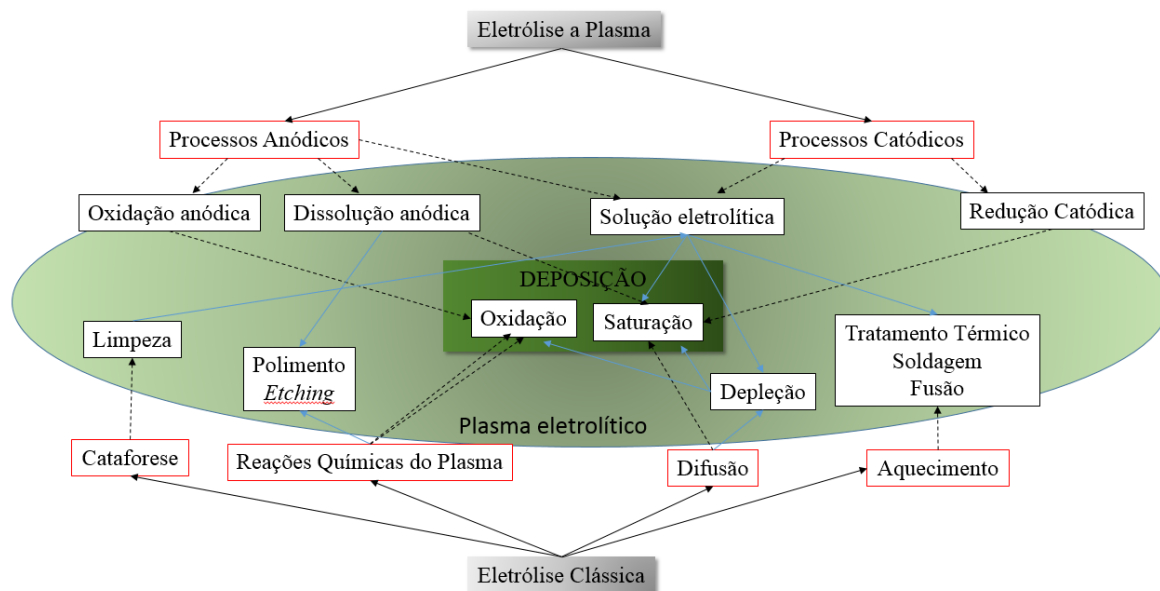
- Variar e analisar os efeitos dos parâmetros de concentração da solução eletrolítica e tensão aplicada nos substratos de Galvalume e também de frequência e tempo nos substratos de alumínio.
- Caracterizar os revestimentos quanto a sua composição química através das técnicas de Espectroscopia de Energia Dispersiva e Difractometria de Raios-X;
- Estudar as frações das fases cristalinas a partir do refinamento de Rietveld;
- Estudar as ligações químicas a partir da técnica de Espectroscopia de absorção do Infravermelho;
- Estudar a morfologia das amostras através da técnica de Microscopia eletrônica de varredura;
- Estudar a rugosidade dos revestimentos através da técnica de perfilometria de contato;
- Estudar a molhabilidade através da técnica de Goniometria;
- Estudar a área superficial e a topografia através da técnica de Perfilometria Óptica;
- Estudar a espessura dos revestimentos através da técnica de Corrente Parasita;
- Estudar o *bandgap* dos revestimentos a partir da técnica de Espectroscopia de UV-Vis;
- Estudar a atividade fotocatalítica dos revestimentos a partir da degradação de cloridrato de metformina (fármaco) a partir dos fotoreatores construídos e da técnica de Espectroscopia de UV-Vis.

### 3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

#### 3.1 Oxidação eletrolítica assistida por plasma

O plasma eletrolítico (do inglês, *Plasma Electrolytic*) pode ser dividido em plasma eletrolítico de oxidação, de deposição e de saturação, dependendo do tratamento requerido para a obtenção das amostras, Figura 1. A característica comum a essas técnicas é a aplicação de uma diferença de potencial entre um eletrodo e um contra-eletrodo, gerando descargas elétricas na superfície do substrato metálico em tratamento (YEROKHIN et al. 1999).

**Figura 1:** Processos envolvidos e correlacionados no plasma eletrolítico de deposição.



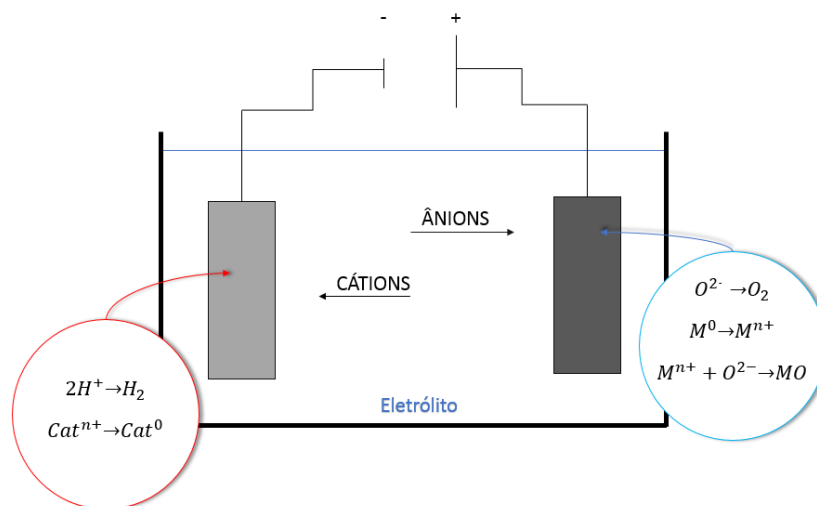
Fonte: Adaptado de Yerokhin et al. (1999).

Os processos de deposição por plasma eletrolítico são de menor custo em relação aos sistemas à vácuo, não precisam de tratamentos prévios e promovem a limpeza de substratos (YEROKHIN et al., 1999). A oxidação eletrolítica assistida por plasma (PEO – do inglês, *Plasma Electrolytic Oxidation*) consegue produzir revestimentos espessos - 1 a 100  $\mu\text{m}$  (PETKOVIĆ et al., 2011), de boa aderência, rígidos (YEROKHIN et al., 2005), de grande dureza e resistência mecânica, à corrosão e térmica (ERFANIFAR et al., 2017). Segundo Yerokhin et al. (2005), as desvantagens desse processo são taxa de crescimento, do revestimento, lenta e baixa eficiência energética, já que o consumo de energia seria de 3 a

26,7 kWhm<sup>-2</sup>m<sup>-1</sup> (MATYKINA et al., 2017) e grandes poros (dependendo da finalidade do tratamento, pode ser uma vantagem). O PEO pode tratar substratos metálicos, de titânio, alumínio, magnésio, nióbio, ligas, (GU et al., 2007), tântalo (PETKOVIĆ et al., 2011) e aço (MALINOVSKI et al., 2016; YANG et al., 2017).

Em uma eletrólise convencional, as interfaces são duas: metal-eletrólito e óxido-eletrólito, sendo que as reações químicas ocorrem nessas faces. A oxidação do metal ocorre no anodo (polo positivo), com liberação de oxigênio, e a redução no catodo (polo negativo), com liberação de hidrogênio, como mostra a Figura 2 (YEROKHIN et al., 1999).

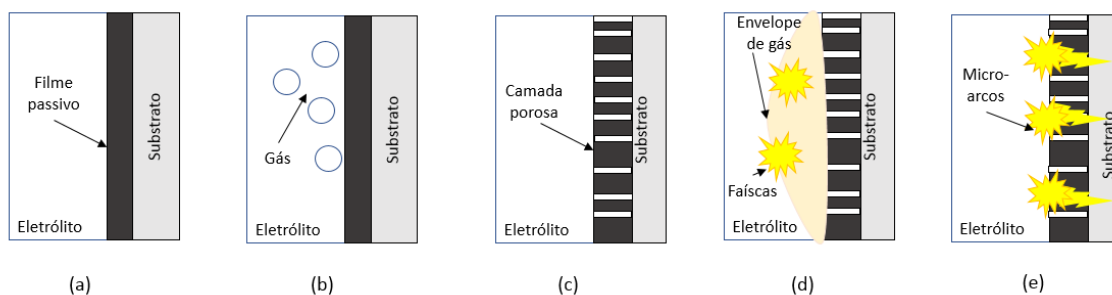
**Figura 2:** Representação esquemática das reações de eletrólise. “Cat” é a abreviação para cátions e “M” refere-se a um metal.



Fonte: Adaptado de Yerokhin et al. (1999).

O tratamento por plasma eletrolítico envolve maior quantidade de fenômenos, que podem ser visualizados na Figura 3. Neste tipo de eletrólise, pode-se considerar quatro fases: metal, dielétrico, gás e eletrólito (YEROKHIN et al., 1999), e basicamente quatro etapas: anodização convencional; pequenos arcos ao longo da superfície da amostra; arcos mais pronunciados e; arcos intensos e de maior tempo (YEROKHIN et al., 2005), descritas a seguir.

**Figura 3:** Representação esquemática de alguns fenômenos do plasma eletrolítico.



Fonte: Adaptado de Yerokhin et al. (1999).

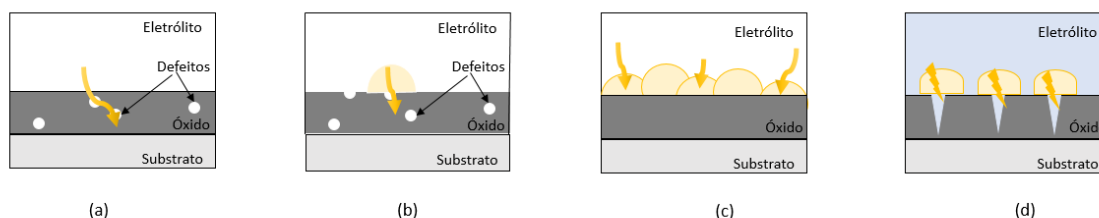
No início do processo, ocorre a eletrólise convencional, levando à formação de um filme passivo fino e de baixa resistência, Figura 3(a), e o aparecimento de gás ao redor dos eletrodos, com o aumento da diferença de potencial, Figura 3(b). Com o sequente crescimento da tensão, esse filme formado é dissolvido, ao se atingir o potencial de corrosão, dando lugar à formação de um filme óxido e poroso, Figura 3(c). Aumentando-se ainda a tensão, ocorre um envelope ao redor do substrato, em conjunto com a quebra dielétrica do filme que o rompe, pelo impacto dos elétrons, surgindo faíscas, Figura 3(d). A camada óxida e o campo elétrico não homogêneo, gerado no eletrodo, favorecem essas descargas, que acabam por recobrir toda a superfície da amostra de trabalho, sendo que o crescimento do filme ocorre pelos interstícios e fronteiras de grãos (YEROKHIN et al., 1999, 2005; ERFANIFAR et al., 2017).

Os processos químicos no plasma se dão por ionização por impacto ou térmica, aumentando a temperatura da solução, sendo mantida por esses processos térmicos. Já difusão se dá pela diferença de composição entre o eletrodo de trabalho e a solução eletrolítica, podendo incorporar as partículas na superfície e expelir material do eletrodo. A concentração dos íons no envelope de vapor é o fator limitante da incorporação (YEROKHIN et al., 1999). Um plasma altamente ionizado pode ser criado a partir de pulsos produzidos em um certo tempo (ANDERS, 2004 apud YEROKHIN et al., 2005).

Com o espessamento do filme, ocorre o acúmulo de cargas (micro-arcos - Figura 3(e)), que acabam por fundir o filme e incluir elementos do eletrólito também (YEROKHIN et al., 1999). Esse processo ocorre em segundos no modo potenciostático. Esses micro-arcos podem penetrar no substrato, provocando quebras no filme (YEROKHIN et al., 1999). Quando uma partícula é incorporada ao substrato, esta aumenta o *bandgap* do óxido, sendo necessária maior energia para que ocorra a ruptura dielétrica, fazendo com que o filme cresça menos e de forma mais lenta (ERFANIFAR et al., 2017).

As descargas elétricas, no anodo, foram descritas por três modelos. O primeiro modelo é descrito como a quebra dielétrica do filme em um campo elétrico intenso, onde uma avalanche de elétrons avança pelos defeitos do filme, entretanto, para que isso ocorra, a espessura do filme deve crescer concomitantemente com a tensão, a fim de manter esse campo, como mostra a Figura 4(a) (YEROKHIN et al., 2005). Segundo Hussein et al. 2010, essa avalanche viria do substrato em direção ao eletrólito. No segundo modelo, essas descargas seriam uma consequência da quebra dielétrica do revestimento, a partir dos gases gerados nos microporos, próximos à superfície - Figura 4(b) (YEROKHIN et al., 2005; HUSSEIN et al., 2010). Em um terceiro modelo, as descargas seriam originadas na interface do eletrólito e na camada de gás que envolve o substrato (Figura 4(c)). O terceiro modelo foi descrito por Hussein et al. (2010), a descarga viria por poros mais profundos, em crateras, que seriam preenchidas por eletrólito durante a ausência do pulso, Figura 4(d). Nos dois últimos casos, ocorre a ignição de elétrons livres do eletrólito para a fase gasosa, sendo que essa fase plasmática ocorre pela ionização dos compostos. Esses elétrons livres aquecem o eletrodo de trabalho, derretendo-o (YEROKHIN et al., 2005). Essas descargas são capazes ainda de ejetar alumínio na superfície, e essa força de ejeção pode acabar retirando material do entorno (DEHNAVI et al., 2013).

**Figura 4:** Modelos de descargas elétricas.



Fonte: Adaptado de Yerokhin et al. (2005).

Em fontes pulsadas, os micro-arcos são mais energéticos. Em equipamentos que fornecem corrente contínua pulsada ou alternada assimétrica, com frequências de até 100 Hz, não ocorrem grandes arcos, mas a manutenção da temperatura é mais difícil (YEROKHIN et al., 2005).

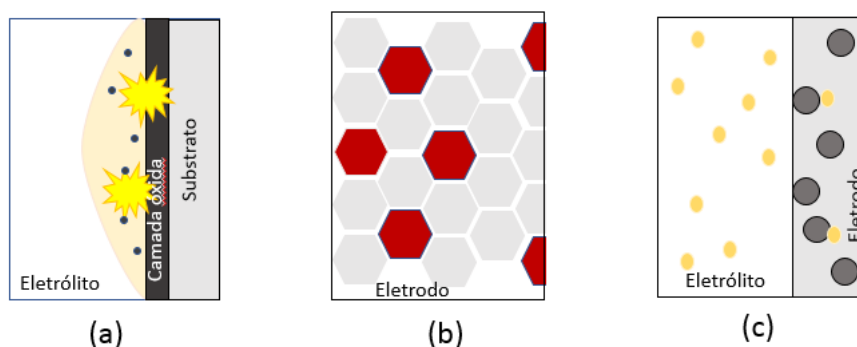
Em um processo de corrente constante, galvanostático, a tensão aumenta rapidamente até a abertura dos arcos, e depois, mais lentamente (YEROKHIN et al., 1999). Com a densidade de corrente controlada, uma tensão maior que a de ruptura dielétrica, faz com que os micro-arcos fiquem visíveis (ERFANIFAR et al., 2017). Em um processo potencioestático,

a corrente aumenta rapidamente e depois diminui com o crescimento do revestimento, o que o torna mais isolante.

A temperatura dos micro-arcos pode variar de 800 a 20000 K, devido aos canais de descargas, porém estes são envoltos por uma área mais fria. Esses canais normalmente têm de 1 a 10  $\mu\text{m}$ , e sua influência varia de 5 a 50  $\mu\text{m}$ . As reações termoquímicas do plasma resultantes são capazes de formar estruturas metálicas, fases vítreas, compostos complexos e soluções sólidas instáveis (YEROKHIN et al., 1999).

A deposição de partículas em suspensão (1 a 20  $\mu\text{m}$ ) e em forma coloidal (10 a 100  $\mu\text{m}$ ) depende do tamanho e da densidade de energia, podendo ocorrer três situações: (a) Sublimação da partícula ao redor da descarga; (b) Sinterização da partícula no eletrodo e; (c) Fusão da partícula com o filme (YEROKHIN et al., 1999), como mostra a Figura 5.

**Figura 5:** Possíveis situações de macropartículas: (a) sublimação; (b) sinterização; (c) fusão.



Fonte: O autor (2019).

Outra forma de deposição de partículas carregadas, seria pelo efeito de cataforese, onde essas partículas caminham para a parte anódica, podendo então ser sinterizadas, com aumento da temperatura do eletrólito e da pressão (ERFANIFAR et al., 2017).

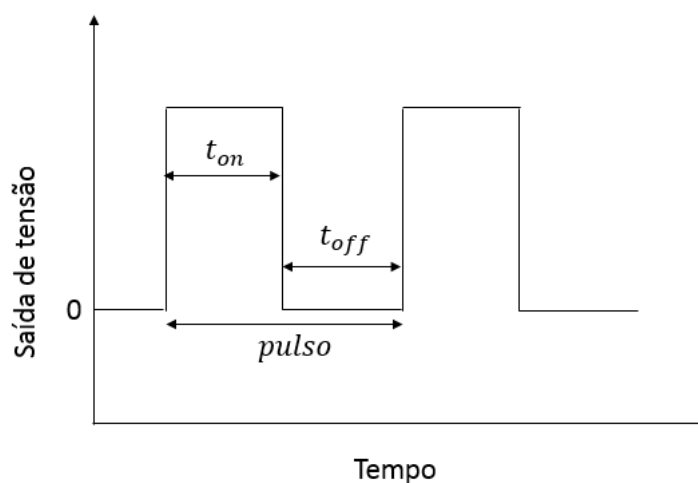
Os eletrólitos utilizados no PEO são normalmente alcalinos, pois estes podem passivar o alumínio. O tratamento de superfície com suspensão é dificultado pela diminuição da dissolução do alumínio, mudanças na cinética de reação dos elementos (SNIZHKO et al., 2004).

O revestimento resultante do tratamento a plasma depende da composição do substrato, do eletrólito, da corrente aplicada (AC, DC e DC pulsado), tempo de tratamento, ciclo de trabalho, frequência, densidade de corrente e polaridade dos eletrodos (SNIZHKO et al., 2004; DEHNAVI et al., 2014).

O ciclo de trabalho é definido pela Equação (E1), onde  $Dt$  é o ciclo de trabalho,  $t_{on}$  é o tempo em que ocorre envio do pulso e  $t_{off}$  é tempo desligado (DEHNAVI et al., 2014). E o formato da onda pode ser exemplificado pela Figura 6.

$$Dt = \left( \frac{t_{on}}{t_{on} + t_{off}} \right) \times 100 \quad (E1)$$

**Figura 6:** Representação esquemática de pulso unipolar da oxidação eletrolítica assistida por plasma.



Fonte: Adaptado de Dehnavi et al., (2014).

Menores ciclos de trabalho apresentam micro-arcos de maior energia, porém não em toda a superfície de tratamento (DEHNAVI et al., 2014). Como ciclos de trabalho maiores aumentam o campo elétrico e o número de micro-arcos, a probabilidade de incorporação de ânions aumenta (DEHNAVI et al., 2013).

A corrente é um dos parâmetros mais importantes de controle na oxidação eletrolítica assistida por plasma, sendo que as condições da densidade de corrente estão entre 0,01 a 0,3 A/cm<sup>2</sup>, intervalo este em que ocorre o crescimento do revestimento. Ao contrário do PEO, o plasma eletrolítico de saturação tem como principal parâmetro de monitoramento a tensão, que aumenta rapidamente e então é mantida para controle da temperatura. A densidade de corrente fica entre 0,5 a 1 A/ cm<sup>2</sup> (YEROKHIN et al., 1999).

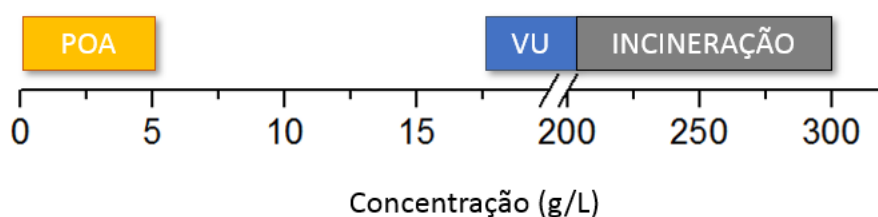
### 3.2 Processos Oxidativos Avançados

Os processos oxidativos avançados (POA) foram desenvolvidos para tratamento de água para consumo, em 1980, entretanto passaram a ser utilizados em tratamento de efluentes pelo seu potencial em remover materiais refratários e aumentar a eficiência em tratamentos biológicos (DENG & ZHAO, 2015). Os processos biológicos são amplamente utilizados devido ao baixo custo e por tratar de grandes quantidades de efluente, porém apresentam algumas limitações quando o efluente tem alta toxicidade. O método de precipitação não consegue degradar os poluentes, apenas mudá-los de fase. A incineração pode gerar compostos ainda mais tóxicos (FIOREZE et al., 2014).

Os processos oxidativos avançados têm sido empregados como tratamento terciário de efluentes, onde ocorre a retirada de materiais específicos que não foram removidos durante o tratamento preliminar (gradeamento), primário (sólidos em suspensão e descimentáveis) ou secundário (matéria orgânica, principalmente solúvel), devido a sua versatilidade e por conseguir degradar compostos recalcitrantes. Esses processos envolvem a utilização de um oxidante forte, principalmente o radical hidroxila ( $\cdot\text{OH}$ ), podendo oxidar e mineralizar uma grande variedade de compostos orgânicos em  $\text{CO}_2$  e íons inorgânicos (JIMÉNEZ-TOTOTZINTLE et al., 2015). Entretanto, esse radical não reage com compostos clorados, como tetracloreto de carbono, clorofórmio, tetracloroetano e tricloroetano (Y. DENG & ZHAO 2015). As vantagens desse processo, além da mineralização completa do poluente, são a de tratar compostos refratários e tóxicos, utilizados em temperatura e pressão ambientes e não gerar resíduos, apenas em alguns casos ocorre precipitação (FIOREZE et al., 2014; ARAÚJO et al., 2016). Como desvantagem há o custo energético das fontes de radiação UV (ARAÚJO et al., 2016).

A eficiência de um POA depende das características químicas e físicas dos compostos a serem degradados, bem como da produção de radicais, já que quanto maior sua geração, melhor será a eficiência (NADDEO et al., 2013). Outra limitação dos POA seria a concentração dos compostos de oxidação, que seria inviável para concentrações acima de 5 g/L, nesse caso, a via úmida seria mais indicado (ANDREOZZI, 1999). A Figura 7 mostra as melhores aplicações de acordo com a concentração dos poluentes.

**Figura 7:** Faixas de concentração dos tratamentos, onde VU é a via úmida.



Fonte: Adaptado de Andreozzi (1999).

O potencial de uma reação pode ser entendido como a tendência de um material ser reduzido ou oxidado. Assim, quanto maior seu potencial (positivo), mais a espécie será um forte oxidante e, quanto menor (negativo) a espécie será pior oxidante e melhor redutor. Lembrando que agente oxidante é aquele que ganha elétrons, reduzindo-se e agente redutor é aquele que perde elétrons e, portanto, é oxidado. Em pH zero, o radical hidroxila apresenta um potencial de oxidação de 2,8 V e de 1,95 V em pH igual a 14. A hidroxila age por adição na dupla ligação dos compostos orgânicos ou por substituição ao hidrogênio em moléculas alifáticas, por transferência de elétrons e por combinação do radical (FIOREZE et al., 2014; DENG & ZHAO, 2015). A combinação do radical hidroxila com compostos orgânicos, leva à formação de  $R^\cdot$  ou  $R^\cdot\text{-OH}$  e, quando na presença de  $O_2$ , ocorre a formação de  $ROO^\cdot$ , sendo que esses radicais irão reagir com  $H_2O_2$  e  $O_2^-$ , que se formaram no processo, chegando então à mineralização (DENG & ZHAO, 2015).

O Quadro 1, abaixo, apresenta a classificação dos principais sistemas POA, que são classificados segundo o uso ou não de uma fonte de luz e quanto às fases presentes – homogêneo e heterogêneo.

**Quadro 1:** Processos oxidativos avançados classificados de acordo com o tipo de sistema. Obs: Os sistemas em destaque utilizam uma fonte luminosa.

| Sistema          | Processos       |
|------------------|-----------------|
| <b>Homogêneo</b> | $O_3/UV$        |
|                  | $H_2O_2/UV$     |
|                  | $O_3/H_2O_2/UV$ |
|                  | Fotólise        |
|                  | Foto-Fenton     |
|                  | Radical sulfato |

|                    |                                                               |
|--------------------|---------------------------------------------------------------|
| <b>Heterogêneo</b> | O <sub>3</sub> / H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>                |
|                    | Reação Fenton                                                 |
|                    | Eletroquímico                                                 |
|                    | Ultrassom                                                     |
|                    | Plasma não-térmico                                            |
|                    | Fotocatálise Heterogênea<br>(catalisador/ O <sub>2</sub> /UV) |
|                    | O <sub>3</sub> /Catalisador                                   |

Fonte: Adaptado de FIOREZE et al. (2014) e DENG & ZHAO (2015)

Abaixo, são descritos alguns desses processos, sendo a fotocatalise heterogênea discutida em um item específico (Seção 3.4).

- **Ozonização (O<sub>3</sub>)**

O ozônio é um forte oxidante que realiza reações eletivas, com íons e compostos dissociados, sendo a reação mostrada pela reação R1. A eficiência desse processo está entre 18 e 78% sob radiação UV (DENG & ZHAO, 2015).



A formação dos radicais hidroxila depende dos radicais  $HO_2^-$ , que, por sua vez, são produzidos através do peróxido de hidrogênio, segundo as reações R2 e R3 (DENG & ZHAO, 2015).



Sob radiação UV, ocorre a formação de peróxido de hidrogênio (R4), que será degradado em radicais hidroxila (ARAÚJO et al., 2016). O<sub>3</sub> absorve radiação na faixa de 200 a 3600 nm, sendo utilizado na degradação de compostos tóxicos como pesticidas (OTURAN & AARON, 2014).



- **Fotólise**

Sob influência de radiação UV, pode-se ocorrer a degradação de compostos (AB), de acordo com a reação R5, (CHIPPERFIELD & ARNOLD, 2015).

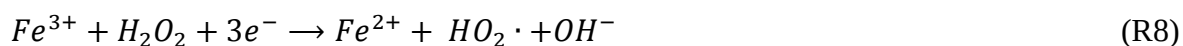
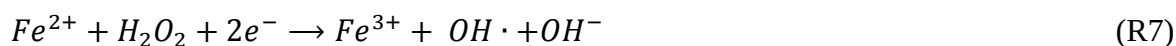


Também pode ocorrer a fotólise a partir de  $H_2O_2$ , que absorve na faixa de UV (de 200 a 300 nm), segundo a reação (R6) (OTURAN & AARON, 2014; ARAÚJO et al., 2016):



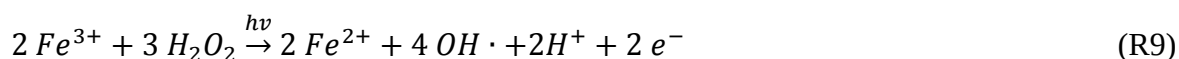
- **Reação Fenton**

Esse processo envolve o catalisador  $Fe^{2+}$  e  $H_2O_2$ , em meio ácido, que gera os radicais hidroxila de acordo com as reações fornecidas de R7 a R8, sendo que a eficiência de degradação de compostos está entre 35 e 90%, dependendo do poluente (DENG & ZHAO, 2015). Tem a vantagem de ter baixo custo, mas o transporte e armazenamento de  $H_2O_2$  oferecem riscos (ARAÚJO et al., 2016).



- **Reação foto-Fenton**

A radiação UV aumenta a geração de radical hidroxila na reação Fenton, segundo a reação (R9). Aumentando a biodegradabilidade e reduzindo o carbono orgânico dissolvido (ARAÚJO et al., 2016).



- **Ultrassom**

O processo ocorre pela exposição do poluente a uma onda ultrassônica de frequência entre 16 KHz e 100 MHz, levando a uma nucleação, crescimento, colapso e liberação de bolhas, que têm alta temperatura (4200 K - 5000 K) e pressão (200 a 500 atm), quebrando as ligações das moléculas de água, como na reação R10, que acontece em condições extremas (R8) (WANG & XU, 2012; DENG & ZHAO, 2015).

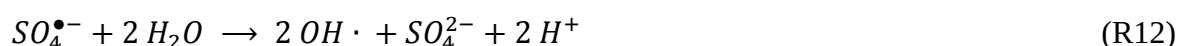


- **Radical sulfato**

O radical  $(S_2O_8)^{2-}$  tem um potencial de oxidação de 2,01 V que, quando ativado pela radiação UV e pela temperatura, ocorre a formação do radical  $(SO_4)^\cdot$ , como mostra a reação (R11), que tem potencial de oxidação de 2,6 V (DENG & ZHAO, 2015).



Em meio aquoso, o radical sulfato reage com a água formando o radical hidroxila, segundo a reação (R12) (DENG & ZHAO, 2015).



- **POA eletroquímico**

No processo eletroquímico, ocorre a degradação por transferência de elétrons, essa podendo ser de forma direta ou indireta. A forma direta é chamada de de oxidação anódica, onde há a degradação na superfície do eletrodo pela formação de radical  $OH^\cdot$  (ARAÚJO et al., 2016). As reações desse processo são descritas em R13 e R14, onde M é o material do ânodo, R é a matéria orgânica e X, a matéria inorgânica (OTURAN & AARON, 2014).





A forma indireta é chamada de processo eletro-Fenton, onde o radical migra para a solução, não permanecendo na superfície do eletrodo, como a forma anterior (ARAÚJO et al., 2016). Neste processo, não há necessidade de adição de  $H_2O_2$ , já que é gerado nos eletrodos, a reação é explicitada em R15 (OTURAN & AARON, 2014; RIBEIRO et al., 2015):



- **Plasma não-térmico**

Do inglês, *Non-thermal plasma* (NTP), este método consiste em aplicar uma alta tensão nos eletrodos, formando uma corona, onde o efluente deverá ficar. Esse tratamento produz três espécies para a degradação: radicais hidroxila, elétrons e átomos de hidrogênio (RIBEIRO et al., 2015).

### 3.3 Introdução à fotocatalise

Antes de apresentar a teoria sobre fotocatalise heterogênea, serão apresentados alguns conceitos sobre efeito fotoelétrico e semicondutores.

#### 3.3.1 Efeito fotoelétrico

Einstein postulou a ideia de que a luz se propaga através de pacotes (*quanta*) de energia, denominados de fótons. A energia de cada fóton seria dada pela equação (E2), sendo  $h$  a constante de Planck e  $\nu$  a frequência (SWART, 2008).

$$E = h\nu \quad (E2)$$

Assim, a luz se comportaria de forma dual, ora como onda eletromagnética e ora como matéria. Quando um fóton atinge um elétron, podem acontecer três fenômenos; no

primeiro caso a energia não seria suficiente para excitar o elétron, permanecendo na camada; no segundo caso, a energia seria suficiente para a excitação e portanto, ocorreria ejeção do elétron e; no terceiro caso, a energia é maior que a necessária para ejeção, ocorrendo, a ejeção do elétron com velocidade, ou, ainda, através de energia cinética. De acordo com Einstein, a energia absorvida poderia arrancar o elétron de sua órbita, executando trabalho ( $\Phi_0$ ), e acelerá-lo, de acordo com a equação (E3), onde  $E_c$  é a energia cinética (SWART, 2008).

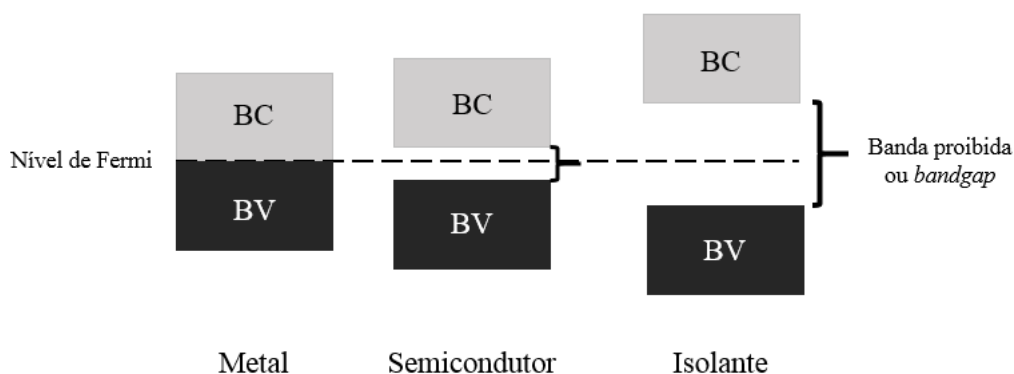
$$h\nu = \Phi_0 + E_c \quad (\text{E3})$$

### 3.3.2 Semicondutores

Os materiais sólidos podem ser classificados de acordo com sua capacidade de conduzir elétrons, existindo três grupos: condutores, semicondutores e isolantes. Os condutores são aqueles que oferecem menor resistência à passagem de elétrons, são, portanto, bons condutores de eletricidade, sendo sua condutividade da ordem de  $10^7(\Omega\text{-m})^{-1}$ , essa propriedade pode ser verificada nos metais. Os materiais semicondutores tem propriedades intermediárias, de ordem entre  $10^{-6}$  e  $10^4(\Omega\text{-m})^{-1}$ , como exemplo, pode-se citar dióxido de titânio e cristais de silício. Os isolantes tem condutividade muito baixa, de ordem entre  $10^{-10}$  e  $10^{-20}(\Omega\text{-m})^{-1}$ , tal comportamento é observado em plásticos e madeiras (CALLISTER, 2008).

Essa condução eletrônica depende do número de elétrons disponíveis na camada eletrônica mais externa. Os elétrons são distribuídos em camadas, ou, bandas de energia, sendo que quanto maior a proximidade de uma banda com o núcleo atômico, maior será a energia associada a esse elétron. Assim, nem todos os elétrons podem ser excitados na presença de um campo elétrico, apenas aqueles que possuem uma energia maior que a energia de Fermi (CALLISTER, 2008). O nível de energia de Fermi representa a camada mais energética ocupada por um elétron, medido a zero Kelvin. Este nível está abaixo da camada de condução e acima da camada de valência (OHTANI, 2010). A excitação depende de que energia fornecida a esses elétrons seja correspondente à energia associada a eles (CALLISTER, 2008). O arranjo da camada mais externa irá ditar as propriedades elétricas de um material, sendo que estes arranjos podem ser de três formas (a 0 K), como mostra a Figura 8.

**Figura 8:** Estruturas das bandas de energia. “BC”, é a banda de condução e, “BV” é a banda de valência.



Fonte: Adaptado de CALLISTER (2008).

Em metais, a banda de valência e a banda de condução se sobrepõem (Figura 8). A diferença entre um isolante e os semicondutores está no espaçamento entre essas bandas. Além dos elétrons, os buracos também participam da condução eletrônica, sendo formados na excitação de um elétron, que vai para a banda de condução e deixa um espaço livre na camada de valência. Essa entidade tem energia menor que a de Fermi e é adotada como carga positiva e da mesma magnitude que o elétron (CALLISTER, 2008).

Os semicondutores podem ser divididos em intrínsecos e extrínsecos, dependendo de seu comportamento elétrico (CALLISTER, 2008). Em um semicondutor intrínseco, o par elétron/buraco é gerado em conjunto, sendo dependentes da temperatura e da energia do *bandgap*. A temperatura também leva à recombinação de pares, entretanto, quando o semicondutor permanece a uma certa temperatura, a geração e a recombinação ( $R$ ) é equilibrada, de acordo com a Equação E4 (SWART, 2008).

$$R = \alpha np \quad (\text{E4})$$

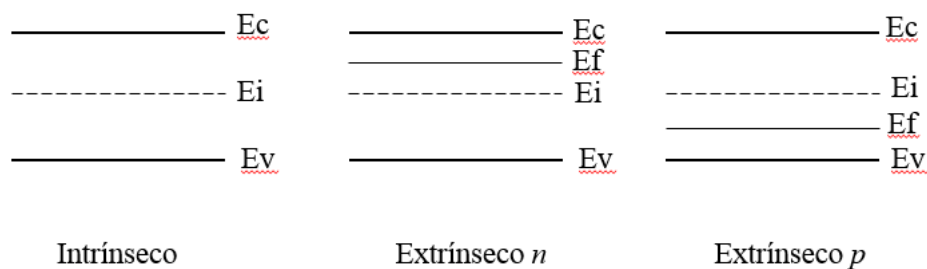
Onde  $\alpha$  é o coeficiente de temperatura,  $n$  são os portadores de carga negativa e  $p$  são os portadores de carga positiva.

Semicondutores extrínsecos são aqueles que possuem impurezas, tendo suas propriedades alteradas por elas. Normalmente, para semicondutores elementares, utiliza-se a dopagem com elementos da coluna IIIA e IVA da tabela periódica, e para semicondutores compostos utilizam-se elementos da II, IV e VIA (SWART, 2008).

Os semicondutores extrínsecos podem ser divididos em  $n$  e  $p$ . Aquele do tipo  $n$  caracteriza-se pela impureza, majoritariamente, ser doadora de elétrons para a camada de

condução, sem que ocorra a criação de um buraco na camada de valência. Já no semiconductor do tipo *p*, a impureza contém um buraco que pode ser preenchida por um elétron adjacente, resultando em outro buraco (CALLISTER, 2008; SWART, 2008). A Figura 9 ilustra o nível de energia de Fermi para cada semiconductor.

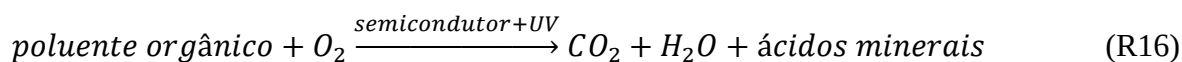
**Figura 9:** Níveis de energia dos semicondutores, onde  $E_c$  é energia da camada de condução;  $E_v$  é a energia de valência;  $E_i$  é a energia intrínseca e,  $E_f$  é a energia do nível de Fermi.



Fonte: Adaptado de Swart (2008).

### 3.4 Fotocatálise heterogênea

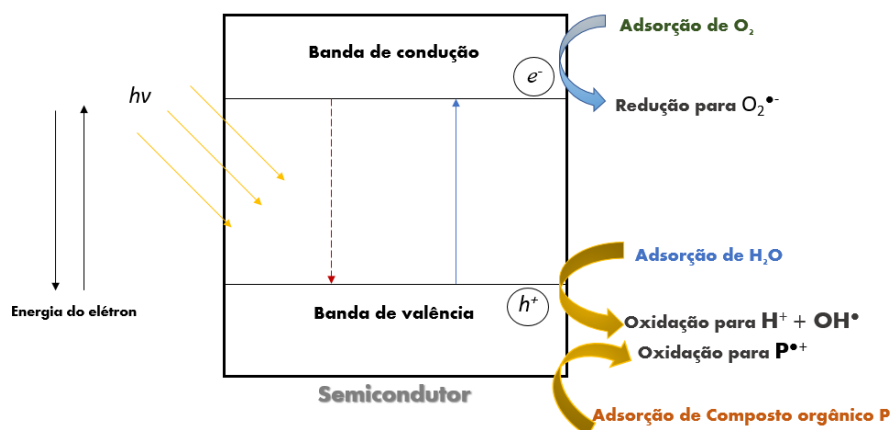
A fotocatalise heterogênea é um tipo de processo oxidativo avançado (POA) que pode ser executado tanto em meio gasoso quanto líquido. Esse processo ganhou destaque no final do século XX (HERRMANN, 2010). As vantagens desse tratamento são o baixo custo, estabilidade química, formação de radicais e a formação de buracos nos semicondutores, altamente oxidantes (FUJISHIMA et al., 2000). A eficiência da fotocatalise é afetada pela área superficial, volume dos poros e sua estrutura, bem como das fases cristalinas que compõem o semiconductor (NAKATA & FUJISHIMA, 2012). A reação fotocatalítica pode ser resumida pela reação R16, onde ocorre a mineralização de um composto orgânico, sendo que a mineralização dos compostos depende da natureza do semiconductor, intensidade de luz, concentração do fotossensibilizador, concentração do composto, temperatura e pH (MILLS et al., 1993).



Nesse processo, acontecem duas situações: a adsorção de compostos e a absorção de fótons pelos elétrons de um semiconductor, na camada de valência, com energia  $h\nu$  – maior

que o *bandgap* ( $E_G$ ). Esta energia é capaz de excitar os elétrons, fazendo com que passem para a camada de condução, provocando um buraco ( $h^+$ ) na camada de valência (HERRMANN, 2010; OHTANI, 2010). A Figura 10 ilustra o mecanismo de um semicondutor na fotocatalíse.

**Figura 10:** Representação esquemática das reações na superfície de um semicondutor.



Fonte: Adaptado de Herrmann (2010).

Como mostra a Figura 10, ao incidir uma luz sobre um semicondutor, ocorre a formação de pares  $h^+$  e  $e^-$ . Os buracos  $h^+$  reagem com água do ambiente, formando radicais hidroxila, a formação de superóxido  $O_2^-$  também pode ocorrer.

A eficiência fotônica ( $\xi$ ) pode ser definida pela equação (E5), onde  $R$  é a taxa de reação e  $I_m$  é a intensidade luminosa (MILLS & LE HUNTE, 1997):

$$\xi = \frac{R}{I_m} \quad (E5)$$

Entretanto, 13 a 76% da luz que chega ao semicondutor é espalhada ou refletida, podendo chegar a 90%, caso o semicondutor não absorva nessa faixa de comprimento de onda. A eficiência também pode ser calculada pela equação (E6), onde  $EFQ$  é a Eficiência Formal Quântica e  $I_i$  é a intensidade de luz incidente (MILLS & LE HUNTE, 1997):

$$EFQ = \frac{R}{I_i} \quad (E6)$$

Os elétrons na camada de valência, ao absorver a energia de radiação, podem emitir essa energia na forma de calor ou passar para a camada de condução. Em meio aquoso, ou na presença de  $H_2O_2$ , ocorre a formação de  $OH^\bullet$  junto ao catalisador (FIOREZE et al., 2014).

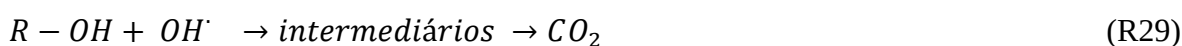
A energia necessária para fotocatalise deve ser maior que a energia do *bandgap*, dependendo, dessa forma, fortemente do comprimento da onda (HERRMANN, 2010; OHTANI, 2010). No caso do  $TiO_2$ , essa energia corresponde a 73,7 kcal/mol, possibilitando-o a formar oxidantes fortes, como o radical hidroxila  $OH^\bullet$ , a partir da adsorção da água, segundo as reações R17 e R18 (HERRMANN, 2010).



Ou ainda, quando da redução do oxigênio:

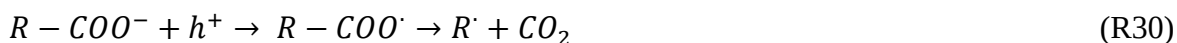


As reações que ocorrem, durante a fotocatalise, em um semicondutor (SC), são listadas abaixo, envolvendo a formação do par elétron/buraco, decomposição da água em íons, formação de radicais hidroxila e de peróxido de hidrogênio e, por fim, a degradação dos compostos orgânicos (R) presentes no meio (GAYA & ABDULLAH, 2008; HERRMANN, 2010).



Pelas reações acima, fica evidente que o oxigênio tem um papel fundamental na formação de peróxido de hidrogênio, que por sua vez, irá formar o radical hidroxila para a degradação (FIOREZE et al., 2014). Para que ocorra os mecanismos das reações, o potencial redox tem que ser suficientemente positivo para gerar radicais hidroxila, que, irão reagir com o composto orgânico. Para a geração de superóxido ( $O_2^-$ ), o potencial redox (das reações de redução e oxidação) tem que ser suficientemente negativo (MILLS et al., 1993).

Os buracos formados durante o processo também podem levar a uma fotorreação, atribuída a Kolbe, chamada de reação direta (R30). Quando ocorre a degradação pelo radical hidroxila, a reação é chamada de via indireta (HERRMANN, 2010; FIOREZE et al., 2014). O potencial de oxidação dos buracos é de 2,53 V, no caso de  $TiO_2$ , enquanto que os elétrons tem potencial de redução de  $-0,52$  V (FUJISHIMA et al., 2000).



A formação de peróxido de hidrogênio também pode acontecer pela reação abaixo (HERRMANN, 2010):



A reação de fotocatalise heterogênea é dependente da intensidade luminosa  $I^{1/2}$  e da concentração do composto orgânico  $\Gamma$ , de acordo com a equação (E7), onde  $r$  é a taxa dessa reação,  $k$  é uma constante de primeira ordem (FUJISHIMA et al., 2000).

$$r = k \Gamma I^{1/2} \quad (E7)$$

Os pares elétron/buraco podem se recombinar, conforme reação (R32) (ADESINA 2004), diminuindo a eficiência quântica. A recombinação pode ser estimada através da equação (E8) de fotoabsorção (FA) (MILLS et al., 1993; OHTANI, 2010).



$$FA = \alpha \left\{ \frac{[e_o]}{1 + k_r [e_o] t} + BL \right\} \quad (E8)$$

Onde  $\alpha$  é uma constante;  $[e_o]$  é a concentração inicial de elétrons presos às camadas;  $k_r$  é uma constante de segunda ordem,  $t$  é o tempo de bombardeamento pelos fótons e  $BL$  é a linha de base, correspondente aos elétrons ligados nas camadas mais profundas.

As reações químicas ocorrem segundo o processo de Langmuir-Hinshelwood, equação (E9), onde  $[S]_i$  é a concentração inicial do poluente,  $t$  é o tempo da incidência luminosa,  $k(S)$  é a constante proporcional à intensidade e  $K(S)$  é a constante de absorção de Langmuir (MILLS et al., 1993).

$$r_i = -\frac{d[S]_i}{dt} = \frac{k(S)K(S)[S]}{1+K(S)[S]} \quad (E9)$$

O processo também é dependente da adsorção de  $O_2$  pelo semicondutor, segundo a equação (E10) (MILLS et al., 1993), seguindo os parâmetros da equação (E9) para  $O_2$ :

$$f(O_2) = \frac{KO_2[O_2]}{1+KO_2[O_2]} \quad (E10)$$

A temperatura ideal para o processo de fotocatalise está entre 20°C e 80°C. Abaixo desse valor pode resultar na expulsão, ou não adesão do poluente na superfície do semicondutor, enquanto que acima, causaria absorção térmica (ZANGENEH et al., 2015).

### 3.4.1 *Fotocatalise a partir de dióxido de titânio*

O dióxido de titânio ( $TiO_2$ ), também conhecido como dióxido de titânio (IV) ou titânia é até hoje o semicondutor, para fotocatalise heterogênea, mais estudado (OI et al., 2016; RAJESHWAR. et al., 2008). Seu amplo estudo como fotosensibilizador começou após pinturas, com tintas que continham esse óxido, começarem a degradar (FUJISHIMA et al., 2000).

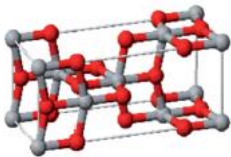
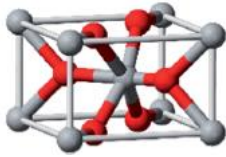
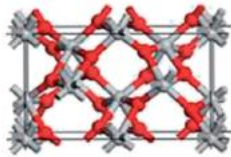
A fotocatalise por  $TiO_2$  tem a vantagem de ser reutilizável, podendo ser feita em uma faixa ampla de pH, além do  $TiO_2$  ser biocompatível, não tóxico, não afeta o meio ambiente negativamente, é estável, abundante, de baixo custo e consegue degradar vários compostos, além de ser um oxidante forte (BYRNE et al., 2018; OI et al., 2016). De acordo com as Nações Unidas, o contato dos olhos, pele e sistema digestivo, com o composto não apresenta nenhum dano significativo, entretanto, a inalação de nanopartículas pode levar a uma

inflamação dos pulmões, sendo recomendado um máximo de 15 mg, para que não ocorra efeitos significativos (OI et al., 2016).

A coloração é normalmente branca, podendo ter outras tonalidades como amarelo, vermelho, etc., caso tenha outros elementos associados. Além disso, possui alto índice de refração, podendo ser rígido e denso (OI et al., 2016). O dióxido de titânio apresenta ângulo de contato de algumas dezenas de graus, porém quando irradiado por UV, apresenta um ângulo menor que 5° (HASHIMOTO et al., 2005; NAKATA & FUJISHIMA, 2012). A formação de hidroxila na superfície leva a essa superhidrofilicidade, por terem alta energia de superfície e não serem termodinamicamente estáveis ( NAKATA & FUJISHIMA, 2012).

O semicondutor possui três fases cristalinas, a saber, anatase, rutilo e brookita, que podem ser visualizadas na Tabela 1 (Oi et al., 2016). Cada polimorfo apresenta determinadas características, sendo rutilo a fase mais estável e as outras duas, metaestáveis, sendo ainda, a fase brookita mais instável e difícil de ser atingida. Todas as fases transformam-se em rutilo após certo aquecimento (OI et al. 2016), sendo que anatase pode ser convertido em rutilo à 800°C por recozimento (MILLS et al., 1993).

**Tabela 1:** Comparação entre as três fases cristalinas de  $\text{TiO}_2$ .

|                                              | Anatase                                                                                           | Rutilo                                                                                             | Brookita                                                                                             |
|----------------------------------------------|---------------------------------------------------------------------------------------------------|----------------------------------------------------------------------------------------------------|------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| Estrutura cristalina                         | <br>Tetragonal | <br>Tetragonal | <br>Ortorrômica |
| Átomos por célula unitária (Z)               | 4                                                                                                 | 2                                                                                                  | 8                                                                                                    |
| Tamanho do cristalito (nm)                   | <11                                                                                               | >35                                                                                                | 11-35                                                                                                |
| Parâmetros de arestas (nm)                   | a=b=0,3785; c=0,9514                                                                              | a=b=0,4594; c=0,2959                                                                               | a=c=0,5436; b=0,9166                                                                                 |
| Volume da célula unitária (nm <sup>3</sup> ) | 0,1363                                                                                            | 0,0624                                                                                             | -                                                                                                    |
| Densidade (g/cm <sup>3</sup> )               | 3,83                                                                                              | 4,24                                                                                               | 4,17                                                                                                 |
| Bandgap (eV)                                 | 3,26                                                                                              | 3,05                                                                                               | -                                                                                                    |
| Dureza (Mohs)                                | 5,5-6                                                                                             | 6-6,5                                                                                              | 5,5-6                                                                                                |

Fonte: Adaptado de Oi et al. (2016).

A eficiência fotocatalítica de anatase é maior devido ao seu *bandgap* de 3,2 eV, o que leva a uma adsorção de componentes mais energéticos, potencializando o poder de oxidação dos elétrons, bem como da adsorção de moléculas, além da banda de condução ser mais baixa que a do rutilo (SHAN et al., 2010, ZANGENEH et al., 2015). Outro fator seria o tamanho da partícula do rutilo ser maior que a de anatase, entretanto a combinação com rutilo permite uma elevação do nível de Fermi, dificultando a recombinação dos elétrons e buracos (ZANGENEH et al., 2015).

A eficiência de absorção de gás oxigênio pelo semiconductor é alterada devido a presença de  $Ti^{III}$ , sendo a equação (E9) modificada para a (E11) (MILLS et al., 1993):

$$r_i = \frac{\gamma KO_2[O_2]I_a^\theta K(S)[S]_i}{1 + KO_2[O_2](1 + K(S)[S]_i)} \quad (E11)$$

Onde  $\gamma$  é uma constante de proporcionalidade,  $I_a^\theta$  é a taxa de absorção luminosa e  $\theta$  é a energia da intensidade luminosa, que pode assumir os valores de  $\frac{1}{2}$  (baixa intensidade) ou 1 (alta intensidade).

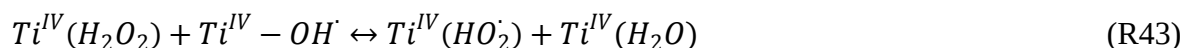
As reações específicas, para o  $TiO_2$ , de fotoreação, podem ser descritas de (R33) a (R36) (MILLS et al., 1993; RAJESHWAR et al., 2008), sendo a reação (R31) dependente de  $KO_2 \gg 1$ :



A ausência de  $O_2$  provoca a não mineralização do poluente. O radical hidroxila pode atacar o composto orgânico e gerar intermediários( $Q_j$ ), que por sua vez podem gerar outros intermediários, como nas reações (R37) a (R40) (MILLS et al., 1993):



A redução de  $O_2$  pode levar à formação de radicais intermediários que também irão agir na degradação dos compostos orgânicos, como nas reações de R41 a R43:



### 3.4.2 Imobilização de $TiO_2$

A forma imobilizada de  $TiO_2$  apresenta a vantagem de não necessitar a retirada do fotocatalisador do sistema de tratamento, evitando assim, a ressuspensão do material e refiltração (ADESINA, 2004; BYRNE et al., 2018; SHAN et al., 2010). ADESINA (2004) apresenta ainda outras vantagens ao se trabalhar com a imobilização em nível de protótipo:

- Alta eficiência óptica;
- Transferência efetiva de  $O_2$  para a água
- Simples construção dos reatores;
- Baixo custo de capital.

As desvantagens desse processo seriam a pouca transferência de massa, já que o fluxo deve ser laminar, grande área requerida para instalação e também o catalisador não estaria protegido das intempéries (ADESINA, 2004).

Segundo Shan et al. (2010), o suporte do catalisador deve apresentar algumas características, tais como:

- Forte aderência do catalisador ao substrato;
- Grande área de superfície;
- Afinidade com poluentes.

O vidro, em especial, o borosilicato, foi estudado como suporte catalítico, já que suporta alta temperatura (calcinação) e também por sua transparência. O carvão ativado apresenta a vantagem de conter muitos poros, e grande área superficial. A sílica em gel também foi estudada, não apenas por sua porosidade, mas também pela estabilidade e boa

sedimentação. Por serem baratos e abundantes, materiais poliméricos foram utilizados para imobilização, além disso, são quimicamente inertes e mecanicamente estáveis. Outros materiais também foram estudados como aço, alumina na forma de argila, quartzo, zeólitas, monólitos e fibras (SHAN, GHAZI, & RASHID, 2010).

Os métodos já utilizados para a imobilização foram o método sol-gel, que tem baixo custo, flexibilidade de manuseio e produz revestimentos de alta adesão; tratamento térmico, onde o  $\text{TiO}_2$  é aplicado diretamente, e não na forma de outros compostos não-óxidos; a técnica de Deposição a Vapor Químico (do inglês, *Chemical Vapor Deposition* - CVD), principalmente para uso de células solares e; a deposição por eletroforese, para revestimento de aço (SHAN, GHAZI, & RASHID, 2010).

Chen et al. (2006) desenvolveu filmes de  $\text{TiO}_2$  em substrato de alumínio através da técnica de *dip-coating*, baseado no método sol-gel, onde ocorre a imersão do metal em uma solução de acetil-acetona, álcool n-propil e  $\text{Ti}(\text{OCH}(\text{CH}_3)_2)_4$ . Os autores estudaram a degradação fotocatalítica de benzamida durante 40 minutos, chegando a 80% de degradação.

O Quadro 2 resume alguns estudos realizados, desde 2014, sobre  $\text{TiO}_2$ , algumas técnicas utilizadas para tratamento e os compostos degradados. A maioria dos estudos estão voltados para a imobilização desse composto.

**Quadro 2:** Alguns estudos realizados com  $\text{TiO}_2$  e seus componentes de degradação.

| <b>Referência</b>               | <b>Métodos</b>                                                                                                | <b>Composto para degradação</b> |
|---------------------------------|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------|---------------------------------|
| <b>Djordjevic et al. (2018)</b> | $\text{TiO}_2$ em fulereno                                                                                    | Mesotriona                      |
| <b>Fontana et al. (2018)</b>    | $\text{TiO}_2$ em suspensão aquosa                                                                            | Arsênio                         |
| <b>Fu et al (2018)</b>          | Nanopartículas de $\text{TiO}_2$ aderidas em nanotubos                                                        | Rodamina B                      |
| <b>Islam et al. (2018)</b>      | Nanopartículas de Au imobilizadas em $\text{TiO}_2$                                                           | 4-nitrofenol                    |
| <b>Kannangara et al. (2018)</b> | Dopagem de $\text{TiO}_2$ com nitrogênio pelo método sol-gel a partir de $\text{Ti}(\text{OC}_4\text{H}_9)_4$ | Tolueno                         |
| <b>Khan et al. (2018)</b>       | Cu- $\text{TiO}_2$ em suspensão                                                                               | Azul de metileno                |
| <b>Magzoub et al (2018)</b>     | $\text{TiO}_2$ em vidro através de <i>dip-coating</i>                                                         | Aflotoxina                      |
| <b>Marien et al (2018)</b>      | $\text{TiO}_2/\text{SiC}$ em esponjas através de <i>dip-coating</i>                                           | Paraquat                        |
| <b>Erjavec et al. (2016)</b>    | $\text{TiO}_2$ em fibra de vidro através da técnica de <i>dip-coating</i> a partir de $\text{TiOSO}_4$        | Bisfenol A                      |

|                                          |                                                                                                              |                                                                                                      |
|------------------------------------------|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------|------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| <b>Madhavi et al. (2017)</b>             | TiO <sub>2</sub> e N-TiO <sub>2</sub> através de <i>Magnetron Sputtering</i> DC                              | Alaranjado de metila                                                                                 |
| <b>Hinkova et al. (2015)</b>             | TiO <sub>2</sub> P25 Degussa em vidro através de aquecimento                                                 | Dodecil sulfato de sódio aniônico (SDS) e brometo catiônico de N-cetil-N, N, N-trimetilamônio (CTAB) |
| <b>Jiménez-Tototzintle et al. (2015)</b> | TiO <sub>2</sub> depositado em vidro pela técnica sol-gel                                                    | Imazalil (IMZ), Acetamipride (ACP) e tiabendazol (TBZ)                                               |
| <b>Ono &amp; Fuji (2015)</b>             | Ce- TiO <sub>2</sub> em aço inox através de imersão e sinterização                                           | Acetaldeído                                                                                          |
| <b>Khan et al (2014)</b>                 | TiO <sub>2</sub> dopado com molibdênio, ferro ou vanádio pela técnica sol-gel a partir de TiOSO <sub>4</sub> | Azul de metileno                                                                                     |
| <b>Mayer et al. (2014)</b>               | TiO <sub>2</sub> P25 Degussa na forma de pó                                                                  | Trihalometano (TTHM) e ácido haloacético (HAA)                                                       |
| <b>Ruokdainen et al. (2014)</b>          | TiO <sub>2</sub> P25 Degussa na forma de pó                                                                  | Esteróides anabolizantes                                                                             |

A imobilização também tem sido estudada através da técnica de oxidação eletrolítica assistida por plasma. O Quadro 3 mostra alguns desses estudos, desde 2015.

**Quadro 3:** Alguns estudos recentes envolvendo PEO e titânio.

| <b>Referência</b>                 | <b>Método e Aplicação</b>                                                                                                                                                                                   |
|-----------------------------------|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| <b>Friedemann et al. (2018)</b>   | Filmes de TiO <sub>2</sub> , utilizando substrato de titânio puro                                                                                                                                           |
| <b>Stojadinović et al. (2018)</b> | TiO <sub>2</sub> /Tb <sup>3+</sup> , utilizando Na <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> .12H <sub>2</sub> O e Tb <sub>4</sub> O <sub>7</sub> em suporte de titânio puro, para a degradação de alaranjado de metila. |
| <b>Stojadinović et al. (2018)</b> | TiO <sub>2</sub> /Fe, utilizando Na <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> .12H <sub>2</sub> O e FeSO <sub>4</sub> em solução e suporte de titânio puro, para degradação de alaranjado de metila.                     |
| <b>Stojadinović et al. (2018)</b> | TiO <sub>2</sub> /CdS, utilizando Na <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> .12H <sub>2</sub> O e suporte de titânio puro, para degradação de alaranjado de metila.                                                   |
| <b>Vasilyeva et al. (2018)</b>    | Zn/ TiO <sub>2</sub> e Cd/ TiO <sub>2</sub> em suporte de titânio puro, utilizando ZnSO <sub>4</sub> , CdSO <sub>4</sub> , para degradação de azul de metileno.                                             |
| <b>Stojadinović et al. (2017)</b> | TiO <sub>2</sub> /SnO <sub>2</sub> , utilizando Na <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> .12H <sub>2</sub> O e SnO <sub>2</sub> e suporte de titânio puro, para a degradação de alaranjado de metila.                |
| <b>Yan et al. (2017)</b>          | ZrO <sub>2</sub> /TiO <sub>2</sub> , utilizando a liga Ti-6Al-4V como suporte e Na <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> , KOH e ZrO <sub>2</sub> na solução eletrolítica na degradação de azul de metileno.         |

|                                        |                                                                                                                                                                                                                                                                     |
|----------------------------------------|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| <b>DohLevil-Mitrovil et al. (2016)</b> | WO <sub>3</sub> /TiO <sub>2</sub> em suporte de titânio puro, utilizando H <sub>4</sub> SiW <sub>12</sub> O <sub>40</sub> , para a degradação de Rodamina 6G (R6G) e <i>Mordant Blue 9</i> (MB9)                                                                    |
| <b>Tadic et al (2016)</b>              | Filmes de TiO <sub>2</sub> /W, utilizando Na <sub>2</sub> WO <sub>4</sub> ·2H <sub>2</sub> O, Degussa P25 e Na <sub>2</sub> SiO <sub>3</sub> ·5H <sub>2</sub> O em solução, em alumínio puro, para degradação de alaranjado de metila, ocorrendo degradação de 60%. |
| <b>Vasilyeva et al. (2016)</b>         | SiO <sub>2</sub> / TiO <sub>2</sub> , FeOx/ TiO <sub>2</sub> , utilizando solução de Na <sub>2</sub> SiO <sub>3</sub> e K <sub>3</sub> [Fe(CN) <sub>6</sub> ] em suporte de titânio puro, para a degradação de fenol.                                               |
| <b>Petrovic et al. (2015)</b>          | Filmes de TiO <sub>2</sub> /W, a partir de H <sub>4</sub> SiW <sub>12</sub> O <sub>40</sub> e TiO <sub>2</sub> Degussa P25 em substrato de titânio puro. Degradação de alaranjado de metila.                                                                        |
| <b>Stojadinović et al. (2015)</b>      | Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /ZnO, utilizando H <sub>3</sub> BO <sub>3</sub> e Na <sub>2</sub> B <sub>4</sub> O <sub>7</sub> ·10H <sub>2</sub> O na solução eletrolítica e alumínio puro como suporte, na degradação de alaranjado de metila.                     |
| <b>Traid et al. (2015)</b>             | TiO <sub>2</sub> utilizando suporte de titânio puro e ácido sulfúrico de solução.                                                                                                                                                                                   |

### 3.5 Fármacos

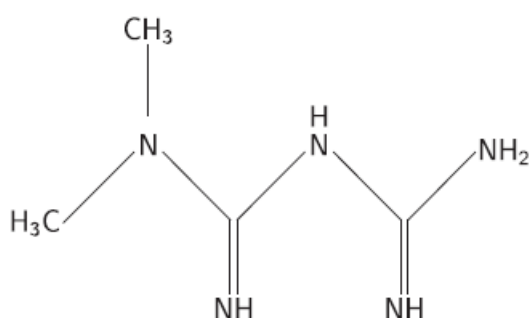
Fármacos fazem parte dos micropoluentes, um grupo que é encontrado na natureza em nanogramas ou microgramas, mas podem afetar todos os organismos vivos (DE LA CRUZ et al., 2013). Entretanto, menos de 10% de todos os medicamentos têm sido estudados pelo seu impacto no meio ambiente (NIEMUTH & KLAPER, 2015). Além desses componentes, podem-se encontrar ainda, produtos de cuidado pessoal, perfluoroquímicos, hormônios, esteroides, extratos, morfina e drogas ilícitas como cocaína, codeína, heroína, anfetamina, cannabis e metadona (YADAV et al., 2017).

A metformina (cloridrato de 1,1-dimetilbiguanidina - Figura 11) é uma das drogas mais prescritas no mundo (NIEMUTH & KLAPER, 2015; NEZAR & LAOUFI, 2018). Ela é utilizada em pacientes com diabetes do tipo II, agindo na inibição da liberação de glicose hepática (SETTER et al., 2003). Em 2015, foram relatados 415 milhões de diabéticos no mundo, sendo que 5 milhões morreram pela doença (QUINTÃO et al., 2015; TISLER & ZWIENER, 2018). No Brasil, 8,9% da população é portador da doença (GOVERNO DO

BRASIL, 2018). Assim, cerca de 6 toneladas de metformina são lançadas no meio ambiente, todos os anos (NIEMUTH & KLAPER, 2015), e é encontrada nos ecossistemas em concentrações que variam de 59,9 ng/L a 248 µg/L (CHINMAIYAN et al., 2018).

Entretanto, ela não é metabolizada no corpo humano, sendo 100% eliminada. Mesmo após tratamento convencional, ainda é encontrada em grandes quantidades, atingindo sistemas aquáticos e posteriormente, na água potável (MACERAK et al., 2018). Niemuth & Klaper (2015) relataram peixes machos intersexuais em um rio nos EUA, após a exposição à metformina.

**Figura 11:** Fórmula química estrutural da cloridrato de metformina.



Fonte: NEZAR & LAOUFI (2018).

Alguns estudos foram feitos a fim de remover esse composto da água. Nezar & Laoufi (2018) utilizaram dióxido de titânio Degussa P25, na forma de pó, em suspensão, a partir do uso de luz solar e de aceptores de elétrons. Com o aceptor  $K_2S_2O_8$ , ocorreu a degradação de 91,6% após 240 minutos e, utilizando o aceptor  $H_2O_2$ , 91% em 210 minutos. Macerak et al. (2018) estudaram os processos oxidativos avançados UV e UV/ $H_2O_2$ , obtendo 38% e 77% respectivamente. Quintão et al. (2016) estudaram vários processos para a remoção. A partir da fotólise por UVC, apenas 9,2% foi removido; por fotocatalise com  $TiO_2$  e luz UV, obteve 31%. Os melhores resultados obtidos foram para a cloração e ozonização, 60% e 68%, respectivamente. Chinmaiyan et al. (2018) estudaram a fotocatalise heterogênea de  $TiO_2$  e luz UV, com 125 W, variando diversos parâmetros da reação, conseguiram degradar 90% em 150 minutos. O melhor resultado foi obtido por De la Cruz et al. (2012), através do processo foto-Fenton, onde 97% da metformina foram degradados em 30 minutos.

## 3.6 Técnicas de caracterização

### 3.6.1 Microscopia Eletrônica de Varredura e Espectrometria de Dispersão de Energia

A microscopia eletrônica de varredura pode analisar amostras cerâmicas, metálicas, biológicas e poliméricas, podendo estar nos estados sólido ou líquido (JEOL, [s.d.]).

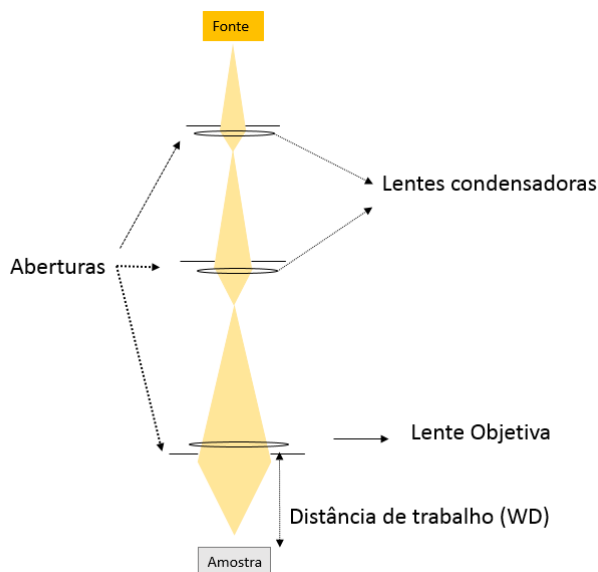
No século XIX, J. J. Thompson mostrou que era possível fazer um feixe de elétrons a partir de um campo magnético e elétrico. Posteriormente, De Broglie demonstrou que o comprimento de onda depende do momento linear do elétron, segundo a equação (E12):

$$\lambda = \frac{h}{m v} \quad (\text{E12})$$

Onde  $\lambda$  é o comprimento de onda da partícula em movimento,  $h$  é a constante de Planck,  $m$  é a massa do elétron e  $v$  é a velocidade da partícula (ZHANG et al., 2009).

Os elétrons são gerados por um canhão, em um filamento, podendo ser de Cu ou LaB<sub>6</sub>, aquecido a aproximadamente 1000° C, onde são acelerados por uma diferença de potencial, focados pelas lentes condensadoras e objetivas (BRUNDLE et al., 1992), de acordo com o esquema da Figura 12. O diâmetro do feixe (do inglês, *spot size*) é controlado pela corrente que passa pelas lentes condensadoras e pela abertura, sendo que quanto menor o *spot size* melhor será a resolução da micrografia. A amostra pode ser movimentada em x, y e z, sendo este último a distância de trabalho.

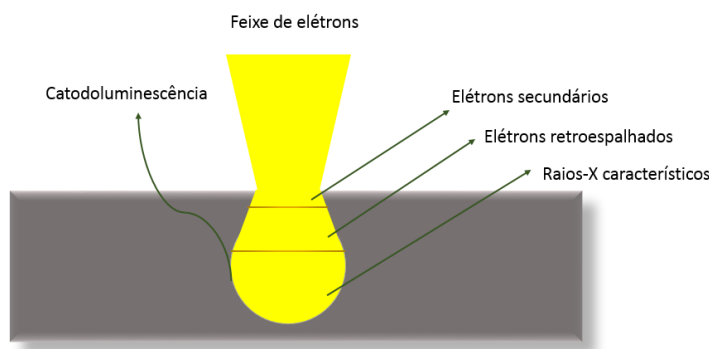
**Figura 12:** Representação do caminho do feixe até chegar à amostra.



Fonte: Adaptado de JEOL, [s.d.].

Quando o feixe de elétrons atinge a amostra, ocorre uma série de interações que resultam em diversas informações, como mostra a Figura 13 (ZHANG et al., 2009).

**Figura 13:** Interações do feixe de elétrons ao atingir a amostra.



Fonte: Adaptado de Zhang et al. (2009).

Os elétrons retroespalhados ocorrem após colisão elástica com a amostra, ocorrendo apenas a mudança da direção dos elétrons originalmente incidentes. São utilizados para imagens de contraste pois, a intensidade está relacionada com o ângulo de incidência, sendo também afetados pela composição, cristalografia e propriedades magnéticas. Elétrons secundários são originados na colisão inelástica do feixe de elétrons com elétrons orbitais da amostra, que acaba por liberar novos elétrons. São utilizados em imagens topográficas pela proximidade com a superfície. A colisão inelástica também pode emitir radiação (raios-X e

espectro visível). Além disso, essa interação com a amostra pode gerar catodoluminescência e elétrons Auger. Os raios-X são produzidos quando o feixe de elétrons interage com os elétrons mais próximos do núcleo atômico e são ejetados. O buraco deixado pela ejeção é preenchido com um elétron de nível mais alto, que emitem energia na forma de raios-X característicos. São utilizados para determinar a composição elementar do material. Também é possível produzir mapas elementares a partir dessa interação. Os elétrons Auger são criados quando essa energia emitida é transferida a outro elétron de nível superior, provocando sua ejeção. São utilizados para a determinação dos elementos leves do material. A catodoluminescência é utilizada para defeitos e impurezas de cristais (BRUNDLE et al. 1992; ZHANG et al., 2009).

A Espectrometria de Dispersão de Energia (EDS) detecta elementos com número atômico (Z) maiores que 4. Para elementos acima de  $Z=11$ , o equipamento consegue detectar a partir de um mínimo de 0,02 % em peso, desde que apresentem uma contagem de  $2,5 \cdot 10^5$  e picos isolados entre si, entretanto, na prática, a porcentagem vai para 0,1 devido ao *background* e a picos sobrepostos. Para  $Z < 10$ , a porcentagem em peso seria de 1 a 2 % (BRUNDLE et al.; 1992).

A quantificação é feita a partir da contagem e intensidade de cada pico, que é comparada a um padrão referencial. A correção é feita pelo método ZAF, equação (E13):

$$C(\%) = k z A f \quad (E13)$$

Onde k é a razão entre a intensidade da amostra pela padrão; A é a correção da absorção dos raios gerados na amostra, z é o número atômico e f é a correção da fluorescência (BRUNDLE et al., 1992).

Segundo o pesquisador Ian J. Slipper (2018):

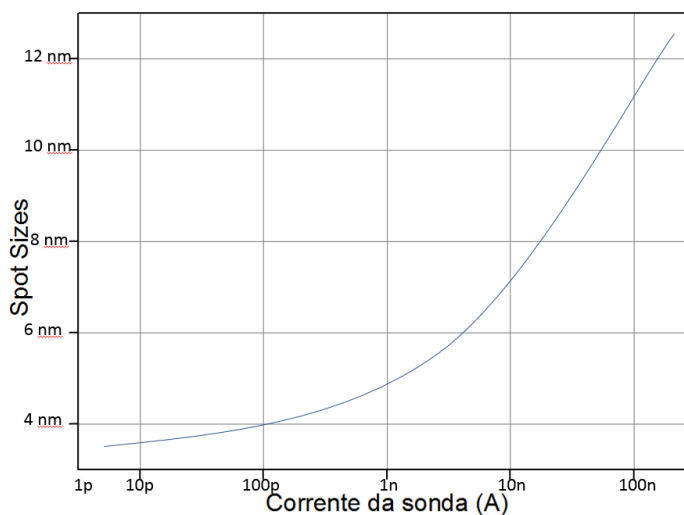
As correções de ZAF são aplicadas às medidas de EDS no MEV para converter concentrações aparentes (intensidade de pico bruto) em concentrações (semiquantitativas) corrigidas para efeitos de matriz inter-elementos [...] Z é a correção do número atômico relacionada ao poder de parada do elemento, A é a correção de absorção - menos raios-X são absorvidos de elementos mais leves ao deixar a amostra devido a elementos mais pesados [...] A rotina do ZAF é iterativa, precisa de informações sobre concentrações para prosseguir, mas estas estão ausentes no início. Assim, os resultados da primeira iteração são retornados ao

segundo e assim por diante, até que um limite seja alcançado que seja estatisticamente satisfatório.

A correção da absorção ( $A$ ) pode ser calculada a partir do modelo quadrático de Heinrich, que é a razão entre duas funções de concentração (PAIRIS, 2018a), e a correção da absorção pode ser calculada a partir da razão das intensidades acrescida de uma unidade (PAIRIS, 2018b).

O *spot size* para a detecção elementar para equipamentos da JEOL, pode ser visualizada pelo gráfico da Figura 14. À medida que se aumenta a corrente utilizada, o feixe aumenta, diminuindo a precisão, quando em análises pontuais.

**Figura 14:** Gráfico spot size versus corrente da sonda, utilizado para referência.



Fonte: Adaptado de JEOL, [s.d.].

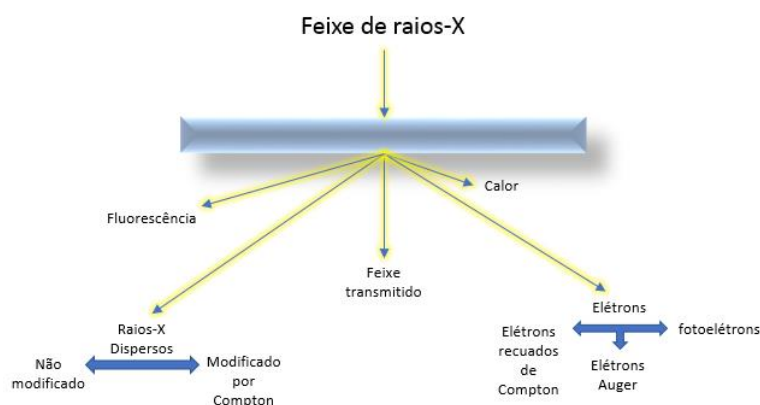
### 3.6.2 Difratometria de raios-X

Os raios-X correspondem a uma faixa do espectro eletromagnético, que têm comprimento de onda entre 0,01 e 100 Å, sendo de 0,5 a 2,5 Å, usada para cristalografia (CULLITY & STOCK, 2001; ZHANG et al., 2009). Supondo um plano polarizado, o campo elétrico  $E$  varia de  $-y$  a  $+y$ , em um ponto do espaço  $x$  e um tempo  $t$ , pode-se expressar  $E$  de acordo com a Equação (E14), onde  $A$  é amplitude da onda,  $\lambda$  é o comprimento de onda e  $v$  é a frequência (CULLITY & STOCK 2001):

$$E = A \sin 2\pi \left( \frac{x}{\lambda} - vt \right) \quad (\text{E14})$$

Quando um feixe de raios-X atravessa um material, podem ocorrer os efeitos ilustrados pela Figura 15. Devido à alta energia associada ao feixe de raios-X, a colisão com os elétrons pode causar a emissão de fotoelétrons e fluorescência. Os elétrons de recuo de Compton são aqueles ejetados do átomo por um quanta de raios-X. Os elétrons Auger também são ejetados, mas por raios-X característicos produzidos pelo átomo. O efeito Compton consiste na colisão elástica do feixe de raios-X com um elétron provocando uma mudança no comprimento de onda, sendo esse, diferente do feixe original, originando os raios-X modificados por Compton. O raio-X difratado tem o mesmo número de onda e frequência que o raio original, a este, dá-se o nome de coerente. Os raios-X dispersos não-modificados são utilizados para as análises por difratometria (CULLITY & STOCK, 2001).

**Figura 15:** Interações de um feixe de raios-X em um material.

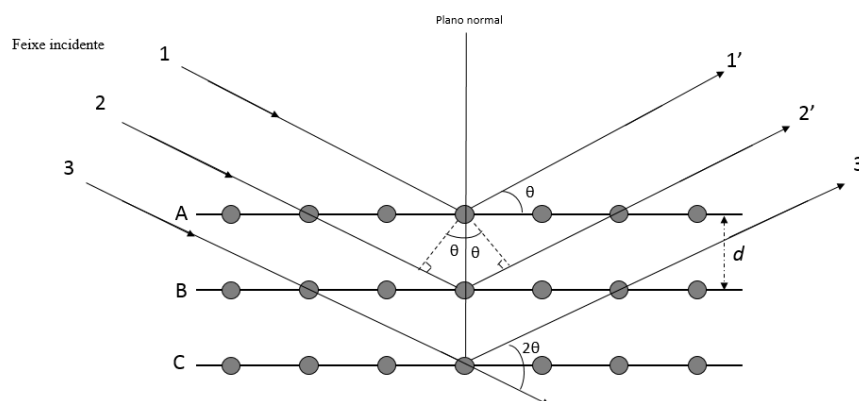


Fonte: Adaptado de Cullity & Stock, (2001).

A difratometria de raios-X baseia-se na interferência e sobreposição de ondas eletromagnéticas. Quando dois feixes de mesmo comprimento de onda, amplitude e frequência incidem sobre um objeto, estes sofrem mudança em seu caminho, podendo sair em fase ou fora de fase do objeto. No primeiro caso, ocorre o aumento da amplitude e no segundo, anulação da onda (CULLITY & STOCK, 2001).

A Figura 16 mostra um arranjo cristalino de planos A, B e C, paralelos entre si, espaçados de  $d$ , sendo incididos por um feixe de raios-X monocromático,  $\lambda$ .

**Figura 16:** Representação esquemática de um feixe sendo difratado por um cristal.



Fonte: Adaptado de Cullity (2001).

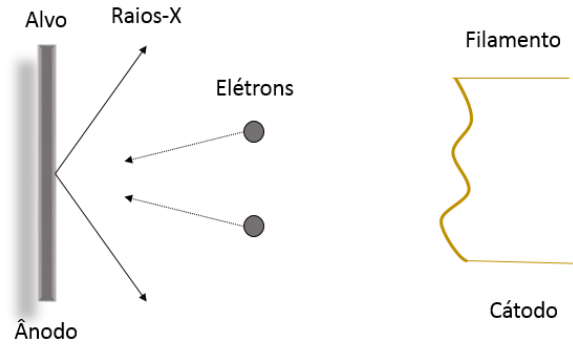
Os raios sofrem difração ao atingir os átomos, caso as demais linhas difratem paralelamente à primeira linha, os raios estarão em fase e poderão ser descritos pela equação de Bragg (E15), onde  $n$  é a ordem de difração (sempre um número inteiro) e  $\theta$  é o ângulo difratado (CULLITY & STOCK 2001).

$$n \lambda = 2 d \sin \theta \quad (\text{E15})$$

A soma das interferências construtivas dos feixes difratados produz a intensidade de difração. Assim, ocorre difração quando a lei de Bragg é satisfeita (CULLITY & STOCK, 2001).

Em um difratômetro, uma alta diferença de potencial é aplicada entre os dois eletrodos, essa diferença faz com que termoeletrons, em alta velocidade, atinjam o ânodo (alvo metálico, geralmente de cobre ou molibdênio), que irá gerar raios-X pelo impacto (Figura 17), produzindo um espectro com intensidade máxima (espectro característico) e um espectro contínuo (*Bremsstrahlung*), que é fruto da desaceleração dos elétrons pelos sucessivos encontros com os átomos do alvo. Já o espectro característico ocorre da excitação e ejeção de um elétron da camada K, que será preenchida por outro elétron de camada mais externa, ocorrendo a emissão de energia nesse processo (CULLITY & STOCK, 2001; ZHANG et al., 2009). O feixe de raios-X passa através de várias fendas onde são atenuados, atingindo então a amostra, sendo difratados, e atingindo outras fendas, até chegar ao detector (ZHANG et al., 2009).

**Figura 17:** Representação esquemática da geração de elétrons e colisão com o alvo.



Fonte: Adaptado de Zhang et al. (2009).

### 3.6.2.1 Refinamento de Rietveld

O refinamento desenvolvido por Rietveld conta com parâmetros de estrutura cristalina, posição dos átomos (x,y e z), deslocamento, dimensões (a, b, c) e ângulos ( $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$ ) da célula unitária, densidade, tamanho do cristalito, discordâncias e tensões, bem como a forma e largura dos picos, radiação de fundo, etc., apresentando, portanto, vantagens sobre os demais métodos de refinamento (OLIVEIRA, 2005).

A partir desses dados, um algoritmo é capaz de minimizar a diferença entre um padrão e o difratograma, ponto a ponto, a partir do princípio dos mínimos quadrados, equação (E16) (OLIVEIRA, 2005).

$$S_y = \sum_{i=1}^n w_i (y_i - y_{ci})^2 \quad (\text{E16})$$

Onde  $S_y$  é o resíduo,  $w_i$  é  $w_i = 1/\sqrt{y_i}$ ,  $y_i$  é a intensidade observada e  $y_{ci}$  é a calculada.

Os fatores de escala utilizados para o ajuste da altura dos picos são obtidos a partir da equação (E17), sendo  $w_t$ , fração de massa da fase estudada,  $S_t$  é o valor referente à fase,  $Z_t$  é o número de estruturas químicas na célula unitária,  $M_t$  é a massa de cada estrutura química (OLIVEIRA, 2005):

$$w_t = \frac{S_t(ZMV)_t}{\sum_j S_j(ZMV)_j} \quad (\text{E17})$$

O fator de qualidade do refinamento (do inglês, *goodness of fit -GoF*) é calculado pela equação (E18), sendo que quanto menor seu valor, melhor o refinamento (LEITE, 2012):

$$GofF = \frac{R_w}{R_{esp}} \quad (E18)$$

Sendo  $R_w$  o índice de discordância, calculado a partir das diferenças entre o difratograma observado e o teórico e;  $R_{esp}$  é o índice de discordância esperado, ou seja, o melhor valor possível para os dados (OLIVEIRA, 2005). Um valor de *GofF* menor que 5 é considerado bom para o refinamento (MOTA, 2008). Os índices são calculados a partir das equações E19 e E20, onde  $N$  é o número de pontos observados e  $y$  é o valor correspondente a altura do ponto (OLIVEIRA, 2005):

$$R_w^2 = \frac{\sum_i w_i (y_{obs} - y_{cal})^2}{\sum_i w_i (y_{obs})^2} \quad (E19)$$

$$R_{esp}^2 = \frac{N}{\sum_i w_i (y_{obs})^2} \quad (E20)$$

O tamanho médio dos cristalitos pode ser dimensionado através da equação de Scherrer (E21):

$$L = \frac{K \cdot \lambda}{FWHM \cdot \cos \theta} \quad (E21)$$

Onde  $L$  é o tamanho médio dos cristalitos,  $K$  é a constante de Scherrer (geralmente 0,94 para simetria cúbica),  $\lambda$  é o comprimento de onda analisado com  $\theta$  correspondente e FWHM é *Full Width at Half Maximum* – largura máxima à meia altura (PUTZ, 2003).

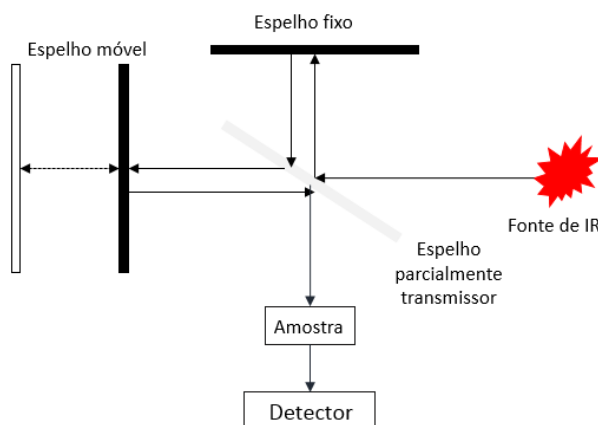
### 3.6.3 Espectroscopia do Infravermelho

A espectroscopia do infravermelho com transformada de Fourier (FTIR, do inglês *Fourier Transform Infrared Spectroscopy*) fornece informações sobre as ligações químicas de amostras, sendo um ensaio não destrutivo, podendo-se analisar líquidos, gases e sólidos.

A faixa do espectro eletromagnético corresponde de 2,5 a 50  $\mu\text{m}$ , ou ainda, 4000 a 200  $\text{cm}^{-1}$  do número de onda (BRUNDLE et al., 1992). Esta técnica é utilizada para identificar materiais, compostos e estruturas moleculares (SIBILLA, 2010).

O equipamento é capaz de detectar a frequência das vibrações moleculares da amostra, a partir da incidência de um feixe de infravermelho sobre ela, que irá absorver a radiação e transmitir em outras frequências. Cada estrutura química vibra em uma frequência diferente, possibilitando a identificação. Na análise de compostos inorgânicos, podemos identificar o comportamento do material em diferentes temperaturas, hidratação, formação de grupos O-H, mecanismos de catálise e simetria de arranjos atômicos (SIBILLA, 2010). A Figura 18 mostra o caminho óptico de um interferômetro até atingir a amostra.

**Figura 18:** Esquema de um interferômetro.



Fonte: Adaptado de (ZHANG et al, 2009).

O feixe do infravermelho passa por uma fenda que reparte a radiação a ser transmitida e a ser refletida. Um será refletido pelo espelho fixo, enquanto o outro é refletido por um espelho móvel, sendo que a diferença entre esses dois caminhos é dita “caminho óptico”. Os feixes são recombinados na fenda, se estiverem em fase ocorre uma interferência construtiva, do contrário, será destrutiva. Como o feixe é policromático, a resultante será a soma de todas as ondas senoidais. A transformada de Fourier é um algoritmo capaz de interpretar a frequência e a intensidade dessas ondas (ZHANG et al., 2009).

A razão da intensidade  $I/I_0$ , onde  $I$  é a intensidade do feixe e  $I_0$  é a intensidade da luz incidente na amostra, pode ser dada pela equação (E22), no modo de transmitância:

$$T_{w=\left(\frac{I_t}{I_o}\right)_w} \quad (\text{E22})$$

Sendo  $T_w$  a transmissão do feixe pela amostra em uma frequência  $w$ , que é uma função da frequência da luz e,  $I_t$  é a intensidade do feixe transmitido. Neste método, o feixe passa pela amostra, sendo transmitido ou absorvido pela mesma (BRUNDLE et al., 1992).

Para obter informações da amostra no modo de reflectância, a equação é basicamente a mesma que a (E22) mudando-se apenas para intensidade refletida ( $I_r$ ), como mostra a equação (E23). Por esse método, superfícies opacas são normalmente analisadas (BRUNDLE et al., 1992).

$$R_{w=\left(\frac{I_r}{I_o}\right)_w} \quad (\text{E23})$$

No modo absorbância, a equação (E24) é utilizada, que é baseada na lei de Beer-Lawbert (BRUNDLE et al., 1992):

$$A_w = -\log T_w = (\varepsilon_w)(bc) \quad (\text{E24})$$

Sendo,  $A_w$  a absorbância da amostra na frequência,  $\varepsilon_w$  é a constante da proporcionalidade que depende da frequência,  $b$  é a espessura da amostra e  $c$  a concentração dos elementos químicos que absorvem nessa frequência (BRUNDLE et al., 1992).

O método ATR, do inglês *Attenuated Total Reflection*, a superfície do cristal entra em contato com a amostra, provocando uma mudança no índice de refração, sendo que o feixe resultante é refletido de volta através do cristal até atingir o detector (BRUNDLE et al., 1992).

A transformada de Fourier é um método que permite que as ondas sejam interpretadas como funções senoidais, podendo ser descrita pela equação (E24) (FOURIER...2018).

$$G(f) = \int_{-\infty}^{\infty} g(t)e^{-2\pi ift} dt \quad (\text{E25})$$

Onde  $G(f)$  é a quantidade de energia de uma onda com frequência  $f$ ,  $t$  é o tempo e  $i$  é o número complexo.

O Quadro 4 mostra o número de onda para algumas ligações químicas que podem ocorrer no tratamento a plasma do dióxido de titânio, do alumínio galvanizado, que contém, zinco e alumínio e do substrato de alumínio 1230.

**Quadro 4:** Ligações químicas dos elementos que podem ser encontrados neste trabalho e seus respectivos número de onda.

| <b>Ligação Química</b> | <b>Número de onda (cm<sup>-1</sup>)</b> | <b>Forma de vibração</b> | <b>Referência</b>                       |
|------------------------|-----------------------------------------|--------------------------|-----------------------------------------|
| <b>Ti-O</b>            | 700-450                                 | Estiramento              | Deng et al. 2017                        |
|                        | 830, 570 e 479                          |                          | Sobczyk-Guzenda et al. 2018             |
| <b>Ti-O-Ti</b>         | 622                                     | Estiramento              | Liu et al.; 2018                        |
|                        | 800 a 400                               |                          | Chellappa et al., 2015                  |
|                        | 1000                                    |                          | Chellappa et al., 2015                  |
|                        | 1400 a 1380                             |                          | Jongprateep e Puranasamriddhi; 2018     |
|                        | 2926, 1641, 1157                        |                          | Chellappa et al., 2015                  |
| <b>Ti-OH</b>           | 3350 a 3330                             | Estiramento              | Jongprateep e Puranasamriddhi; 2018     |
| <b>Zn-O</b>            | 697 e 405                               | Estiramento              | Varaprasad et al.; 2016                 |
|                        | 600 a 400                               |                          | Bhuyan et al.; 2015                     |
| <b>Zn-O-Zn</b>         | 533                                     |                          | Varaprasad et al.; 2016                 |
| <b>-O-H</b>            | 3400                                    | Estiramento              | Jongprateep e Puranasamriddhi; 2018     |
|                        | 3600 a 3200                             |                          | Jafar Tafreshi e Masoomi Khanghah; 2015 |
|                        | 3436                                    |                          | Liu et al.; 2018                        |
|                        | 3500                                    |                          | Salahudeen et al. 2015                  |
| <b>H-O-H</b>           | 1550                                    | -                        | Salahudeen et al.; 2015                 |
| <b>Al-O</b>            | 620, 530 e 485                          | Estiramento              | Jafar Tafreshi e Masoomi Khanghah; 2015 |

|                |                  |                  |                                                                                       |
|----------------|------------------|------------------|---------------------------------------------------------------------------------------|
|                | 1050             |                  | Salahudeen et al.; 2015                                                               |
|                | 1000 a 500       |                  | Tarte, 1967; Saninger et al., 1995; Vasconcelos et al., 2012; Vrublevsky et al., 2012 |
| <b>O-Al-O</b>  | 800 e 570        | Torção simétrica | Salahudeen et al.; 2015                                                               |
| <b>Al-O-Al</b> | 445              | -                | Tarte, 1967; Saninger et al., 1995; Vasconcelos et al., 2012; Vrublevsky et al., 2012 |
| <b>C=O</b>     | 2300 a 1600; 800 | Estiramento      | Barbosa, 2007                                                                         |

### 3.6.4 Perfilometria

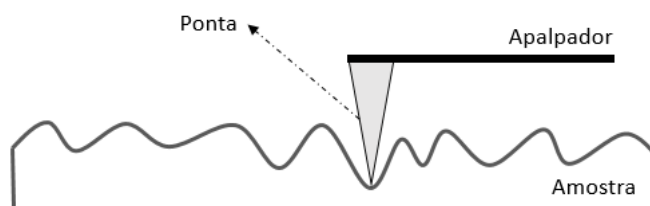
#### 3.6.4.1 Perfilometria de contato

A rugosidade afeta propriedades mecânicas, de fricção, propriedades ópticas, limpeza, resistência ao desgaste e corrosão, além de afetar a atividade fotocatalítica. Caracteriza-se pela medição de saliências e reentrâncias de uma superfície. A rugosidade também afeta a luz incidente, sendo que quanto mais lisa uma superfície cerâmica, maior a reflexão dos raios incidentes. Em contrapartida, quanto maior a área superficial, maior a deterioração do material (BRUNDLE et al., 1992; PARRA et al. 2006). Essa propriedade pode ser definida pela equação (E26), como sendo o desvio de altura, onde  $Z_i$  é a altura,  $\bar{Z}$  é a altura média e  $N$  o número de medidas (BRUNDLE et al., 1992).

$$R_a = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N |Z_i - \bar{Z}| \quad (\text{E26})$$

Nesta técnica, uma ponta de diamante varre a superfície da amostra com o auxílio de um apalpador e um motor elétrico, sendo o percurso interpretado e plotado (BRUNDLE et al, 1992; PARRA et al. 2006) - Figura 19.

**Figura 19:** Representação de uma ponta varrendo uma amostra no ensaio por perfilometria.



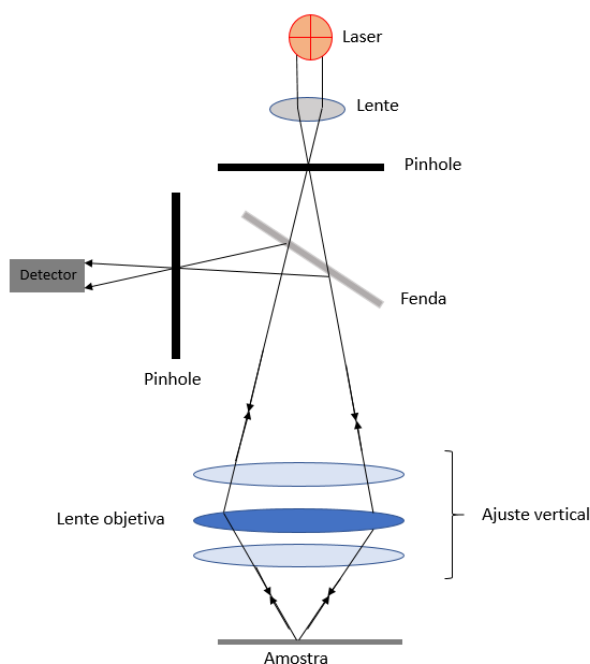
Fonte: Adaptado de (NANOSCIENCE, 2018).

### 3.6.4.2 Perfilometria óptica

Também chamada de Microscopia confocal, esta técnica é capaz de caracterizar uma amostra sem que haja contato, ou seja, ela funciona a partir da interferência óptica da luz que é refletida pela superfície de análise e pela superfície de referência. As diferenças de altura na superfície podem ser vistas como os padrões das franjas (BRUNDLE et al., 1992).

A técnica funciona a partir de uma luz focalizada por uma abertura confocal, que atinge a superfície e a reflete, sendo que apenas os pontos em foco emitirão um sinal útil (NANOSCIENCE, 2018b) - Figura 20.

**Figura 20:** Esquema do perfilômetro óptico confocal.



Fonte: Adaptado de (NANOFOCUS, 2018).

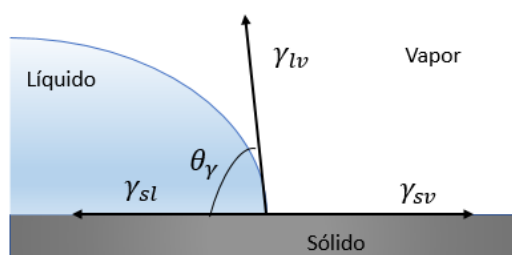
### 3.6.5 Ângulo de contato

A capacidade de molhar um material está ligada às forças de atração que atuam nas interfaces sólido-vapor, líquido-vapor e sólido-líquido de uma superfície, ou seja, dependem das forças coesivas que causam tensão superficial. Quanto mais fortes essas ligações coesivas do líquido e menor sua força adesiva (com a superfície), menor a probabilidade do líquido espalhar. A energia de superfície depende da “energia livre” das superfícies que tendem a interagir com as moléculas ao seu redor. Essa energia pode ser medida através do ângulo formado por um líquido (polar ou apolar) e a superfície de análise, pela equação de Young (E27), que foi modelada para uma superfície lisa, plana e não deformável (CASSIE, 1948; ZHANG et al., 2009).

$$\gamma_{lv} \cos \theta = \gamma_{sv} - \gamma_{sl} \quad (\text{E27})$$

Sendo  $\gamma_{lv}$ , a tensão superficial do líquido-vapor,  $\theta$ , o ângulo tangente formado da gota com a superfície, chamado de “ângulo de Young”,  $\gamma_{sv}$ , a tensão sólido-vapor e,  $\gamma_{sl}$ , a tensão sólido-líquido. A Figura 21 ilustra essas relações.

**Figura 21:** Relações da equação de Young.

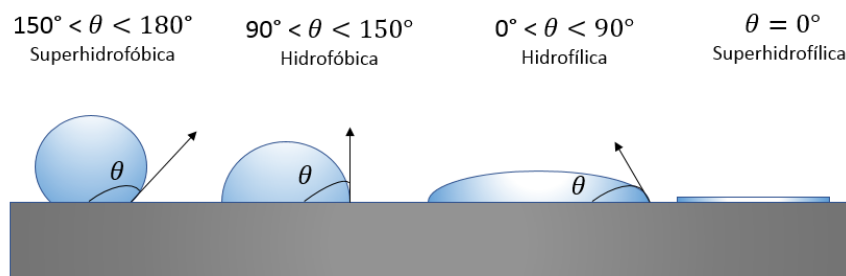


Fonte: Adaptado de (ZHANG et al., 2009).

Quando o ângulo da tangente da gota com a superfície ( $\theta_Y$ ) for maior que  $90^\circ$ , diz-se que a superfície é hidrofóbica e quando for menor que esse valor, diz-se de a superfície ser hidrofílica. Para que ocorra o máximo espalhamento, a tensão  $\gamma_{sl}$  deve ser maior que as demais tensões ( $\gamma_{lv}$  e  $\gamma_{sv}$ ). Quando entre  $150^\circ$  e  $180^\circ$ , a superfície é dita superhidrofóbica,

também chamada de efeito Lótus (CASSIE, 1948; ZHANG et al., 2009), como ilustra a Figura 22.

**Figura 22:** Esquemas de espalhamento da gota sobre uma superfície, de acordo com ângulo.



Fonte: Adaptado de (OLIVEIRA, 2010).

A técnica mais utilizada para analisar a molhabilidade de uma superfície é o modo sésil, onde uma gota é depositada na superfície, sendo a imagem desta captada por uma câmera (ZHANG et al., 2009).

### 3.6.6 Espectroscopia de Absorção no Ultravioleta e Visível

UV-Vis refere-se ao espectro eletromagnético que abrange o ultra-violeta (400 a 180 nm) e o visível (750 a 400 nm) (SIBILLA, 2010). A técnica se baseia na absorção de luz pelos materiais. A transmissão ( $T$ ) do feixe que incide ( $I_o$ ) sobre uma amostra é dada pela equação (E28), sendo  $I$  o feixe incidente:

$$T = \frac{I}{I_o} \quad (\text{E28})$$

Já a absorbância ( $A$ ) é dada pela equação (E29):

$$A = \log \left( \frac{I_o}{I} \right) = \log \left( \frac{1}{T} \right) \quad (\text{E29})$$

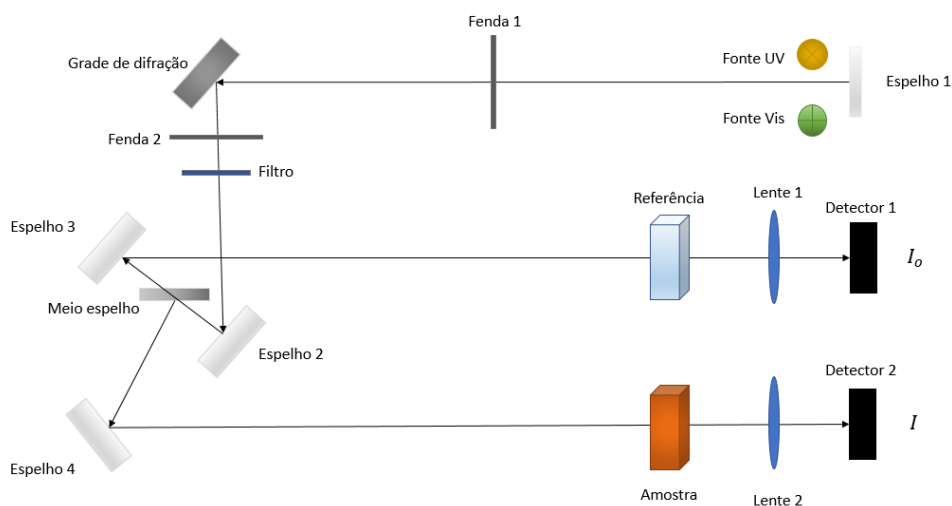
A absorção ( $A$ ) de UV também pode ser apresentada pela lei de Beer-Lambert, equação (E29):

$$A = \epsilon lc \quad (\text{E30})$$

Onde  $\epsilon$  é o coeficiente de extinção molar, que é a luz absorvida por unidade de concentração;  $l$  é a extensão do percurso e  $c$  é a concentração em mol/L.

A Figura 23 mostra o esquema de um equipamento de espectroscopia de absorção no UV-Vis. A luz incide sobre um espelho que segue para uma fenda (1) a fim de ajustar a quantidade de luz que vai para a difração, onde ocorre a separação de feixes em monocromáticos. O feixe resultante é direcionado para um meio espelho, que reparte o feixe em dois de igual intensidade, sendo um direcionado para o padrão de referência e o outro para a amostra (ZHANG et al., 2009).

**Figura 23:** Sistema de um espectroscópio de UV-Vis.



Fonte: Adaptado de (Zhang et al., 2009; Chemistry, 2018).

A partir do uso de esferas em um espectrofotômetro de UV-Vis, é possível calcular a reflectância de um material. O feixe de radiação espalha-se ao incidir na amostra, sendo que apenas a reflexão difusa é captada (SCHAFFER, 2011).

Com resultados obtidos por reflectância, pode-se obter o *bandgap* do material estudado, fazendo-se a conversão dos eixos do gráfico fornecido através do método de Kubelka-Munk (E31 a E33), onde  $R$  é a Reflectância de cada comprimento de onda do espectro,  $F(R)$  é a função de Kubelka-Munk, e  $C$  é Concentração mássica (CONCEIÇÃO et al., 2001):

$$F(R)_\lambda = \frac{(1-R_\lambda)^2}{2R_\lambda} \quad (\text{E31})$$

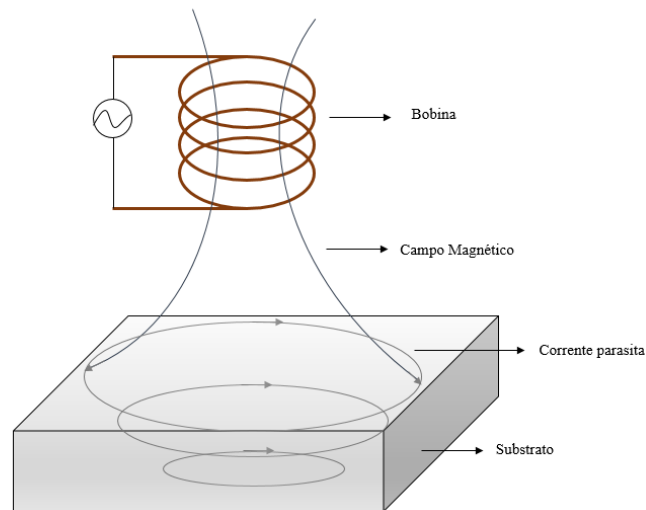
$$F(R)_{1+2+\dots+n} = c_1 F(R)_1 + c_2 F(R)_2 + \dots + c_n F(R)_n \quad (\text{E32})$$

$$R = 1 + F(R)_\lambda - \sqrt{2F(R)_\lambda + (F(R)_\lambda)^2} \quad (\text{E33})$$

### 3.6.7 Corrente parasita

Quando uma bobina é sujeita a uma corrente alternada (Figura 24), é gerado um campo magnético. Este campo, ao penetrar em um material condutor, gera correntes parasitas que irão induzir outro campo magnético, igual ao primeiro, porém de sentido contrário. Alguns fatores podem alterar as correntes parasitas, como isolamento, espessura do substrato, mudanças na estrutura do material, acarretando uma mudança na impedância, que é o valor medido pelo equipamento (LIMA, 2014; MARQUES, 2017).

**Figura 24:** Representação esquemática do funcionamento de um equipamento de corrente parasita.



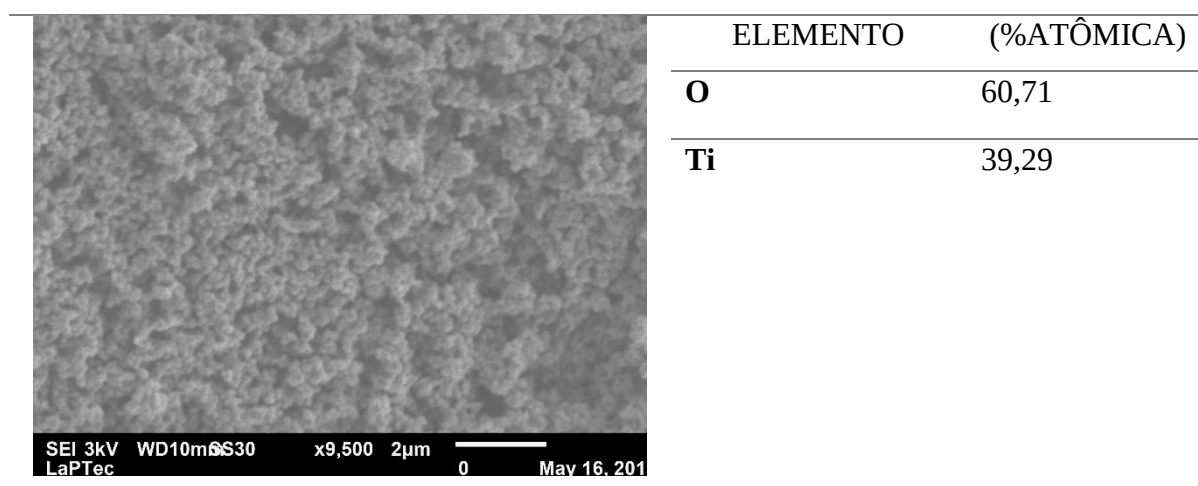
Fonte: LIMA (2014).

## 4 MATERIAIS E MÉTODOS

### 4.1 Caracterização do reagente fotocatalítico

O reagente fotocatalítico, dióxido de titânio, comercial, na forma de pó, foi caracterizado através das técnicas de Microscopia Eletrônica de Varredura, Figura 25, (JEOL JSM-6010LA – do Laboratório Multiusuário de Caracterização de Materiais, LMCMat – UNESP, Sorocaba), no modo de elétrons secundários (SEI), 3 kV, WD 10 mm, SS30; Espectrometria de Energia Dispersiva, com energia de 10 kV, WD 10 mm, SS60 e; Difratometria de Raios-X (SHIMADZU XRD-6100, equipamento Multiusuário da UFSCAR, Sorocaba), Figura 26, que usa radiação de Cu-K $\alpha$  ( $\lambda = 1,54$  nm), modo  $\theta$ -2 $\theta$ , nas condições de 40 kV, 30 mA, *scan speed* de 1°/min, e *scan range* de 10 a 80°.

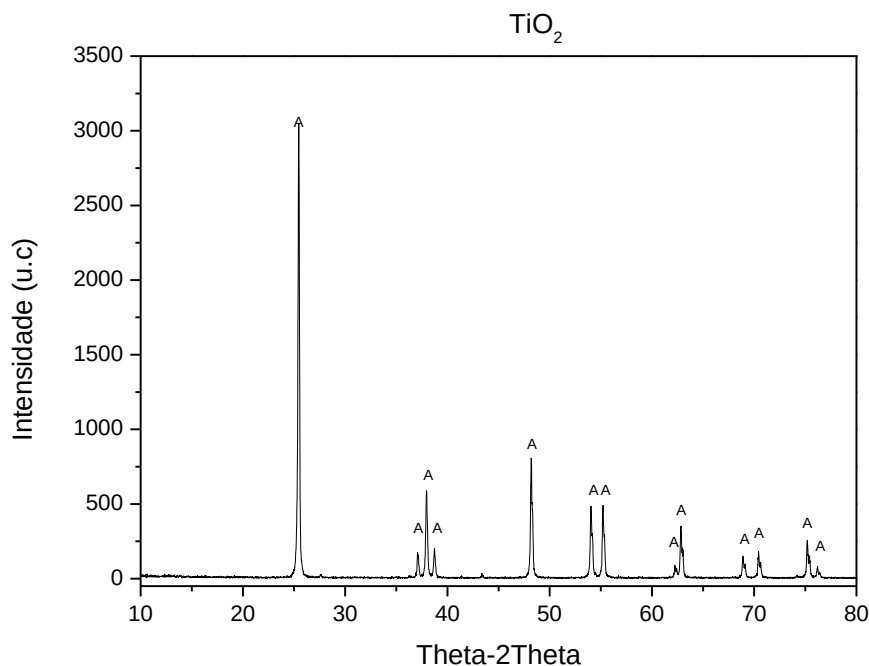
**Figura 25:** Micrografia do pó de dióxido de titânio e porcentagem atômica obtida por EDS.



Fonte: O autor (2019).

Pela Figura 25, constata-se que o pó utilizado é composto apenas de titânio e oxigênio, tratando-se do dióxido de titânio, pela proximidade com a estequiometria do composto, sendo verificada a estrutura cristalina na Figura 26, que apresentou apenas a forma de anatase. A micrografia obtida mostra uma amostra de granulometria de escala nanométrica, já que apresenta grãos menores que 2 µm, em uma ampliação de 9500 x, e também homogênea.

**Figura 26:** Difratoograma do pó de dióxido de titânio, onde (A) é referente aos picos de anatase.



Fonte: O autor (2019).

## 4.2 Preparo e caracterização do substrato de alumínio 1230 e Galvalume

O substrato utilizado foi a liga de alumínio 1230, com a composição apresentada na Tabela 2, de têmpera H14, com ponto de fusão de 658°C, condutividade elétrica de 56% I.A.C.S (*International Annealed Copper Standard*) e condutividade térmica de 0,52-0,54 cal/cms°C (IMPÉRIO DOS METAIS, 2018).

**Tabela 2:** Elementos, porcentagem em massa, da liga de alumínio 1230.

| Elemento | Al   | Si + Fe | Cu   | Mn   | Zn   | Ti   | Outros |
|----------|------|---------|------|------|------|------|--------|
| (%)      | 99,0 | 1,0     | 0,05 | 0,05 | 0,10 | 0,05 | 0,15   |

O substrato de alumínio galvanizado Galvalume apresenta a seguinte composição, Tabela 3 (GRUPO PIZZINATTO, 2018).

**Tabela 3:** Elementos, porcentagem em massa, do alumínio Galvalume.

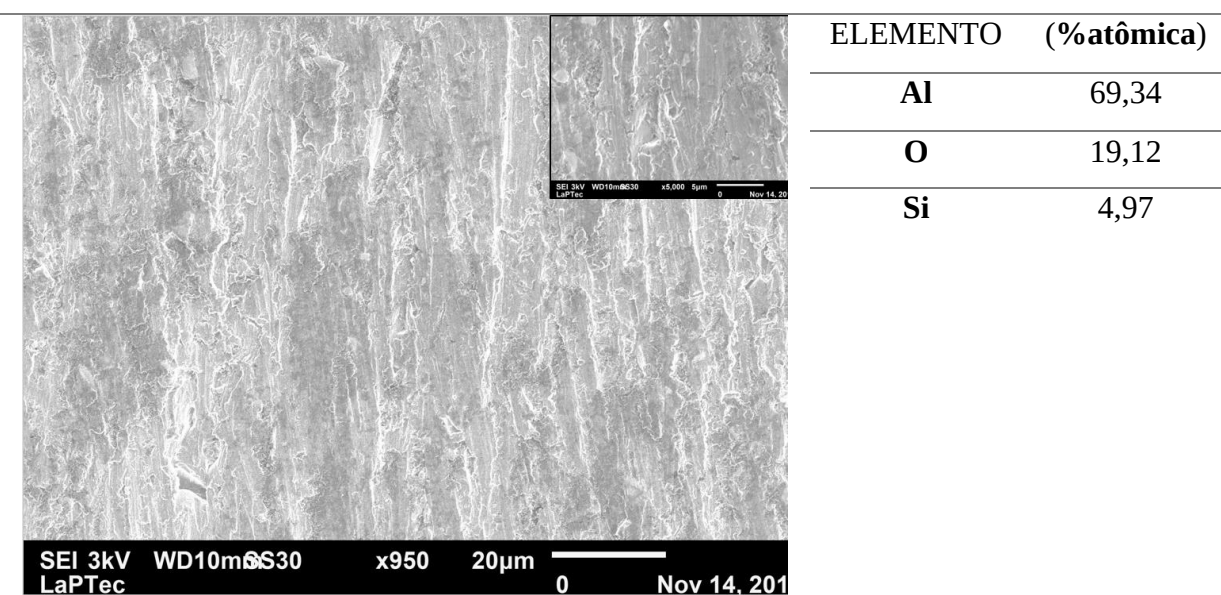
| <b>Elemento</b> | <b>Al</b> | <b>Zn</b> | <b>Si</b> |
|-----------------|-----------|-----------|-----------|
| <b>(%)</b>      | 55        | 43,5      | 1,5       |

O substrato de alumínio apresentou a dimensão de 25 x 30 x 15 mm, enquanto o substrato de alumínio galvanizado tem uma dimensão de 25 x 30 x 4 mm, ambos providos de furo de 2 mm, na parte superior, para fixação dos mesmos no eletrodo.

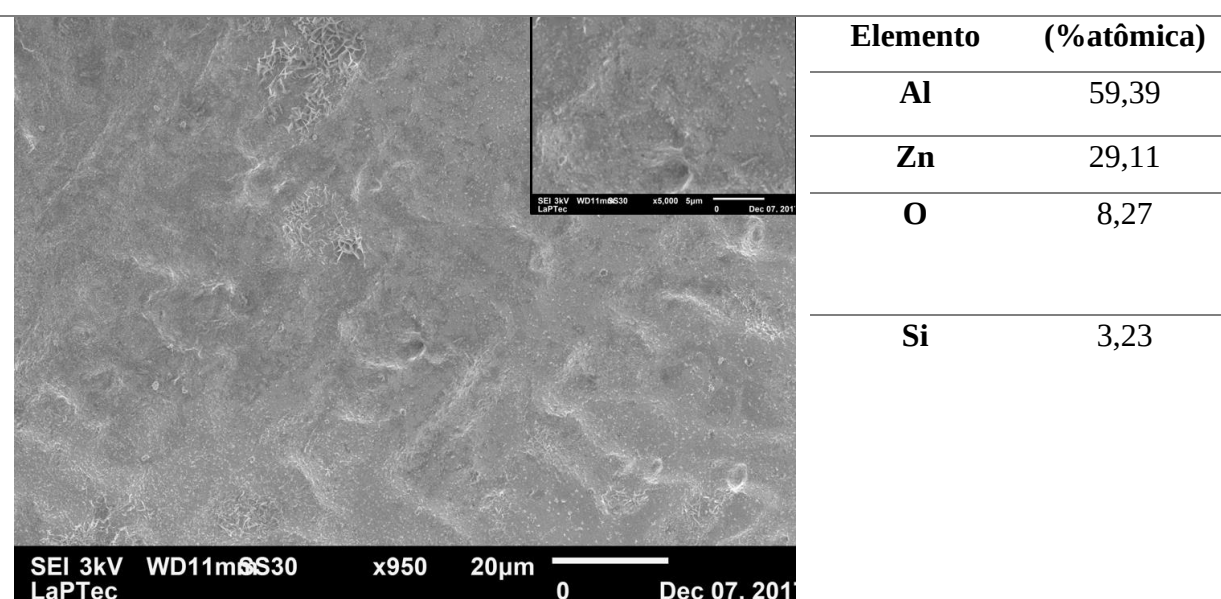
Para maior homogeneidade dos substratos de alumínio, estes foram polidos com lixas de 400, 500, 1230, 1500, 2000 e 2500 mesh, em ambos os lados; as bordas foram lixadas com o auxílio de uma micro-retífica, apenas para remoção das rebarbas. Os substratos de alumínio galvanizado foram lixados apenas nas bordas. Após o polimento, os substratos foram limpos em banho de ultrassom (Cristófoli Biosegurança, do Laboratório de Plasmas Tecnológicos, LaPTec) com detergente especial (Det Limp S32) e água destilada por 480 s; água destilada por 960 s e, por último, álcool isopropílico por 960 s. Os substratos foram secos com um soprador térmico (Black & Decker® Profissional - do Laboratório de Plasmas Tecnológicos, LaPTec).

A caracterização do alumínio e do Galvalume foi feita por Microscopia Eletrônica de Varredura, Figura 27, no modo de elétrons secundários (SEI), 3 kV, WD 10 mm, SS30, com ampliação de 950 e 5000x; Espectrometria de Energia Dispersiva, com energia de 10 kV, WD 10 mm, SS60, ampliação de 5000x em duas áreas distintas; e Difratometria de Raios-X, Figura 28, no modo Theta-2Theta, nas condições de 40 kV, 30 mA, *scan mode* contínuo, passo de 0,02°, *scan speed* de 1°/min, ângulo rasante de 5° e *scan range* de 10 a 80°.

**Figura 27:** Micrografia da liga de alumínio e do Galvalume, com ampliações de 950 e 5000x e seus respectivos elementos, em porcentagem média atômica.



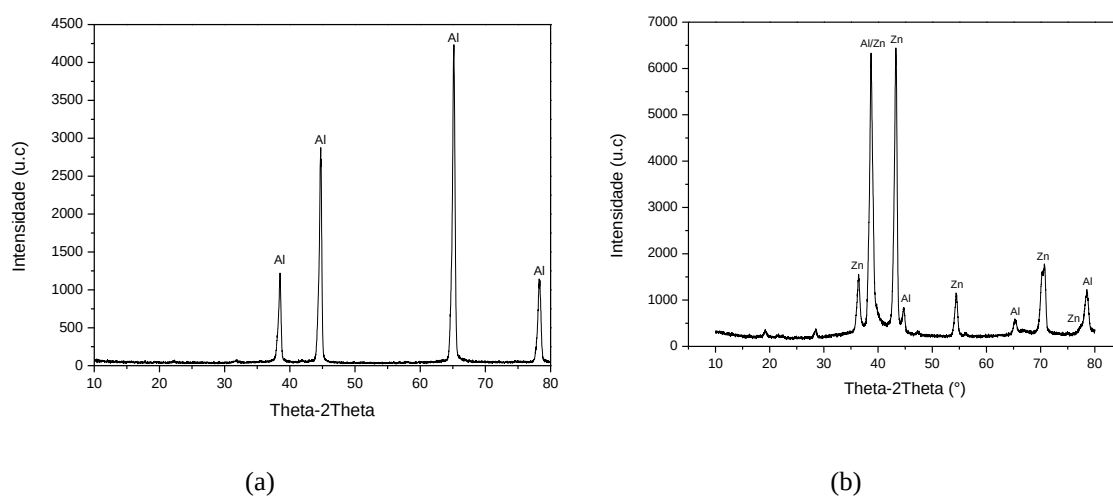
LIGA DE ALUMÍNIO 1230



ALUMÍNIO GALVANIZADO GALVALUME

Fonte: O autor (2019).

Pela Figura 27, nota-se que apesar do polimento, a superfície possui várias imperfeições. A análise por EDS mostrou que há presença de óxido de alumínio, que ocorre pela oxidação natural do Al com o ar. O alumínio galvanizado apresenta uma superfície mais homogênea e também alguns padrões regulares que lembram “estrias”, ocorre ainda grande presença de Zn. Este efeito pode ser devido à maior dureza do alumínio que do zinco.

**Figura 28:** Difratoograma da (a) liga de alumínio 1230 e, (b) Galvalume

Fonte: O autor (2019).

A análise do difratograma da liga 1230, a partir do programa Search-Match®, mostrou apenas a fase do alumínio puro, de estrutura cúbica, com os picos em 38,4°; 44,8°; 65,1° e 78,3°. A liga Galvalume apresenta as fases de alumínio, e zinco, na forma hexagonal, com os picos em 36,30°; 38,88°; 43,23°; 54,24°; 70,06°; 70,66° e 77,03°.

### 4.3 Tratamento dos substratos por oxidação eletrolítica assistida por plasma

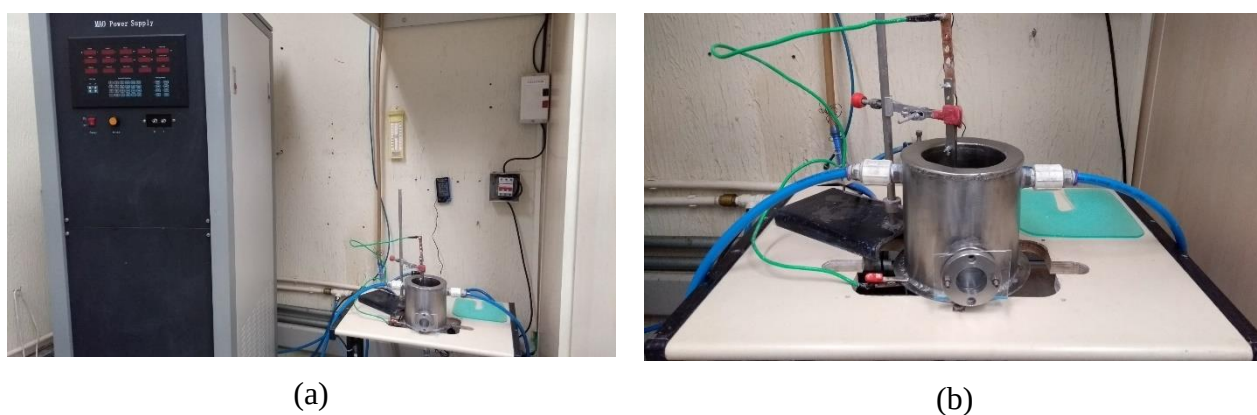
#### 4.3.1 Especificações do equipamento de plasma eletrolítico

O sistema utilizado para tratamento das amostras (Figura 29) é constituído de uma fonte de tensão pulsada MAO-30 da Plasma Technology Ltd. (do LaPTec- UNESP, Sorocaba), as especificações constam no Quadro 5; uma cuba com refrigeração; um eletrodo suspenso e, um relógio termo-hidrômetro Minipa® para medição de temperatura externa da cuba. Segundo Yerokhin et al. (1999), uma fonte pulsada permite o maior controle da duração dos arcos, podendo-se controlar a temperatura. O sistema pode ser usado tanto no modo galvanostático quanto no potenciostático, sendo este último o utilizado nesse trabalho.

**Quadro 5:** Especificações da fonte de tensão MAO-30 da Plasma Technology Ltd.

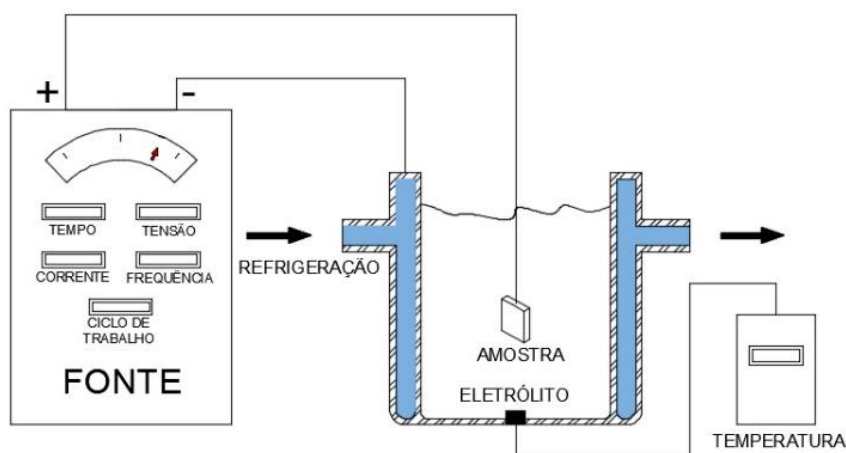
|                         |                                                    |
|-------------------------|----------------------------------------------------|
| Tensão (V)              | Polo positivo: 80 – 800<br>Polo negativo: 20 – 200 |
| Frequência (Hz)         | 30 – 3000                                          |
| Razão +/- da Frequência | 1-15                                               |
| Corrente de saída (A)   | 3 – 30                                             |
| Ciclo de trabalho (%)   | 10 – 80                                            |

Fonte: PLASMA TECHNOLOGY, [s.d].

**Figura 29:** (a) fonte de tensão e cuba, (b) a cuba para deposição, com o eletrodo suspenso, em detalhe.

Fonte: O autor (2019).

A Figura 30 mostra uma representação esquemática do sistema eletrolítico, onde o substrato a ser tratado é fixado na pinça, parte anódica, sendo o catodo, a cuba de inox, ligado diretamente na fonte.

**Figura 30:** Representação esquemática do sistema de PEO.

Fonte: Paulo Silas Oliveira.

Devido ao aquecimento da solução, apesar da refrigeração, e consequente ebulição da mesma, uma tampa, para a cuba inox, foi projetada, a fim de diminuir o percentual evaporado (Figura 31).

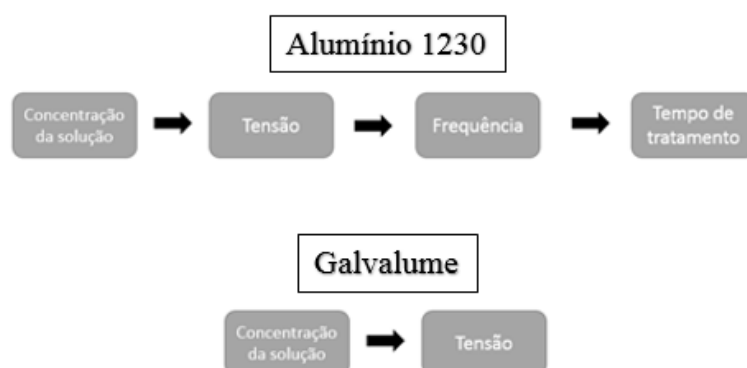
**Figura 31:** Tampa projetada para diminuir evaporação e escape de solução.



Fonte: O autor (2019).

#### **4.3.2 Metodologia para execução de experimentos**

O tratamento das amostras de alumínio 1230 foi realizado de acordo com a sequência da Figura 32. Partindo de uma condição previamente testada, primeiramente, estudou-se a concentração da solução, encontrando-se a condição de maior deposição de titânio, a partir da análise por EDS, e também aquela com maior recobrimento do substrato. Após essa análise, seguiu-se para o estudo da tensão. O processo de seleção da melhor condição foi o mesmo para o da concentração. Após este estudo, passou-se para a frequência e tempo de tratamento das amostras. Para as amostras de Galvalume, foi realizado o mesmo procedimento, porém foram feitos os estudos de concentração e tensão apenas. Os parâmetros estudados, para cada fase da sequência de estudo, estão descritos nos itens seguintes.

**Figura 32:** Esquematização da sequência do estudo do tratamento das amostras.

Fonte: O autor (2019).

#### 4.3.2.1 Estudo do efeito da concentração da solução eletrolítica

- **Substrato de alumínio 1230**

Para as amostras, a partir de substrato de alumínio, foram estabelecidas as condições iniciais fixas de tensão, frequência, ciclo de trabalho e tempo de tratamento, como mostra a Tabela 4. A concentração de dióxido de titânio ( $\text{TiO}_2$ ) e hidróxido de potássio (KOH) foram variadas, perfazendo um total de 15 condições. KOH foi adicionado para corrigir a condutividade do eletrólito.

**Tabela 4:** Condições testadas para obter a melhor concentração. A designação da amostra se refere a A, alumínio e C, concentração.

| Amostra | KOH (g/L) | TiO <sub>2</sub><br>(g/L) | Tensão<br>(V) | Frequência<br>(Hz) | Ciclo de<br>trabalho<br>(%) | Tempo<br>(min) |
|---------|-----------|---------------------------|---------------|--------------------|-----------------------------|----------------|
| AC1     | 2         | 2                         | 450           | 300                | 60                          | 20             |
| AC2     | 2,5       | 2                         | 450           | 300                | 60                          | 20             |
| AC3     | 3         | 2                         | 450           | 300                | 60                          | 20             |
| AC4     | 2         | 4                         | 450           | 300                | 60                          | 20             |
| AC5     | 2,5       | 4                         | 450           | 300                | 60                          | 20             |

|             |     |    |     |     |    |    |
|-------------|-----|----|-----|-----|----|----|
| <b>AC6</b>  | 3   | 4  | 450 | 300 | 60 | 20 |
| <b>AC7</b>  | 2   | 6  | 450 | 300 | 60 | 20 |
| <b>AC8</b>  | 2,5 | 6  | 450 | 300 | 60 | 20 |
| <b>AC9</b>  | 3   | 6  | 450 | 300 | 60 | 20 |
| <b>AC10</b> | 2   | 8  | 450 | 300 | 60 | 20 |
| <b>AC11</b> | 2,5 | 8  | 450 | 300 | 60 | 20 |
| <b>AC12</b> | 3   | 8  | 450 | 300 | 60 | 20 |
| <b>AC13</b> | 2   | 10 | 450 | 300 | 60 | 20 |
| <b>AC14</b> | 2,5 | 10 | 450 | 300 | 60 | 20 |
| <b>AC15</b> | 3   | 10 | 450 | 300 | 60 | 20 |

Fonte: O autor (2019).

- **Substrato de Galvalume**

Assim como para o alumínio, as concentrações de KOH e TiO<sub>2</sub> foram variadas, enquanto que as condições fixadas foram de tensão, frequência, ciclo de trabalho e tempo de tratamento, como mostra a Tabela 5.

**Tabela 5:** Condições testadas para obter a melhor concentração. A designação da amostra se refere a G, Galvalume e C, concentração.

| <b>Amostra</b> | <b>KOH (g/L)</b> | <b>TiO<sub>2</sub><br/>(g/L)</b> | <b>Tensão<br/>(V)</b> | <b>Frequência<br/>(Hz)</b> | <b>Ciclo de<br/>trabalho<br/>(%)</b> | <b>Tempo<br/>(min)</b> |
|----------------|------------------|----------------------------------|-----------------------|----------------------------|--------------------------------------|------------------------|
| <b>GC1</b>     | 1                | 2                                | 400                   | 300                        | 60                                   | 20                     |
| <b>GC2</b>     | 2                | 2                                | 400                   | 300                        | 60                                   | 20                     |
| <b>GC3</b>     | 3                | 2                                | 400                   | 300                        | 60                                   | 20                     |
| <b>GC4</b>     | 1                | 4                                | 400                   | 300                        | 60                                   | 20                     |
| <b>GC5</b>     | 2                | 4                                | 400                   | 300                        | 60                                   | 20                     |
| <b>GC6</b>     | 3                | 4                                | 400                   | 300                        | 60                                   | 20                     |
| <b>GC7</b>     | 1                | 6                                | 400                   | 300                        | 60                                   | 20                     |
| <b>GC8</b>     | 2                | 6                                | 400                   | 300                        | 60                                   | 20                     |
| <b>GC9</b>     | 3                | 6                                | 400                   | 300                        | 60                                   | 20                     |
| <b>GC10</b>    | 1                | 8                                | 400                   | 300                        | 60                                   | 20                     |

|             |   |    |     |     |    |    |
|-------------|---|----|-----|-----|----|----|
| <b>GC11</b> | 2 | 8  | 400 | 300 | 60 | 20 |
| <b>GC12</b> | 3 | 8  | 400 | 300 | 60 | 20 |
| <b>GC13</b> | 1 | 10 | 400 | 300 | 60 | 20 |
| <b>GC14</b> | 2 | 10 | 400 | 300 | 60 | 20 |
| <b>GC15</b> | 3 | 10 | 400 | 300 | 60 | 20 |

Fonte: O autor (2019).

#### 4.3.2.2 Estudo do efeito da tensão

- **Substrato de alumínio 1230**

A partir da otimização da solução eletrolítica, variou-se a tensão, fixando-se os demais parâmetros (Tabela 6).

**Tabela 6:** Condições testadas para obter a melhor tensão. A designação da amostra se refere a A, alumínio e T, tensão. \*condição estudada no quesito concentração.

| <b>Amostra</b> | <b>KOH (g/L)</b> | <b>TiO<sub>2</sub><br/>(g/L)</b> | <b>Tensão<br/>(V)</b> | <b>Frequência<br/>(Hz)</b> | <b>Ciclo de<br/>trabalho<br/>(%)</b> | <b>Tempo<br/>(min)</b> |
|----------------|------------------|----------------------------------|-----------------------|----------------------------|--------------------------------------|------------------------|
| <b>AT1</b>     | 3                | 10                               | 400                   | 300                        | 60                                   | 20                     |
| <b>AT2</b>     | 3                | 10                               | 425                   | 300                        | 60                                   | 20                     |
| <b>AC15*</b>   | 3                | 10                               | 450                   | 300                        | 60                                   | 20                     |
| <b>AT4</b>     | 3                | 10                               | 475                   | 300                        | 60                                   | 20                     |
| <b>AT5</b>     | 3                | 10                               | 500                   | 300                        | 60                                   | 20                     |

Fonte: O autor (2019).

- **Substrato de Galvalume**

Assim como para o alumínio, com a obtenção da melhor concentração estudada, a tensão foi variada de acordo com mostra a Tabela 7. A tensão de 500 V foi estudada, mas descartada pela alta evaporação da solução.

**Tabela 7:** Condições testadas para obter a melhor tensão. A designação da amostra se refere a G, Galvalume e T, tensão. \*condição estudada no quesito concentração.

| <b>Amostra</b> | <b>KOH<br/>(g/L)</b> | <b>TiO<sub>2</sub><br/>(g/L)</b> | <b>Tensão<br/>(V)</b> | <b>Frequência<br/>(Hz)</b> | <b>Ciclo de<br/>trabalho<br/>(%)</b> | <b>Tempo<br/>(min)</b> |
|----------------|----------------------|----------------------------------|-----------------------|----------------------------|--------------------------------------|------------------------|
| <b>GT400*</b>  | 3                    | 8                                | 400                   | 300                        | 60                                   | 20                     |
| <b>GT425</b>   | 3                    | 8                                | 425                   | 300                        | 60                                   | 20                     |
| <b>GT450</b>   | 3                    | 8                                | 450                   | 300                        | 60                                   | 20                     |
| <b>GT475</b>   | 3                    | 8                                | 475                   | 300                        | 60                                   | 20                     |

Fonte: O autor (2019).

#### 4.3.2.3 Estudo do efeito da frequência

- **Substrato de alumínio 1230**

O estudo da tensão reverteu em duas vertentes, uma com tensão em 450 V e outra com 475 V, já que os resultados foram similares, necessitando averiguar qual tensão ofereceria a melhor superfície, para fotocatalise, ao se mudar a frequência. Assim, a Tabela 8 mostra os estudos realizados de frequência.

**Tabela 8:** Condições testadas para obter a melhor frequência. A designação da amostra se refere a A, alumínio, F, frequência, 1 a tensão de 450 V e 2 a tensão de 475 V. \*condição estudada no quesito concentração; \*\*condição estudada no quesito tensão.

| <b>Amostra</b>   | <b>KOH<br/>(g/L)</b> | <b>TiO<sub>2</sub><br/>(g/L)</b> | <b>Tensão<br/>(V)</b> | <b>Frequência<br/>(Hz)</b> | <b>Ciclo de<br/>trabalho<br/>(%)</b> | <b>Tempo<br/>(min)</b> |
|------------------|----------------------|----------------------------------|-----------------------|----------------------------|--------------------------------------|------------------------|
| <b>AF1-60</b>    | 3                    | 10                               | 450                   | 60                         | 60                                   | 20                     |
| <b>AF2-60</b>    | 3                    | 10                               | 475                   | 60                         | 60                                   | 20                     |
| <b>AF1-300*</b>  | 3                    | 10                               | 450                   | 300                        | 60                                   | 20                     |
| <b>AF2-300**</b> | 3                    | 10                               | 475                   | 300                        | 60                                   | 20                     |
| <b>AF1-500</b>   | 3                    | 10                               | 450                   | 500                        | 60                                   | 20                     |
| <b>AF2-500</b>   | 3                    | 10                               | 475                   | 500                        | 60                                   | 20                     |
| <b>AF1-700</b>   | 3                    | 10                               | 450                   | 700                        | 60                                   | 20                     |
| <b>AF2-700</b>   | 3                    | 10                               | 475                   | 700                        | 60                                   | 20                     |

|                |   |    |     |     |    |    |
|----------------|---|----|-----|-----|----|----|
| <b>AF1-900</b> | 3 | 10 | 450 | 900 | 60 | 20 |
| <b>AF2-900</b> | 3 | 10 | 475 | 900 | 60 | 20 |

Fonte: O autor (2019).

#### 4.3.2.4 Estudo do tempo

- **Substrato de alumínio 1230**

A partir do estudo da frequência, foi escolhida uma amostra onde foram tomados os parâmetros para o estudo do tempo, como mostra a Tabela 9.

**Tabela 9:** Condições para obtenção da melhor amostra de tempo, onde A refere-se a alumínio e T a tempo.

\*Amostra analisada no estudo da frequência

| <b>Amostra</b> | <b>KOH<br/>(g/L)</b> | <b>TiO<sub>2</sub><br/>(g/L)</b> | <b>Tensão<br/>(V)</b> | <b>Frequência<br/>(Hz)</b> | <b>Ciclo de<br/>trabalho<br/>(%)</b> | <b>Tempo<br/>(minutos)</b> |
|----------------|----------------------|----------------------------------|-----------------------|----------------------------|--------------------------------------|----------------------------|
| <b>AT1M</b>    | 3                    | 10                               | 450                   | 900                        | 60                                   | 1                          |
| <b>AT5M</b>    | 3                    | 10                               | 450                   | 900                        | 60                                   | 5                          |
| <b>AT10M</b>   | 3                    | 10                               | 450                   | 900                        | 60                                   | 10                         |
| <b>AT15M</b>   | 3                    | 10                               | 450                   | 900                        | 60                                   | 15                         |
| <b>AT20M*</b>  | 3                    | 10                               | 450                   | 900                        | 60                                   | 20                         |

Fonte: O autor (2019).

#### 4.3.3 Técnicas para caracterização do substrato e dos revestimentos obtidos pela oxidação eletrolítica assistida por plasma

- **Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e Espectrometria de Dispersão de Energia (EDS)**

A morfologia das amostras foi caracterizada pela técnica de Microscopia eletrônica de varredura (JEOL JSM-6010LA - Figura 33), sendo que duas regiões diferentes de cada amostra foram analisadas pelo modo de elétrons secundários (SEI), com uma tensão de 3 kV, *work distance* de 9 mm, *spot size* de 30. A composição elementar das amostras foi feita

por um Espectrômetro de Dispersão de Energia, Dry SD Hyper (EX-94410T1L11) com resolução de 129 a 133 eV para a linha Mn K $\alpha$  à 3000 cps, acoplado ao MEV. As análises foram feitas em duas regiões, por pontos (quatro em cada região) e por mapa percentual.

**Figura 33:** Microscópio eletrônico de varredura, localizado no LaPtec.



Fonte: O autor (2019).

- **Difratometria de Raios-X (DRX)**

A análise cristalográfica das amostras foi feita por um difratômetro de raios-X SHIMADZU XRD-6100, localizado no Laboratório multi-usuário da UFSCAR - Sorocaba (Figura 34) no modo Theta-2Theta, ângulo rasante de 5°, nas condições de 40 kV, 30 mA, na faixa de varredura dos ângulos de 10 a 80° e velocidade de 1°/min. As amostras foram fixadas em um suporte de inox com o auxílio de fita dupla face e, este, acoplado ao DRX por um sistema de vácuo. Os difratogramas foram analisados através do programa SearchMatch®. Este equipamento foi utilizado para a análise das amostras de concentração, tensão e frequência.

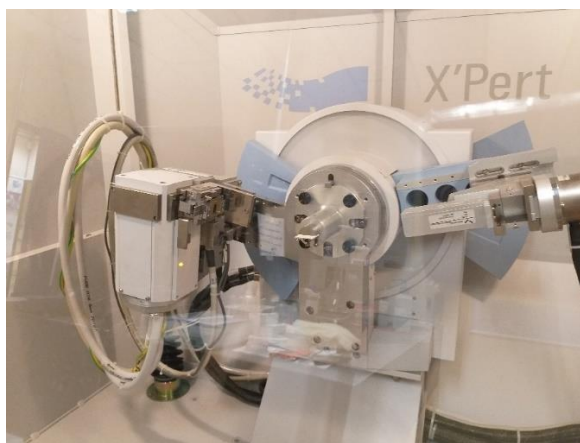
**Figura 34:** Difratormetro de Raios-X da UFSCAR, Sorocaba. A foto mostra o posicionamento da amostra por um suporte a vácuo.



Fonte: o autor (2019).

Para o refinamento de Rietveld, utilizou-se o difratômetro de raios-X, PANalytical X'Pert Pro - Figura 35, radiação de Cu-K $\alpha$  ( $\lambda = 1,54$  nm), do Laboratório de Plasmas Tecnológicos, localizado na UNESP- Sorocaba. Os parâmetros utilizados foram varredura dos ângulos de 10 a 80°, *step size* de 0,02, tempo por passo de 5 s, no modo theta-2theta, tensão de 40 kV, corrente de 30 mA e fenda de 1/2°. O refinamento de Rietveld foi feita a partir do programa Match!® que utiliza base própria e também o programa Full Proof. O tamanho médio dos cristalitos também foi analisado através do Match!®.

**Figura 35:** Difratormetro de raios-X da PANalytical, localizado na UNESP.



Fonte: O autor (2019).

Para as demais análises de tempo, do alumínio, foram utilizados os parâmetros de 10 a 80°, *step size* de 0,02, tempo por passo de 1 s, no modo theta-2theta, tensão de 40 kV, corrente de 30 mA e fenda de 1°.

- **Espectroscopia de Infravermelho**

As ligações químicas dos revestimentos foram analisadas por Espectroscopia de Absorção na Região do Infravermelho com Transformada de Fourier, no modo de transmitância, através do equipamento Jasco FTIR-410, no Laboratório de Plasmas Tecnológicos LaPTec da UNESP de Sorocaba - Figura 36. As amostras foram submetidas a 128 varreduras, na faixa de número de onda de  $4000\text{ cm}^{-1}$  a  $400\text{ cm}^{-1}$ , com resolução de  $2\text{ cm}^{-1}$ .

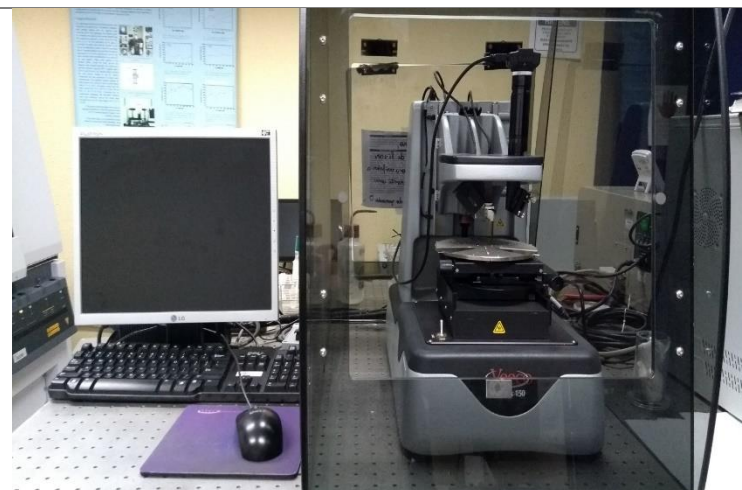
**Figura 36:** Espectrômetro de absorção do Infravermelho, localizado no LaPTec.



Fonte: O autor (2019).

- **Rugosidade dos revestimentos e dos substratos**

A rugosidade dos revestimentos foi verificada através de um perfilômetro Veeco DekTak ISO (do Laboratório de Plasmas Tecnológicos – LaPTec, UNESP, Sorocaba). Cada amostra foi medida 10 vezes em diferentes regiões, obtendo-se uma média aritmética, a partir do  $R_a$ , calculado pelo equipamento. A Figura 37 mostra o equipamento utilizado para a análise de rugosidade e as condições.

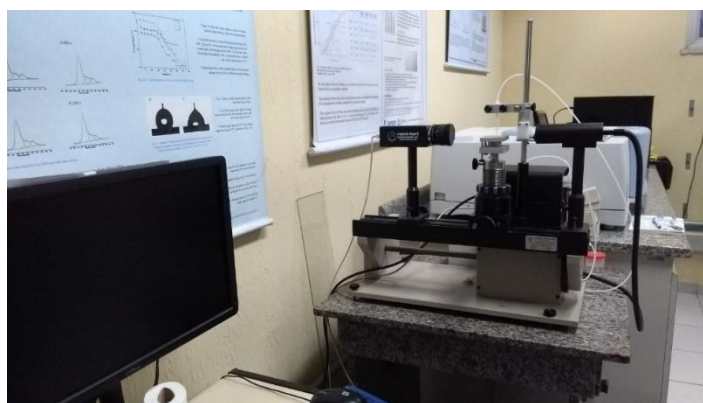
**Figura 37:** Perfilômetro, localizado no LaPTec.**CONDIÇÕES DE MEDIDA**

|                               |                                      |
|-------------------------------|--------------------------------------|
| <b>Raio da ponta</b>          | 12,5 $\mu\text{m}$                   |
| <b>Duração</b>                | 12 segundos                          |
| <b>Resolução</b>              | 0,16<br>$\mu\text{m}/\text{amostra}$ |
| <b>Carga</b>                  | 3 mg                                 |
| <b>Comprimento de análise</b> | 650 $\mu\text{m}$                    |

Fonte: O autor (2019).

- **Molhabilidade**

A molhabilidade das amostras foi verificada através do goniômetro Ramé-Hart 100-00 (Figura 38), do Laboratório de Plasmas Tecnológicos (LaPTec), da UNESP de Sorocaba. O equipamento consta de uma fonte de luz, uma câmera de captura de imagem e um gotejador automático. Através das imagens, o software DropImage calcula os ângulos entre a gota e o plano de suporte. Foi realizado o gotejamento, com água, de três gotas, cada uma de 2,5  $\mu\text{L}$ , em regiões diferentes, sendo que cada gota foi medida dez vezes.

**Figura 38:** Goniômetro, do LaPTec, utilizado para análise de molhabilidade.

Fonte: O autor (2019).

- **Perfilometria Óptica**

A perfilometria óptica foi realizada através de um Microscópio confocal de varredura a laser, modelo VK-X200 Keyence - Figura 39, localizado no Laboratório Nacional de Nanotecnologia (LNNano), em Campinas. As imagens foram feitas na dimensão de  $288,3 \times 200 \times 715 \mu\text{m}$ , sendo realizadas três imagens por amostra, nos modos: topo, centro e parte inferior. Além da topografia, foi estudada a área superficial e relação área superficial/área.

**Figura 39:** Equipamento utilizado para a análise de perfilometria óptica, localizado no Laboratório Nacional de Nanotecnologia.



Fonte: LNNANO, 2018.

- **Espessura por corrente parasita**

A espessura dos revestimentos obtidos, a partir do tratamento a plasma, foi analisada através da técnica de corrente parasita, através de equipamento Minipo MCT-401 (Figura 40). Trata-se de um método não destrutivo, onde a sonda do equipamento é pressionada contra a amostra, que irá fornecer a espessura da camada isolante sobre o substrato condutor. Foram feitas 10 medidas em cada amostra, sendo, então, obtida a média aritmética.

**Figura 40:** Equipamento de corrente parasita utilizado na leitura da espessura dos revestimentos. Propriedade de Thaís Matiello.



Fonte: O autor (2019).

- **Bandgap**

O *bandgap* das amostras foi verificado a partir da técnica de reflectância, utilizando-se um Espectrofotômetro UV-3600 Shimadzu, localizado na UFSCar -Sorocaba (Figura 41). A faixa de análise foi de 500 a 200 nm. A resolução de 0,2 nm. Os cálculos para encontrar os valores de *bandgap* foram feitos através do método de Kubelka-Munk.

**Figura 41:** Espectrofotômetro de UV-Vis utilizado para obter o *bandgap* das amostras.



Fonte: SHIMADZU, 2019.

- **Atividade fotocatalítica**

A eficiência da degradação, de compostos orgânicos, dos revestimentos foi analisada a partir do ensaio de atividade fotocatalítica. Nesse ensaio, foram utilizados dois fotoreatores, um de luz UV - Figura 42, e outro de luz natural -Figura 43, que foram

confeccionados pelo autor, a partir das sugestões da Professora Dr<sup>a</sup>. Ana Maria Ferrari Lima, da Universidade Tecnológica Federal do Paraná e visita ao fotoreator do referido Instituto. Os citados reatores encontram-se no Núcleo de Automação e Tecnologias Limpas NATEL, na UNESP-Sorocaba.

**Figura 42:** Imagem do fotoreator confeccionado e suas especificações.

|                                                                                    | <b>Especificações do fotoreator</b>                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                 |
|------------------------------------------------------------------------------------|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
|  | <ul style="list-style-type: none"> <li>- Duas lâmpadas de 60 W cada, com pico em 253,7 nm - UVC (podendo ser ligadas separadamente);</li> <li>- Um <i>cooler</i> e saída de ar;</li> <li>- Dois agitadores magnéticos Handmade;</li> <li>- Duas saídas suspensas para injeção de ar, com um aerador;</li> <li>- Duas saídas para coleta de amostra;</li> <li>- Um luxímetro digital, LightMeter modelo HS1010, acoplado na parte superior do reator.</li> <li>- Luminosidade de 2200 lux</li> </ul> |

Fonte: O autor (2019)

O reator também consta de um sistema de refrigeração, Figura 43, para manter a temperatura da solução a ser degradada.

**Figura 43:** Refrigeração, por água, projetada para o fotoreator: (a) Suportes onde ocorrem a entrada e saída de água para diminuição da temperatura das placas de Petri; (b) sistema instalado ao lado do reator fotocatalítico.



(a)



(b)

---

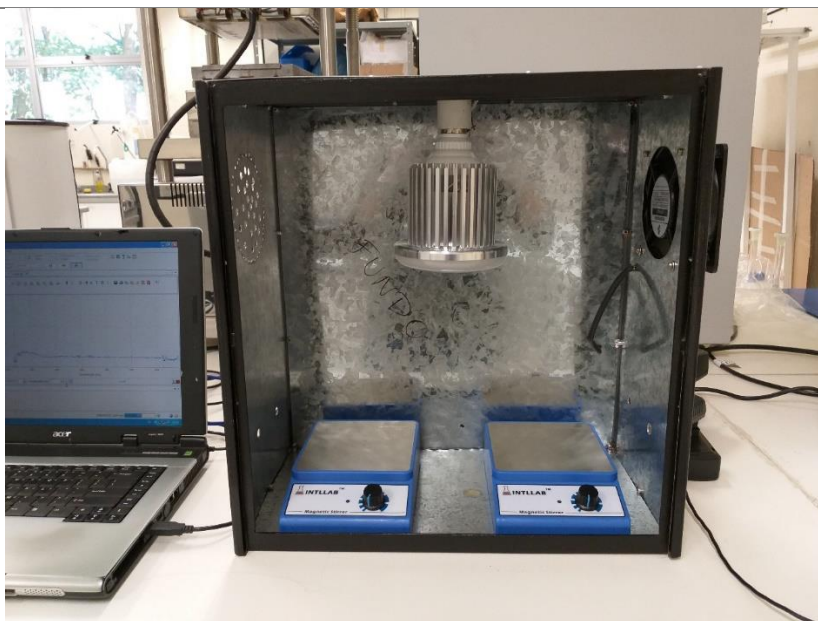
**Características do sistema:**

- Reservatório de água de 3,5 L, provido de um termômetro;
  - Duas bombas peristálticas com tensão de 12 V DC; vazão mínima com o controlador PWM de 25 mL/min; taxa de fluxo de 70 mL/min;
  - Dois controladores de velocidade com tensão de operação de 6 V-28 V DC; potência máxima de 80 W; corrente DC/CC máxima de 3A; *Duty Cycle* de 0 a 100%.
- 

Fonte: O autor (2019).

O reator de LED (Figura 45) conseguiu manter a temperatura ambiente (em torno de 23°) e, por isso, a refrigeração não foi utilizada. A temperatura da solução ficou entre 20-24°C. O luxímetro foi utilizado para verificação da intensidade luminosa, que ficou em torno de 18866 lux.

**Figura 44:** Reator de LED confeccionado e suas especificações.



- Um cooler e saída de ar;
- Dois agitadores magnéticos;
- Uma lâmpada de 105 W (Greika).

Fonte: O autor (2019).

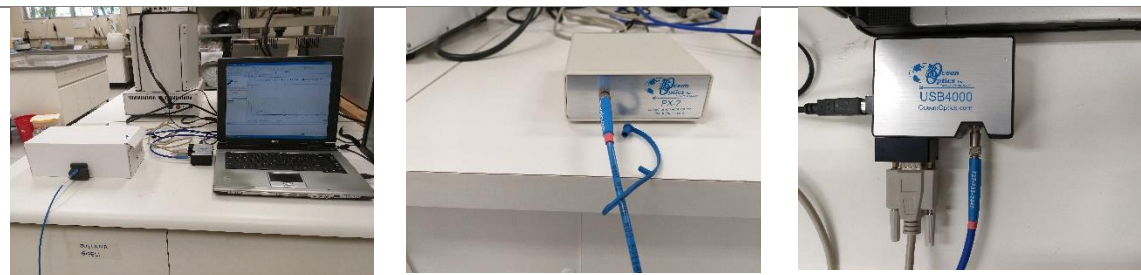
As análises de degradação do cloridrato de metformina foram verificadas através de um Espectrofotômetro UV-Vis, da Perkin Elmer, modelo Lambda 750, e também por um espectrofotômetro da Ocean Optics, modelo USB4000 e uma fonte de luz PX-2, ambos do Laboratório de Plasmas Tecnológicos (LaPTec), Figura 45 e Figura 46, respectivamente. O espectro analisado, no espectrofotômetro da Perkin, foi de 700 a 190 nm, no modo absorbância. Já no equipamento da Ocean Optics, analisou-se o pico de maior absorbância da metformina (232 nm). As medidas foram feitas em cubeta de quartzo, de duas faces polidas, da marca KASVI.

**Figura 45:** Espectrofotometro da Perkin Elmer, do LaPTec.



Fonte: O autor (2019).

**Figura 46:** Espectrofotômetro da Ocean Optics, com a fonte de luz e o espectrofotômetro.



Fonte: O autor (2019).

Uma solução de 10 mg/L de cloridrato de metformina (vendido comercialmente) foi preparada, sendo colocado 40 mL em cada placa de Petri. Após esse procedimento, a refrigeração (no caso do reator UV) e os agitadores foram ligados e, em seguida, as lâmpadas. Primeiramente, foi feito o ensaio da fotólise. A solução de metformina foi submetida então a fotodegradação, sendo medida nos tempos, 0, 15, 30, 45, 60 e 90 minutos.

Na fotocatalise heterogênea, foi realizada a fotólise por meia hora e em seguida colocadas as amostras revestidas de  $\text{TiO}_2$ , sendo três em cada Petri. Em seguida, a degradação foi analisada nos tempos 0 (começando a contagem após a fotólise), 15, 30, 45, 60, 75, 90 e 120 minutos. Cada ensaio foi realizado em triplicata.

A porcentagem de degradação foi analisada a partir da absorbância, de acordo com a equação (E31), sendo que quanto menor o valor de absorbância, maior a degradação do composto orgânico.

$$A = 100 - \frac{A_t - A_i}{A_t} \times 100 \quad (\text{E34})$$

Onde  $A$  é a absorbância,  $A_t$  é a absorbância inicial e  $A_i$  é a absorbância no tempo analisado.

## 5 RESULTADOS PARA O SUBSTRATO DE ALUMÍNIO

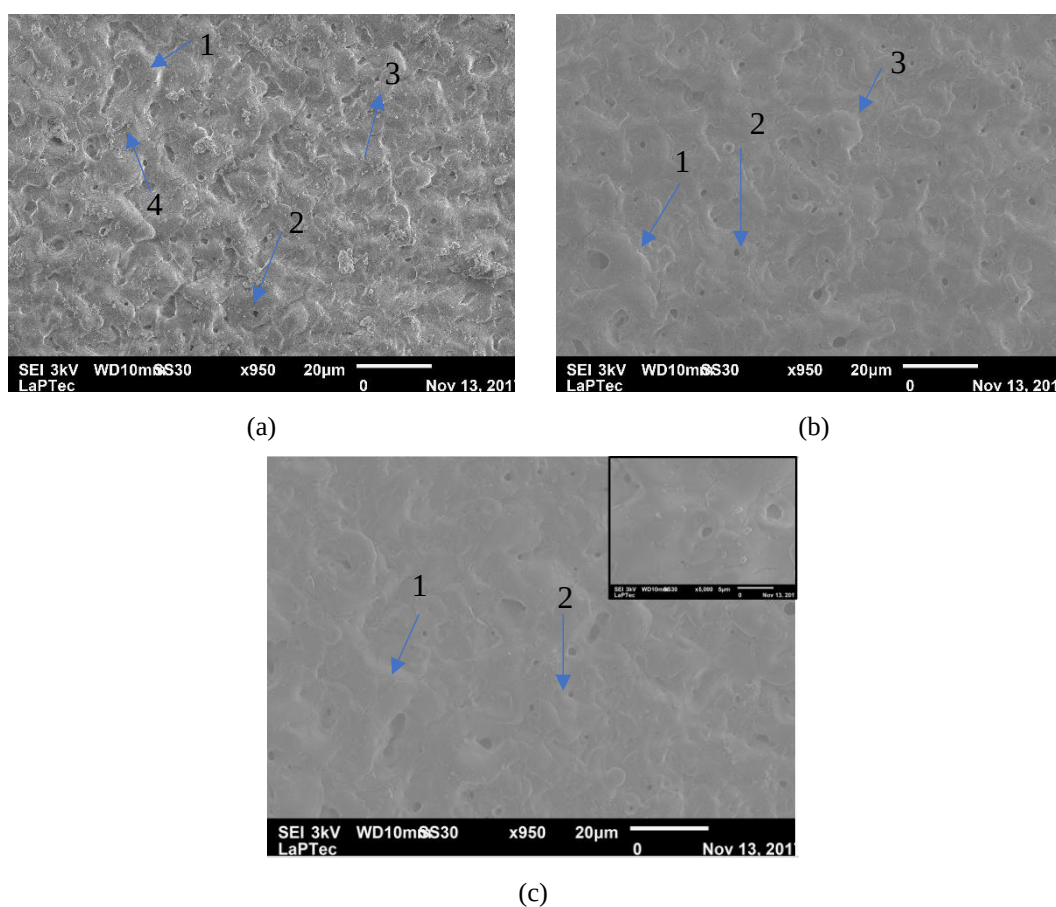
Nas seções 5.1 e 5.2 foram apresentadas as caracterizações apenas de microscopia eletrônica de varredura, espectroscopia de energia dispersiva, difratometria de Raios-X, espectroscopia de absorção no infravermelho, rugosidade, molhabilidade e espessura.

### 5.1 Estudo dos efeitos da concentração da solução eletrolítica

- **Microscopia Eletrônica de Varredura e Espectroscopia de Energia Dispersiva**

A Figura 47 mostra as micrografias dos substratos, sendo alguns detalhes das amostras evidenciados.

**Figura 47:** Micrografia das amostras obtidas após tratamento de concentração de 2 g/L de  $\text{TiO}_2$  e (a) AC1 - 2 g/L de KOH, (b) AC2 - 2,5 g/L de KOH e (c) AC3 - 3 g/L de KOH. Os números indicam: 1 – coalescência, 2 – microporo, 3 – “panquecas” e, 4 – pontos de Ti.

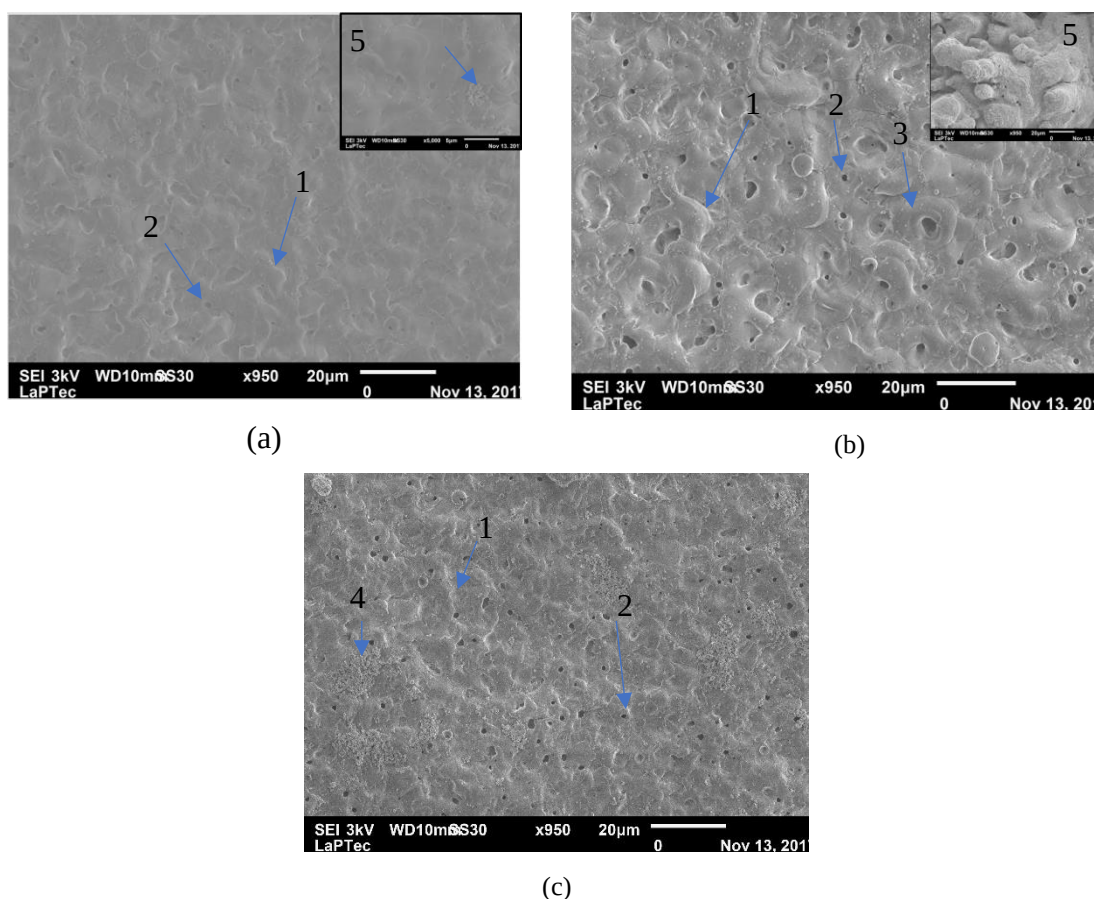


Fonte: O autor (2019).

Analisando as micrografias das amostras acima (AC1, 2 e 3), as estruturas de microporos, coalescência e “panquecas” foram detectadas. Aumentando-se a concentração de KOH, nota-se aumento das estruturas de coalescência, e diminuição do número de poros, que ficam maiores. Alguns pontos de titânio foram encontrados (por análise de mapa elemental).

Segundo Sundararajan et al. (2003), as crateras (ou “panquecas”) são formadas pelas descargas que ejetam material e derretem o entorno que se solidificam novamente pela diferença de temperatura com o eletrólito. Os poros e microporos são provocados pelos canais de descarga (YEROKHIN et al., 1999). A coalescência são estruturas típicas das aluminas, onde ocorre sinterização e recristalização (SANTOS et al., 2000).

**Figura 48:** Micrografia das amostras de concentração de 4 g/L de  $\text{TiO}_2$  e (a) AC4 - 2 g/L de KOH, (b) AC5 – 2,5 g/L de KOH e (c) AC6 – 3 g/L de KOH. Os números indicam: 1 – coalescência, 2 – microporo, 3 – “panquecas”, 4 – pontos de Ti e 5 – micrografia em detalhe de Ti aderido ao substrato.

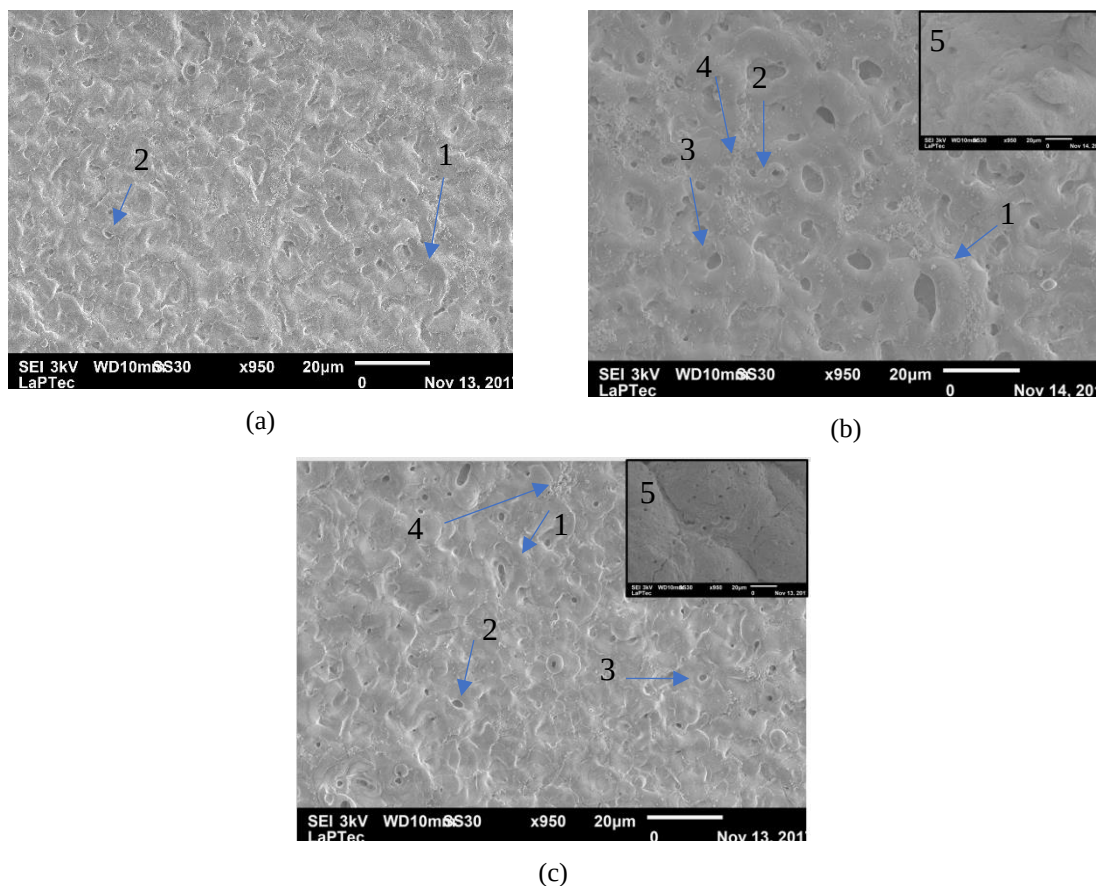


Fonte: O autor (2019).

Pela Figura 48, observam-se as mesmas estruturas que para a Figura 47, coalescência, microporos e “panquecas”. Aumentando a concentração de 2,0 g/L para 2,5 g/L, ocorreu o

aumento da coalescência, e maior quantidade de regiões onde titânio foi incorporado, que foi ainda maior na amostra de 3 g/L.

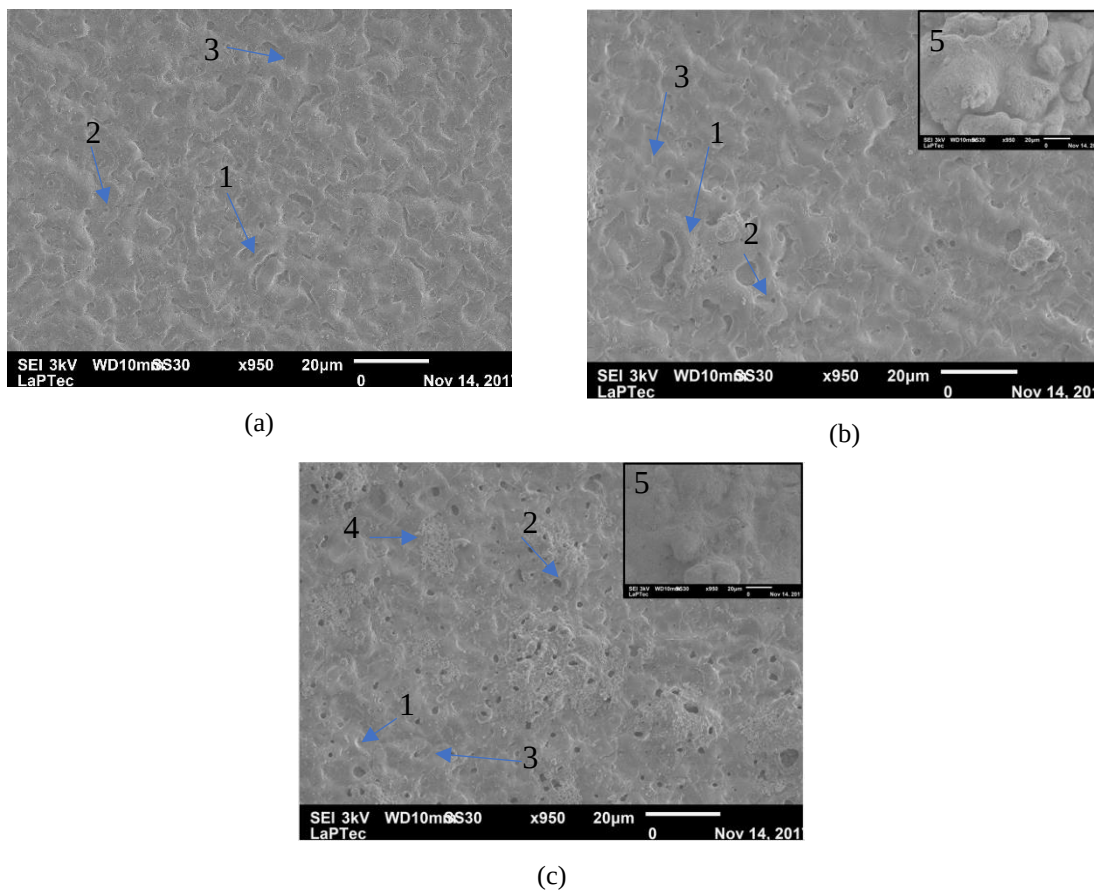
**Figura 49:** Micrografia das amostras de concentração de 6 g/L de  $\text{TiO}_2$  e (a) AC7 - 2 g/L de KOH, (b) AC8 – 2,5 g/L de KOH e (c) AC9 – 3 g/L de KOH. Os números indicam: 1 – coalescência, 2 – microporo, 3 – “panquecas”, 4 – pontos de Ti e 5 – micrografia em detalhe de Ti aderido ao substrato.



te: O autor (2019).

A Figura 49 mostra as micrografias para as amostras AC 7, 8 e 9, onde foi possível verificar as estruturas de PEO e alumínio e também maiores regiões de titânio, nas concentrações 2,5 e 3 g/L de KOH, assim como, a concentração intermediária mostrou maiores coalescências, ocorrendo mesmo da Figura 48.

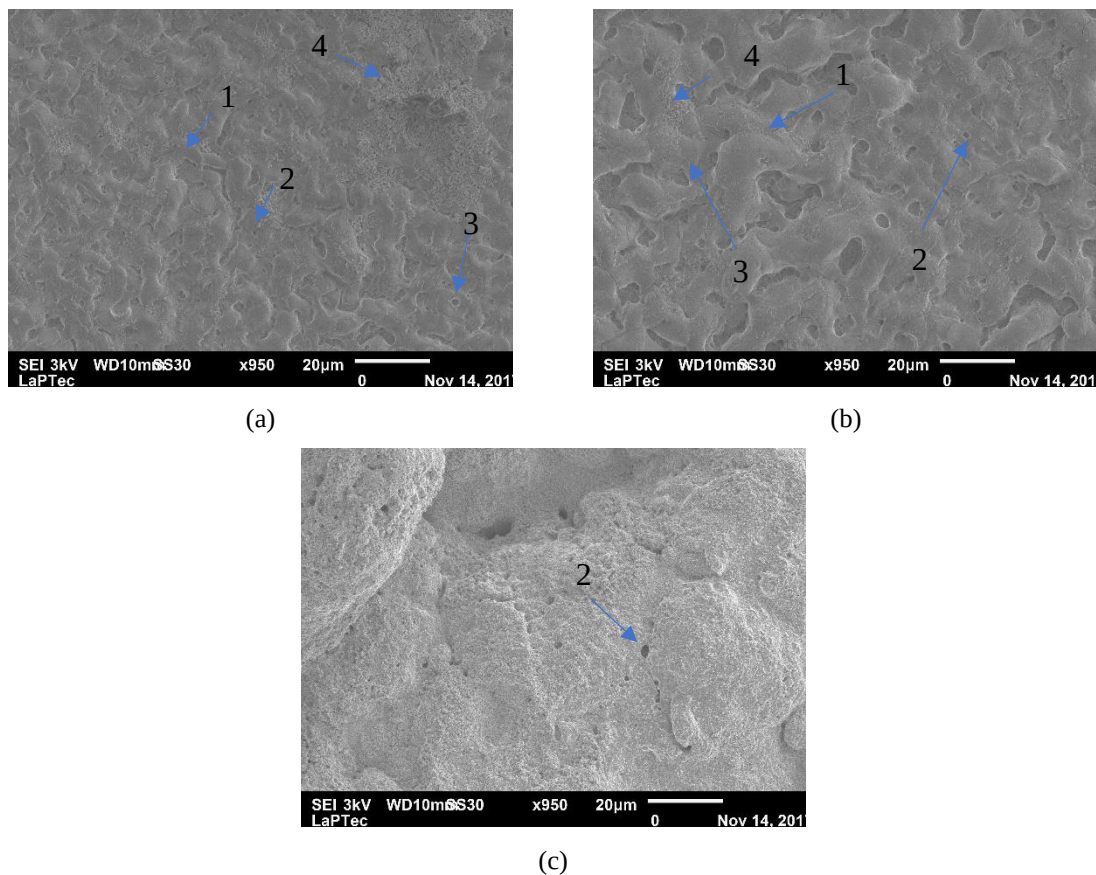
**Figura 50:** Micrografia das amostras de concentração de 8 g/L de  $\text{TiO}_2$  e (a) AC10 - 2 g/L de KOH, (b) AC11 - 2,5 g/L de KOH e (c) AC12 - 3 g/L de KOH. Os números indicam: 1 – coalescência, 2 – microporo, 3 – “panquecas”, 4 – pontos de Ti e 5 – micrografia em detalhe de Ti aderido ao substrato.



Fonte: O autor (2019).

As micrografias das amostras com concentração de 8 g/L (Figura 50) mostram as estruturas formadas pelo PEO (poros e “panquecas”) e também as coalescências do alumínio, sendo que as Figuras 51 (a) e (b) foram bastante semelhantes nesse sentido. Aglomerados de dióxido de titânio puderam ser melhor visualizados na amostra de 3 g/L de KOH, mas ocorrendo também na figura (b), como mostra o detalhe.

**Figura 51:** Micrografia das amostras de concentração de 10 g/L de  $\text{TiO}_2$  e (a) AC13 - 2 g/L de KOH, (b) AC14 - 2,5 g/L de KOH e (c) AC15 - 3 g/L de KOH. Os números indicam: 1 – coalescência, 2 – microporo, 3 – “panquecas” e 4 – pontos de Ti.

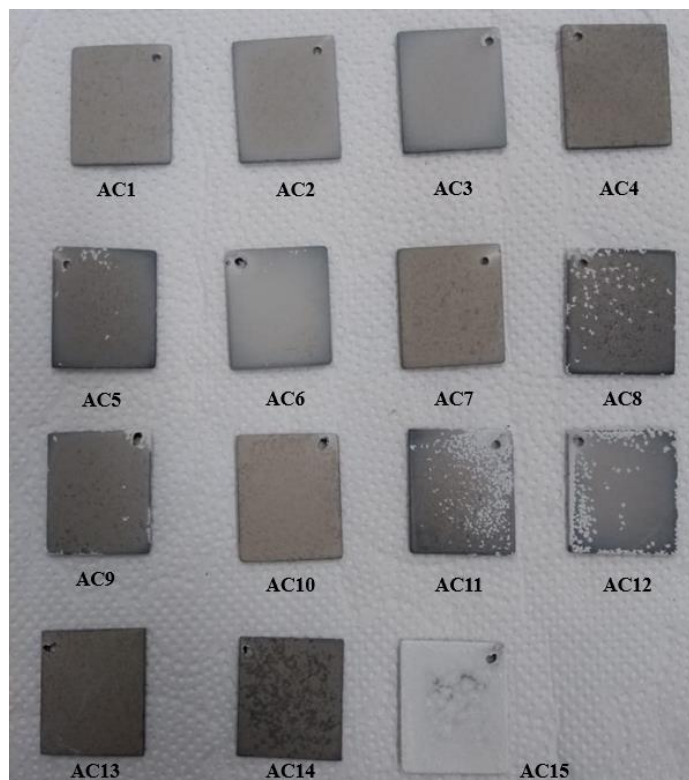


A Figura 51 (c) mostra uma micrografia bastante diferente das demais, já que houve recobrimento total da área por dióxido de titânio, não apresentando as estruturas comuns em PEO e também a coalescência do alumínio, com exceção apenas para a presença de poros.

Assim, de uma forma geral, pode-se afirmar que aumentando a concentração de KOH na solução, há maior ocorrência de coalescência e maior incorporação de  $\text{TiO}_2$ , já que aumenta a condutividade do eletrólito, conseguindo cobrir totalmente a amostra quando aumentado o valor de dióxido de titânio para 10 g/L. Isso ocorre devido à maior corrente proporcionada pelo hidróxido, aumentando também a temperatura da solução.

A Figura 52 apresenta a aparência das amostras após tratamento. A maioria tem a aparência típica da oxidação de alumínio. Em AC5, AC8, AC9, AC11 e AC12, notam-se diferentes regiões, uma mais branca, onde há maior presença de  $\text{TiO}_2$  e outra da oxidação do alumínio. Na amostra AC15, como mencionado anteriormente, obteve-se o total recobrimento das amostras, com poucas falhas.

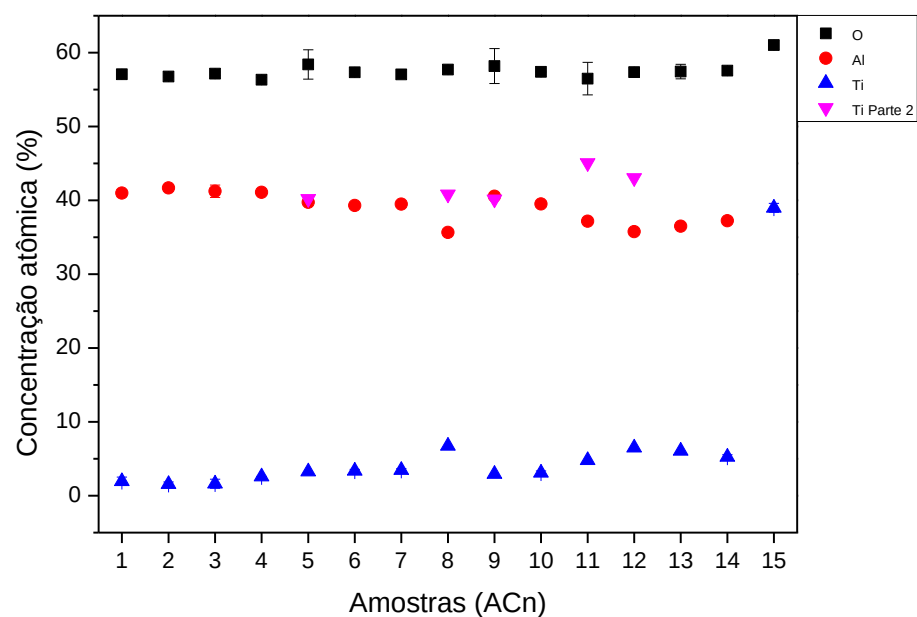
**Figura 52:** Aparência dos revestimentos obtidos por PEO.



Fonte: O autor (2019).

A caracterização elemental foi feita através da técnica de EDS, obtendo os valores mostrados na Figura 53, para as amostras analisadas. As amostras de AC1 a AC14 são constituídas basicamente de óxido de alumínio, sendo que as amostras AC5, AC8, AC9, AC11 e AC 12, apresentaram duas regiões distintas, uma concentrada em  $\text{TiO}_2$ , e outra com pouca porcentagem. A amostra AC15 apresentou a maior quantidade, sendo de 38,7%.

**Figura 53:** Porcentagem atômica dos elementos encontrados por EDS. Ti – parte 2 refere-se à segunda área analisada.

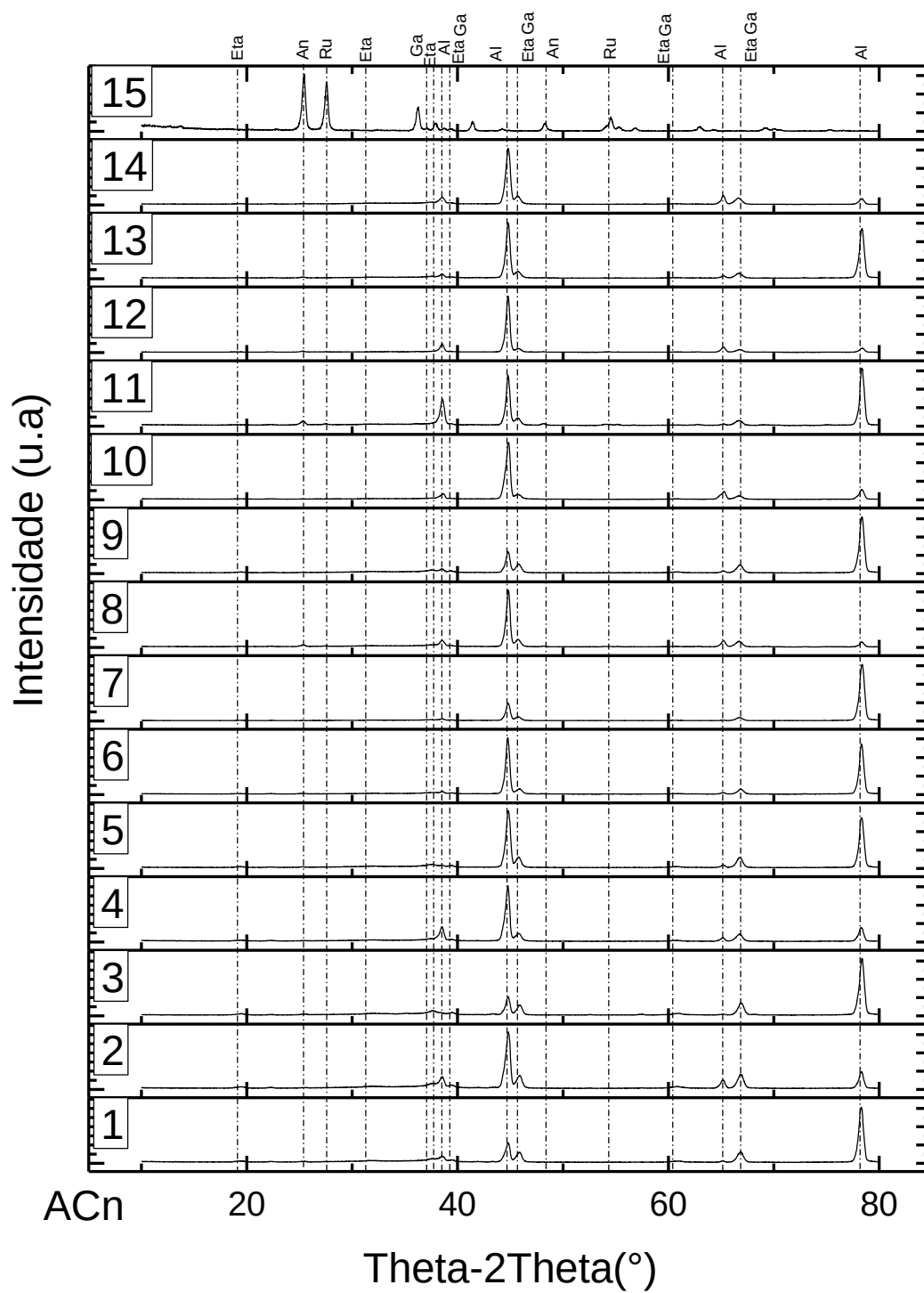


Fonte: O autor (2019).

- **Difratometria de raios-X**

A Figura 54 mostra os difratogramas para as amostras tratadas de alumínio onde a concentração do eletrólito foi estudada e, o Quadro 6 mostra as fases encontradas em cada tratamento.

**Figura 54:** Difratogramas dos revestimentos do estudo de concentração de solução para o alumínio. Onde Eta se refere à eta-alumina; An à Anatase; Ru à rutilo; Ga à gamma-alumina e, Al à alumínio.



Fonte: O autor (2019).

**Quadro 6:** Fases cristalinas encontradas para os revestimentos obtidos com o estudo de concentração em alumínio.

| Fases cristalinas | Amostras (ACn) |   |   |   |   |   |   |   |   |    |    |    |    |    |    |
|-------------------|----------------|---|---|---|---|---|---|---|---|----|----|----|----|----|----|
|                   | 1              | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 | 9 | 10 | 11 | 12 | 13 | 14 | 15 |
| Alumínio          | •              | • | • | • | • | • | • | • | • | •  | •  | •  | •  | •  |    |
| Eta-alumina       | •              | • | • |   |   |   |   |   |   |    |    |    |    |    |    |
| Gamma – alumina   |                |   |   | • | • | • | • | • | • | •  | •  | •  | •  | •  |    |
| Anatase           |                |   |   |   |   |   |   | • |   |    | •  | •  |    |    | •  |
| Rutilo            |                |   |   |   |   |   |   |   |   |    |    |    |    |    | •  |

Fonte: O autor (2019).

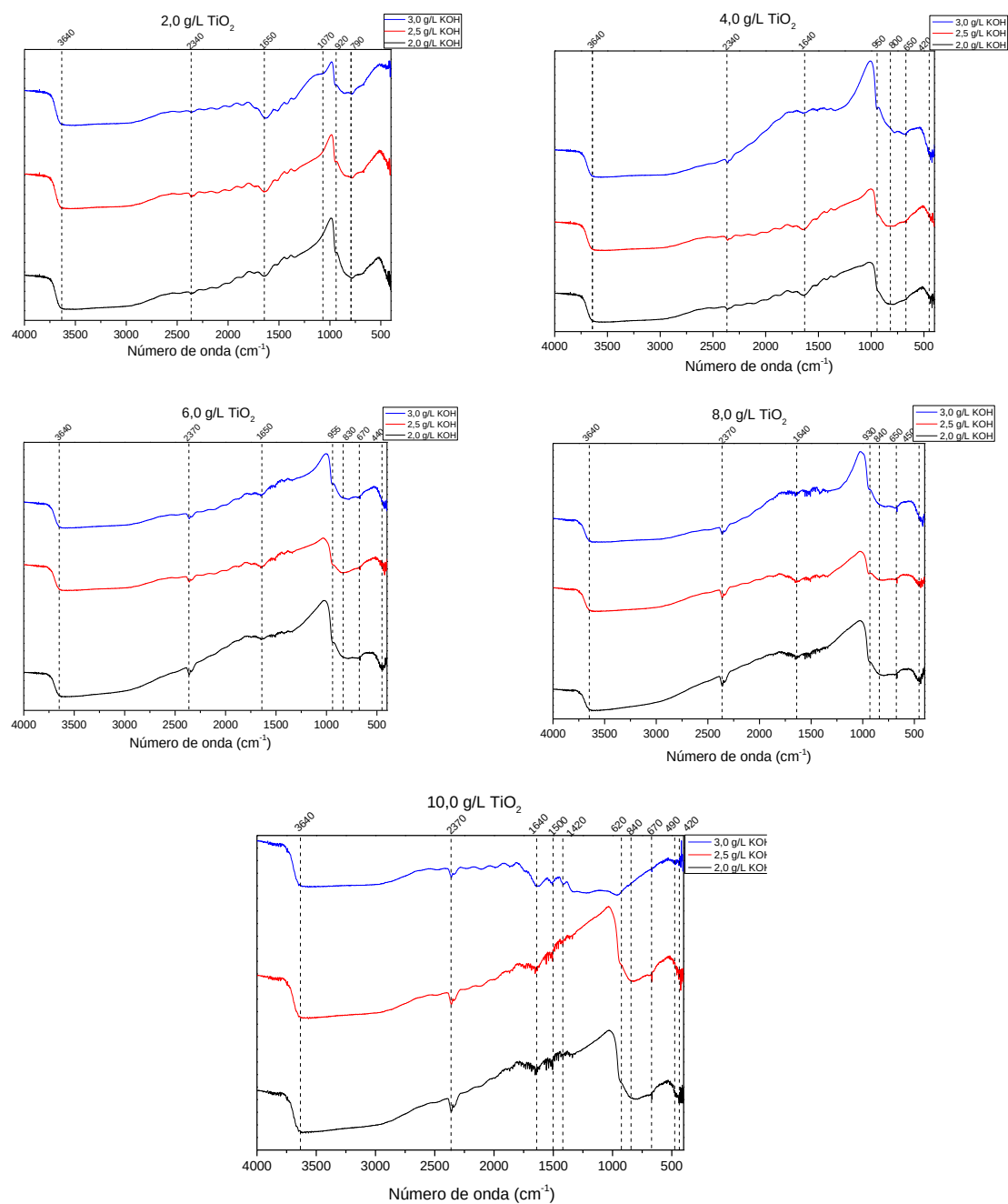
Como mostram a Figura 54 e o Quadro 6, as amostras de AC1 a AC14 apresentam fases de alumínio cristalino e de óxidos de alumínio de transição, apenas as amostras AC8, AC11, AC12 e AC15 apresentaram a fase de anatase. Nesta última ocorre também a formação de rutilo, que segundo Mills & Le Hunte (1997), seria a 800°C. Friedemann et al. (2017) relatam essa transformação quando a tensão de 280 e 320 V é aplicada em substrato de titânio, segundo o autor, essa transformação ocorre quando há temperatura e tensão suficientes devido às descargas elétricas, que conferem maior temperatura e maior pressão no local. Assim, o PEO é capaz de transformar anatase em rutilo, pois apresenta os requisitos para isso.

A fase de alumina ETA, formada entre 300 e 680 °C (SANTOS et al, 2000), foi formada nas menores concentrações de TiO<sub>2</sub> (amostras AC1, AC2 e AC3), possivelmente a menor quantidade desse composto levou a uma menor temperatura de micro-arcos. Nas amostras de AC4 a 14, tem-se a presença da alumina gamma, que é formada entre 500 e 800°C (SANTOS et al, 2000).

- **Espectroscopia de absorção no infravermelho**

A Figura 55 e a Tabela 10 mostram os espectros e as bandas encontradas, respectivamente, nas amostras onde a concentração foi variada.

**Figura 55:** Espectros de transmitância no infravermelho para os revestimentos obtidos para o estudo da concentração em Al.



Fonte: O autor (2019).

**Tabela 10:** Bandas encontradas para cada amostra e suas respectivas ligações moleculares. Amostras em AC<sub>n</sub>.

| Amostra | Bandas (cm <sup>-1</sup> ) |      |      |      |      |      |      |      |         |
|---------|----------------------------|------|------|------|------|------|------|------|---------|
| 1       | 3647                       | 2350 | 1636 |      |      | 789  |      |      |         |
| 2       | 3647                       | 2345 | 1640 |      |      | 779  |      |      |         |
| 3       | 3647                       | 2362 | 1640 | 1064 |      | 800  |      |      |         |
| 4       | 3635                       | 2362 | 1635 |      | 926  | 791  | 688  |      | 437     |
| 5       | 3630                       | 2362 | 1640 |      | 930  | 835  |      |      |         |
| 6       | 3661                       | 2354 | 1640 |      | 973  | 808  |      |      | 437     |
| 7       | 3652                       | 2354 | 1635 |      | 930  |      | 640  |      | 445     |
| 8       | 3644                       | 2354 | 1648 |      | 935  |      |      |      |         |
| 9       | 3652                       | 2362 | 1644 |      | 952  | 774  | 670  |      | 437     |
| 10      | 3656                       | 2354 | 1623 |      | 943  |      |      |      | 441     |
| 11      | 3652                       | 2367 | 1640 |      | 938  | 844  |      |      | 445     |
| 12      | 3656                       | 2358 | 1657 |      | 930  | 835  |      |      | 419     |
| 13      | 3626                       | 2354 | 1630 |      |      | 832  | 649  |      | 428     |
| 14      | 3644                       | 2362 | 1648 |      |      | 844  | 666  |      | 406     |
| 15      | 3639                       | 2358 | 1644 |      | 956  |      |      | 488  |         |
| Ligação | O-H                        | C=O  | C=O  | Al-O | Al-O | Al-O | Al-O | Ti-O | Al-O-Al |

Fonte: O autor (2019).

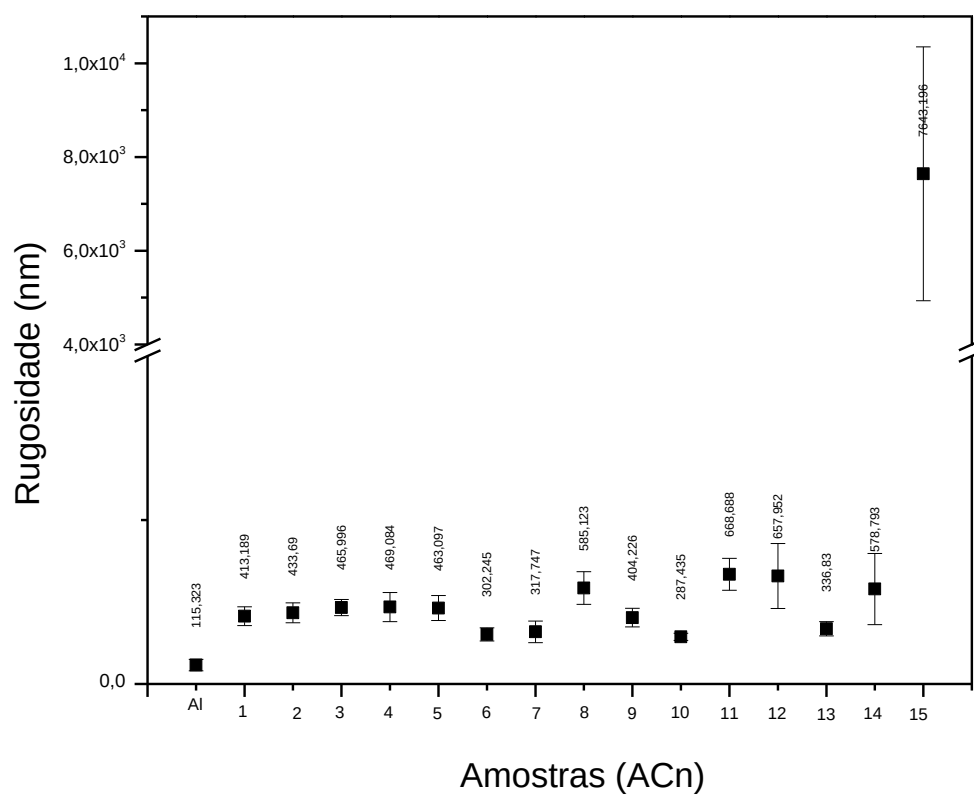
As análises das bandas foram feitas a partir do Quadro 4. Todas as amostras apresentaram as bandas de O-H, que estão associadas à água presa nos interstícios dos poros formados, e C=O correspondente ao CO<sub>2</sub> atmosférico.

As amostras também apresentaram ligação de alumina, Al-O ou Al-O-Al, conferindo com o encontrado no DRX. A única amostra a apresentar ligação de Ti-O foi a AC15, também conferindo com o encontrado no DRX, já que apresenta a maior quantidade de TiO<sub>2</sub>.

### • Perfilometria

O tratamento por PEO deixou as amostras mais rugosas (Figura 56) que o alumínio sem tratamento, em função das estruturas formadas como coalescências, poros e partículas de titânio.

**Figura 56:** Rugosidade dos revestimentos obtidos por PEO, no estudo da concentração.



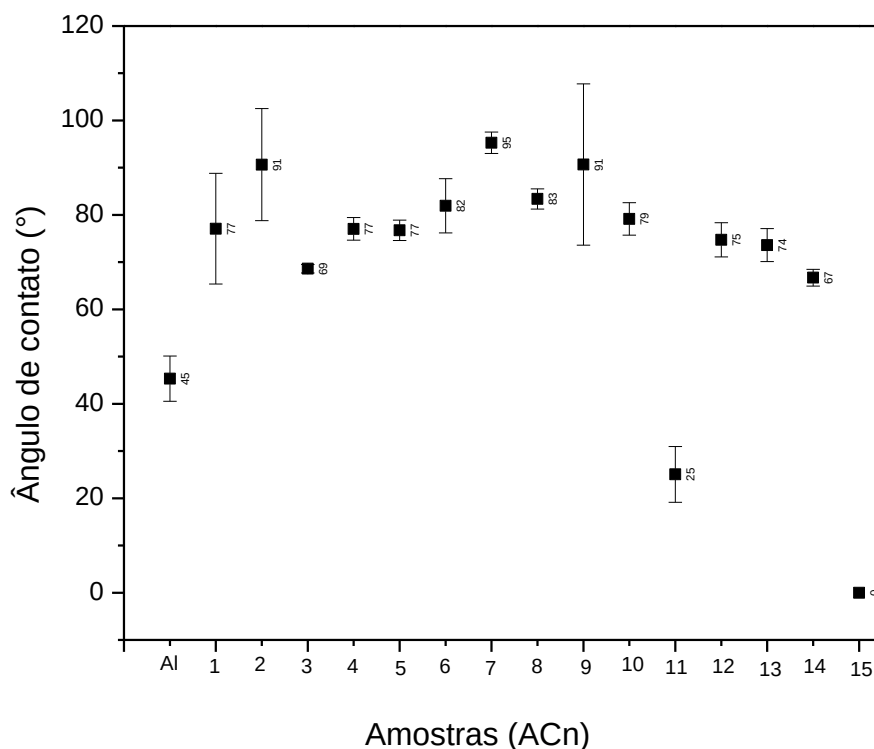
Fonte: O autor (2019).

A maior rugosidade foi constatada para a amostra AC15 (~7613 nm), onde ocorre a maior porcentagem de titânio e total recobrimento. A rugosidade pode oferecer uma maior área superficial, influenciando na fotocatalise, já que aumenta a área de adsorção de água e poluentes. As demais foram bastante próximas, já prevaleceu a oxidação do alumínio. Apenas nas amostras com regiões de dióxido de titânio (AC11 e AC12) que o valor da rugosidade foi mais alto.

- **Molhabilidade**

A Figura 57 mostra os valores do ângulo de contato medidos para as amostras onde a concentração da solução eletrolítica foi variada.

**Figura 57:** Molhabilidade encontrada para os revestimentos obtidos por PEO, no estudo da concentração.



Fonte: O autor (2019).

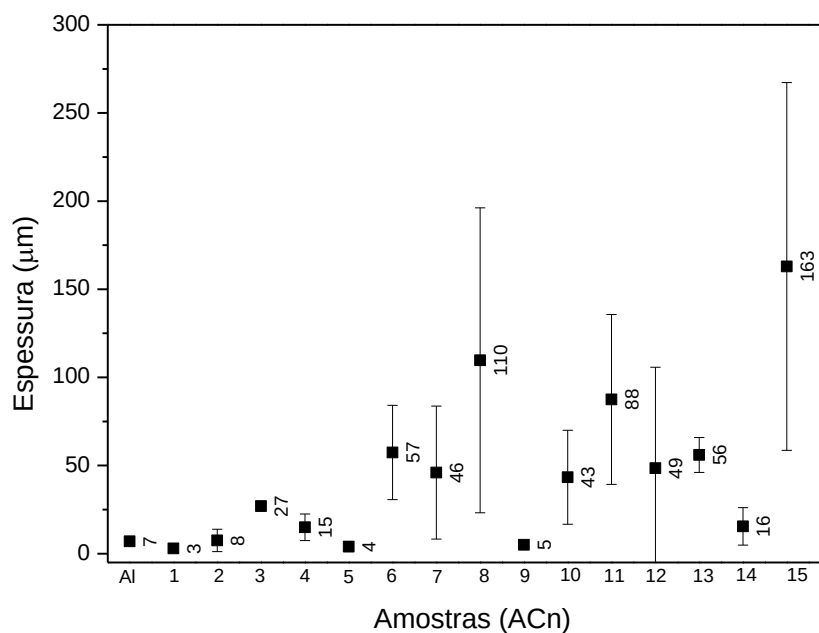
As amostras apresentaram maior ângulo de contato que o alumínio, ou seja, ficaram menos hidrofílicas, sendo que a maioria teve ângulo entre 70 e 80°, ângulo típico da alumina, em uma superfície lisa (BUIJNSTERS, 2013). A amostra AC11 mostra um ângulo de 25° devido à presença de TiO<sub>2</sub> na superfície, mesmo que não totalmente revestido. Apesar das amostras 8 e 12 também apresentarem essas regiões, estas estavam concentradas na parte superior ou lateral, respectivamente. A amostra AC15 mostrou ser superhidrofílica, devido à grande presença de TiO<sub>2</sub> (HASHIMOTO, 2005), associado a isso, a rugosidade também pode aumentar a hidrofilicidade (LI et al., 2007). Assim, esse resultado pode ser devido tanto às propriedades físicas quanto químicas.

Para as menores concentrações de TiO<sub>2</sub> (2 e 4 g/L), o aumento de KOH levou a um aumento do ângulo de contato, já que mais coalescências foram formadas. Já nas demais concentrações, houve diminuição do ângulo com o aumento de KOH, possivelmente pela maior incorporação de TiO<sub>2</sub>, conferindo com os resultados de EDS da Figura 53.

- **Espessura por corrente parasita**

As amostras tratadas a plasma foram analisadas quanto a sua espessura, através da técnica por corrente parasita, sendo que os resultados são mostrados na Figura 58.

**Figura 58:** Espessura das amostras medidas por corrente parasita.



Fonte: O autor (2019).

As amostras com menor concentração de KOH (2 g/L), para as duas primeiras amostras (AC1 e AC4), apresentaram um crescimento na espessura, ao se aumentar a concentração de TiO<sub>2</sub>, e depois apresentaram estabilização das espessuras (amostras AC7, AC10 e AC13). Assim, mesmo com uma maior concentração de TiO<sub>2</sub>, esta não foi suficiente para gerar mais descargas de arcos no substrato. Fato parecido, é observado para a concentração intermediária de KOH (2,5 g/L), que ocorre aumento até a AC8 e então decaem. Uma possibilidade seria o TiO<sub>2</sub> atrapalhar a condutividade da solução. As amostras de maior concentração de KOH (3 g/L) apresentaram uma tendência de crescimento, com exceção das amostras AC9, que teve uma espessura de 5 μm e a amostra AC15, com uma espessura de 163 μm, devido ao recobrimento total da amostra.

- **Conclusão**

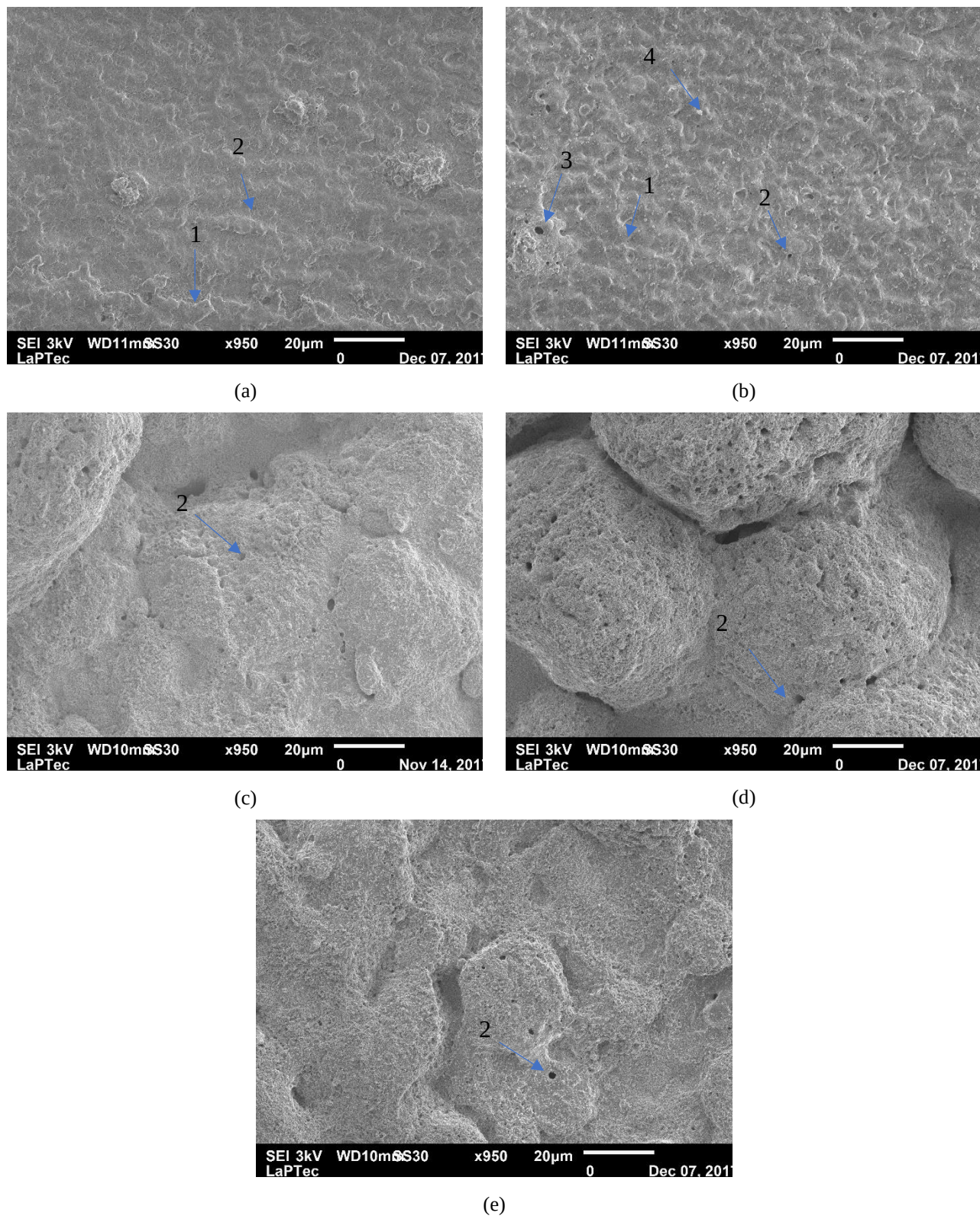
Com os resultados obtidos para morfologia, composição elementar, difratometria de raios-X, rugosidade e molhabilidade, a melhor amostra encontrada foi a AC15, com os parâmetros de 10 g/L de  $\text{TiO}_2$  e 3 g/L de KOH, uma vez que apresentou resultados favoráveis à fotocatalise como recobrimento total da superfície com  $\text{TiO}_2$ , fases cristalinas de anatase e rutilo, alta rugosidade, superdrofílica. Portanto, esses foram os parâmetros utilizados para os demais estudos.

## **5.2 Estudo dos efeitos da tensão**

- **Microscopia eletrônica de varredura e Espectroscopia de energia dispersiva**

A morfologia das amostras foi verificada por microscopia eletrônica de varredura, como mostra as micrografias da Figura 59.

**Figura 59:** Micrografia das amostras de tensão, onde (a) AT1 -400 V, (b) AT2 - 425 V, (c) AC15 - 450 V, (d) AT4 - 475 V e (e) 500 V. Os números indicam: 1 - coalescência, 2 - microporo, 3 - “panquecas” e, 4 - pontos de Ti.

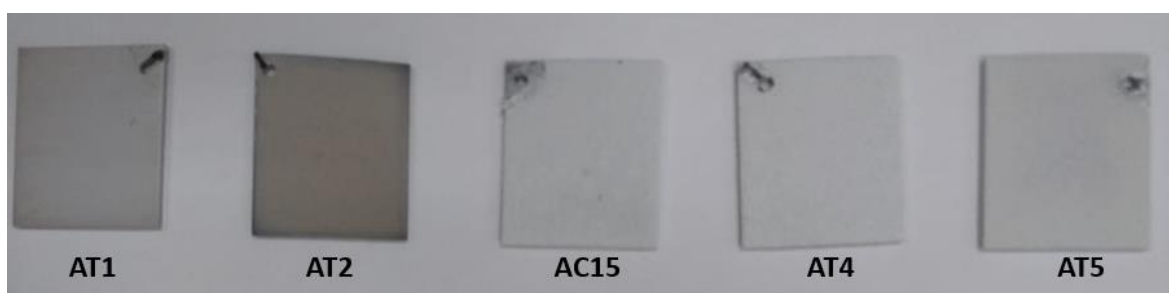


Fonte: O autor (2019).

A amostra AT1 apresenta uma superfície sem muita modificação com começo de coalescência e, aparentemente, pouca incorporação de titânio. Em AT2 ocorre aumento da coalescência, vários microporos e alguns focos de titânio. Assim, a tensão estabelecida foi baixa para conseguir maior incorporação. Nas amostras AC15, AT4 e AT5, a coalescência é encoberta pela incorporação de dióxido de titânio, ocorrendo bastante porosidade e várias partes “arredondadas” também recobertas pelo semiconductor.

A Figura 60 mostra a aparência das amostras AT1 e AT2 que apresentam uma aparência típica da oxidação eletrolítica. Já nas amostras AC15, AT4 e AT5, houve recobrimento total das amostras.

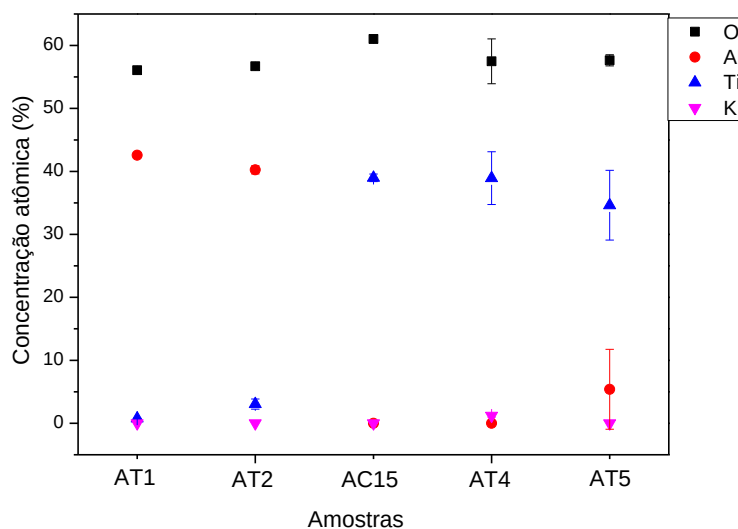
**Figura 60:** Aparência dos revestimentos, sobre alumínio, onde ocorreu variação da tensão.



Fonte: O autor (2019).

As amostras foram analisadas quanto à sua composição elementar, obtendo-se o gráfico da Figura 61, que apresenta a porcentagem dos elementos para cada amostra.

**Figura 61:** Porcentagem atômica, analisada por EDS, para os revestimentos em alumínio.



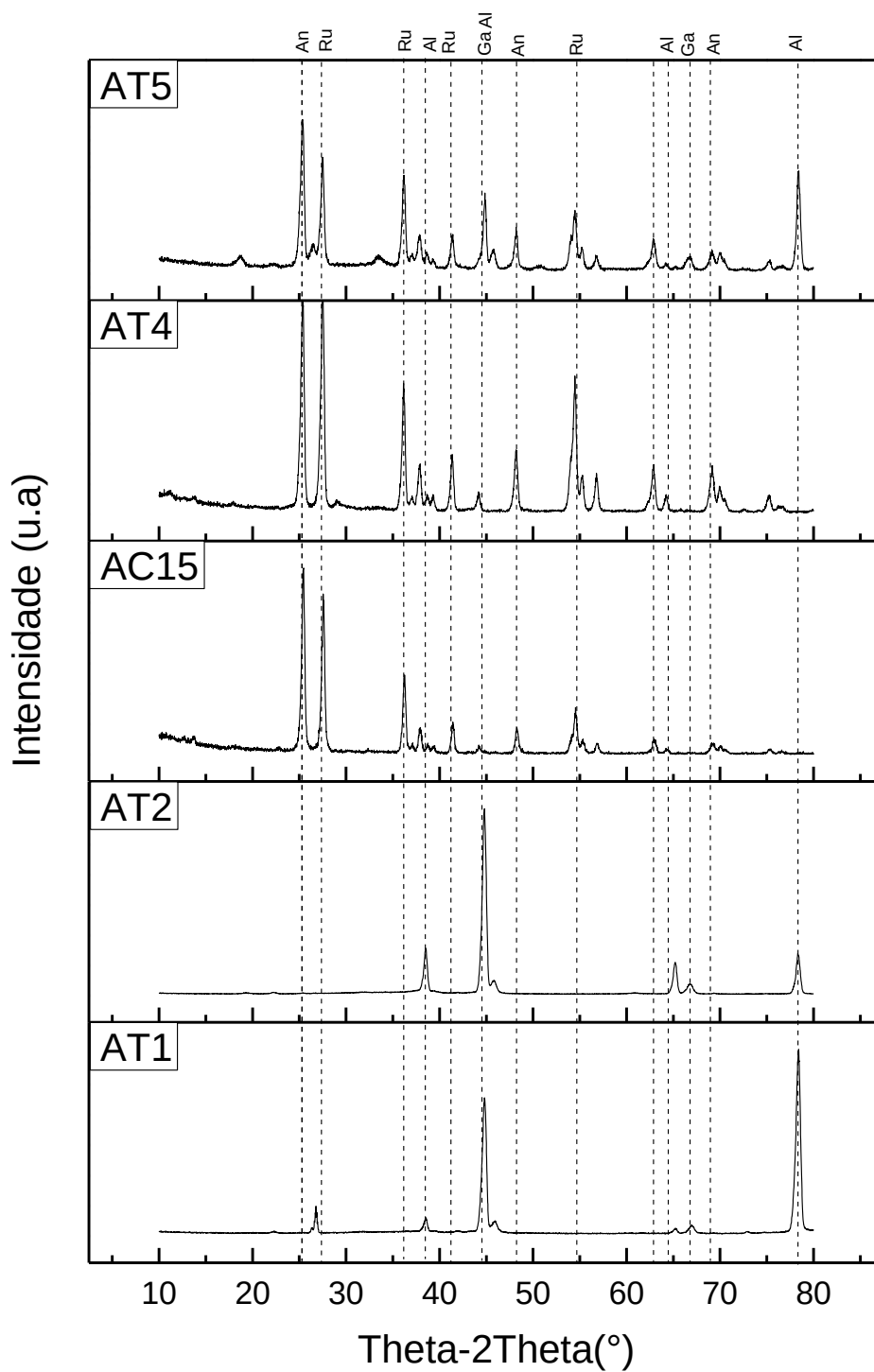
Fonte: O autor (2019).

As amostras AC15, AT4 e AT5 apresentaram grande quantidade de Ti, sendo 38,7; 38,77 e 34,8%, respectivamente, não ocorrendo grande variação de porcentagem entre as tensões 450 e 475 V. Com o aumento da energia, na tensão em 500 V (AT5), pode ter ocorrido retirada do material depositado, já que grandes arcos foram observados, que promovem a retirada do material já depositado, tal fato pode ser confirmado pela presença de Al no revestimento, o que não ocorreu para as duas amostras anteriores.

- **Difratometria de raios-X**

A Figura 62 mostra os difratogramas das amostras de alumínio 1230 onde a tensão foi variada e o Quadro 7 mostra as fases encontradas em cada amostra.

**Figura 62:** Difratogramas dos revestimentos obtidos a partir da variação da tensão. Onde Eta se refere à eta-alumina; An à Anatase; Ru à rutilo; Ga à gamma-alumina e, Al à alumínio.



Fonte: O autor (2019).

**Quadro 7:** Fases encontradas, pela técnica de DRX, para os revestimentos em alumínio.

| Fases cristalográficas | Amostras |     |      |     |     |     |
|------------------------|----------|-----|------|-----|-----|-----|
|                        | AT1      | AT2 | AC15 | AT3 | AT4 | AT5 |
| <b>Gamma-alumina</b>   | •        | •   |      |     |     |     |
| <b>Alumínio</b>        | •        | •   |      |     |     | •   |
| <b>Anatase</b>         |          |     | •    | •   | •   | •   |
| <b>Rutilo</b>          |          |     | •    | •   | •   | •   |

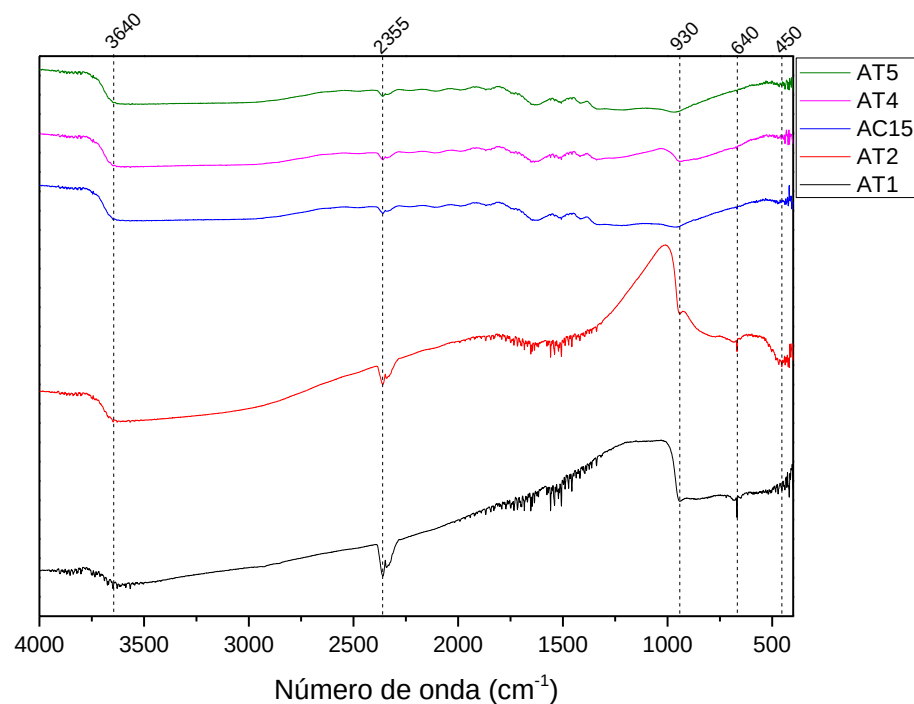
Fonte: O autor (2019).

Os resultados encontrados para os difratogramas mostram a presença da alumina de transição, gamma, para as amostras AT1 e AT2, ocorrendo praticamente a oxidação de alumínio, o que confere com os resultados de EDS. Já as amostras AC15, AT4 e AT5 mostram a presença de anatase e rutilo, ocorrendo, portanto, as fases necessárias para a fotocatalise.

- **Espectroscopia de absorção no infravermelho**

A Figura 63 mostra os espectros, obtidos por FTIR, das amostras de liga de alumínio onde a tensão foi variada e, a Tabela 11 mostra as bandas e ligações por amostra.

**Figura 63:** Espectros de transmitância obtidos para as amostras de alumínio, onde a tensão foi variada.



Fonte: O autor (2019).

**Tabela 11:** Bandas encontradas por FTIR, para as amostras de tensão e respectivas ligações moleculares.

| Amostra | Banda (cm <sup>-1</sup> ) |      |      |      |      |         |
|---------|---------------------------|------|------|------|------|---------|
| AT1     | 3610                      | 2360 | 928  | 666  |      | 431     |
| AT2     | 3453                      | 2343 | 932  | 671  |      |         |
| AC15    | 3658                      | 2339 | 967  |      | 488  | 431     |
| AT4     | 3649                      | 2360 | 937  |      |      | 436     |
| AT5     | 3653                      | 2353 | 967  |      |      |         |
| Ligação | O-H                       | C=O  | Al-O | Al-O | Ti-O | Al-O-Al |

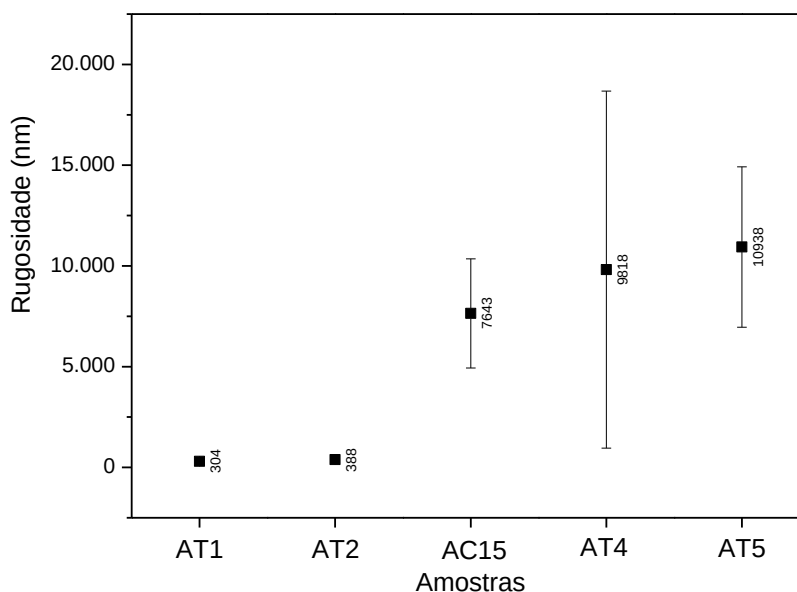
Fonte: O autor (2019).

Todas as amostras apresentam grupos de O-H, C=O e Al-O. Esta última ligação difere do observado por DRX, já que as amostras, com exceção de AT5, não apresentaram alumina. A penetração do feixe de infravermelho pode ser maior que a do DRX, já que foi feito com ângulo rasante e, portanto, as bandas de alumina são devidas a uma camada mais profunda do substrato.

- **Rugosidade**

A Figura 64 mostra a rugosidade obtida, por perfilometria de contato, para as amostras de substrato de liga de alumínio.

**Figura 64:** Rugosidade dos revestimentos em alumínio, no estudo da tensão.



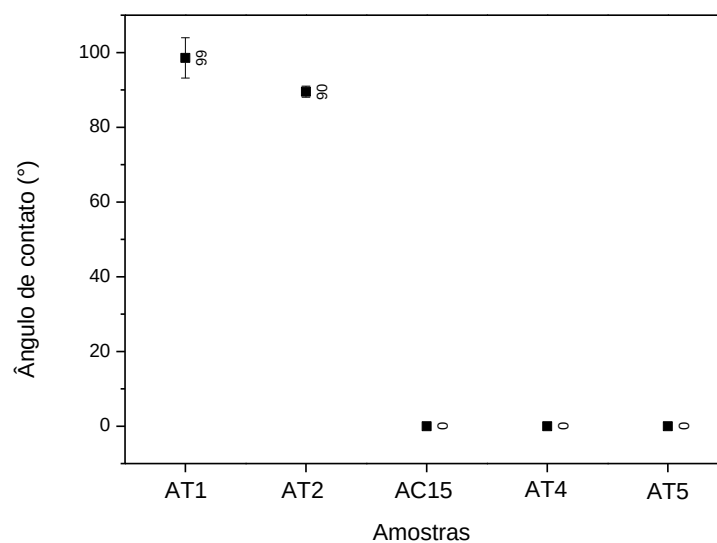
Fonte: O autor (2019).

O tratamento a plasma eletrolítico favoreceu o aumento da rugosidade nas amostras, chegando a 10838 nm, na amostra AT5, e 9818 nm, na amostra AT4. O desvio encontrado na penúltima amostra pode ser devido às formas arredondadas encontradas, que foram mais evidentes para essa amostra, mostrando grande variação de altura. As amostras AT1 e AT2 são bastante semelhantes, não variando a rugosidade, já que ocorreu apenas oxidação do alumínio.

- **Molhabilidade**

A Figura 65 mostra o ângulo de contato obtido para as amostras em alumínio, onde a tensão foi variada.

**Figura 65:** Molhabilidade apresentada nos revestimentos em alumínio.



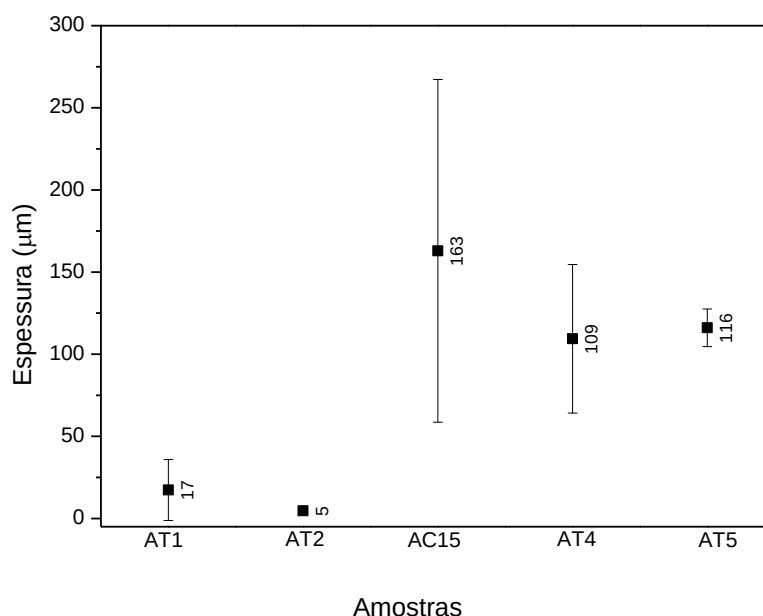
Fonte: O autor (2019).

Pelo gráfico acima, as amostras AC15, AT4 e AT5 mostraram ser superhidrofílicas, essa tendência foi explicada acima (HASHIMOTO et al, 2005). As amostras AT1 e AT2 apresentaram ângulo de contato maior que a amostra sem tratamento, devido à presença de estruturas de alumina.

- **Espessura por corrente parasita**

A Figura 66 mostra a espessura das amostras de tensão, a partir da análise de corrente parasita.

**Figura 66:** Espessura, das amostras de tensão, obtida por corrente parasita.



Fonte: O autor (2019).

Pela figura acima, pode-se observar que tensões mais baixas acarretam em uma espessura mais fina, esta ainda, devido à oxidação do alumínio. Ao elevar a tensão para 450 V (AC15), a espessura aumentou significativamente, porém, apresentou grande variação. Ao elevar ainda mais a tensão, produz-se camadas mais homogêneas, mas não mais espessas. Isto pode ser devido à remoção das camadas mais externas pelos micro-arcos, que são mais intensos que nas demais amostras.

### • Conclusão

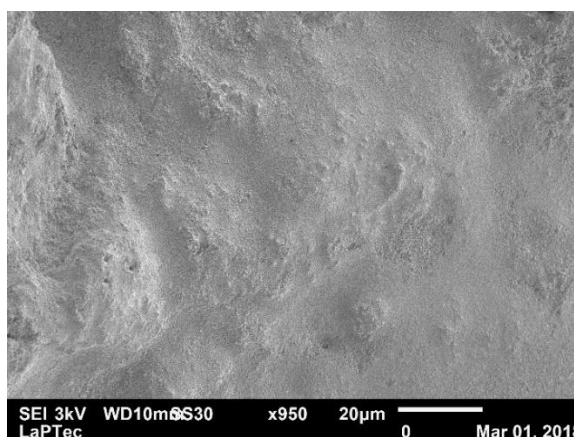
Três amostras foram consideradas dentro dos padrões escolhidos para a fotocatalise, a amostra de 450 V, 475 V e 500 V. Entretanto, nesta última houve grande evaporação da solução e também a presença de grandes arcos, que podem afetar a amostra. Assim, os parâmetros das duas outras amostras foram escolhidos para realizar o estudo sobre o efeito da frequência.

### 5.3 Estudo do efeito da frequência

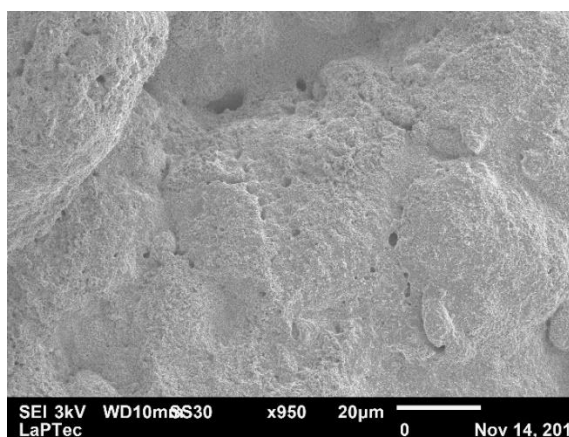
- **Microscopia eletrônica de varredura e Espectroscopia de energia dispersiva**

A Figura 67 e a Figura 68 mostram as micrografias encontradas para a análise de frequência em substrato de liga de alumínio 1230.

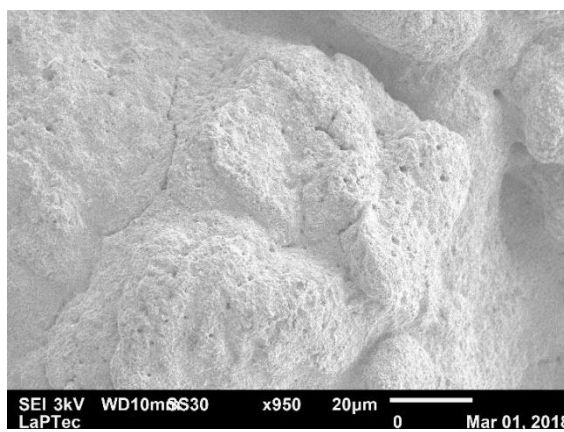
**Figura 67:** Micrografia das amostras de frequência, sendo que a tensão foi mantida fixa em 450 V, onde (a) AF1-60: 60 Hz, (b) AF1-300: 300 Hz, (c) AF1-500: 500 Hz, (d) AF1-700: 700 Hz e (e) AF1-900 Hz.



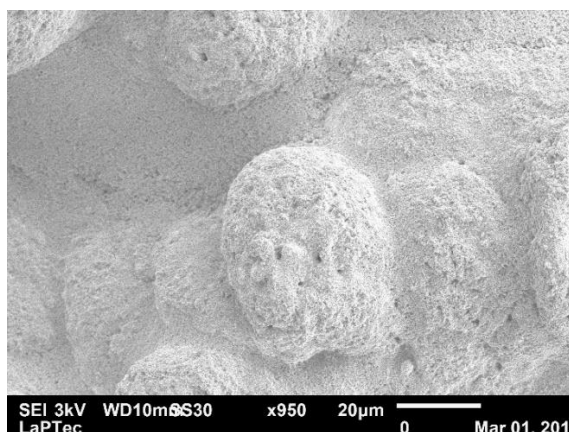
(a)



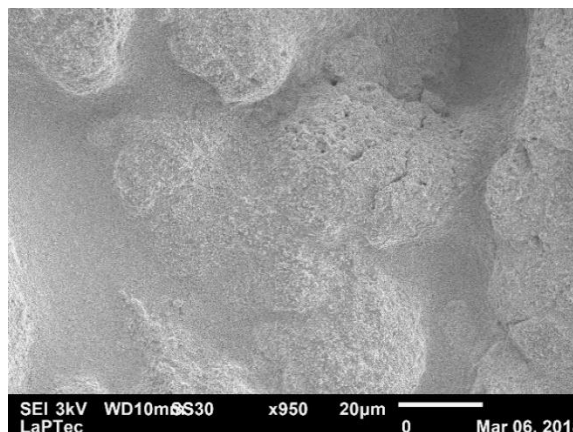
(b)



(c)



(d)

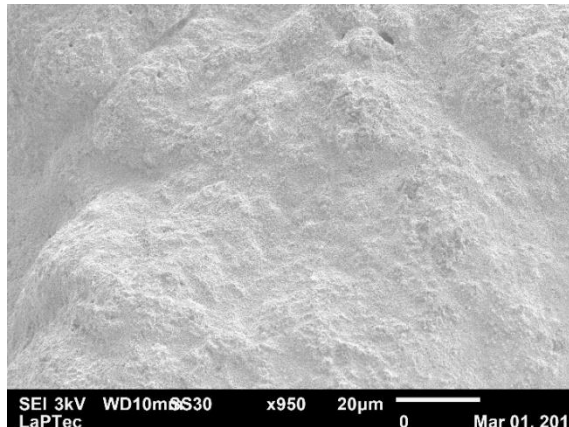


(e)

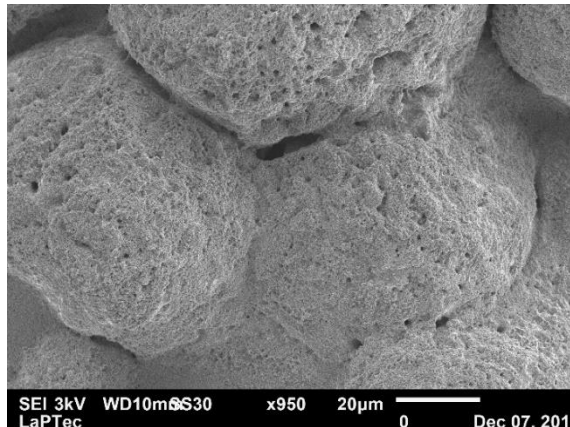
Fonte: O autor (2019).

As micrografias das amostras não mostraram grande diferença entre si, com exceção da AF1-60, que teve menos partes arredondadas que as demais. Entretanto todas foram recobertas pelo dióxido de titânio e apresentam poros.

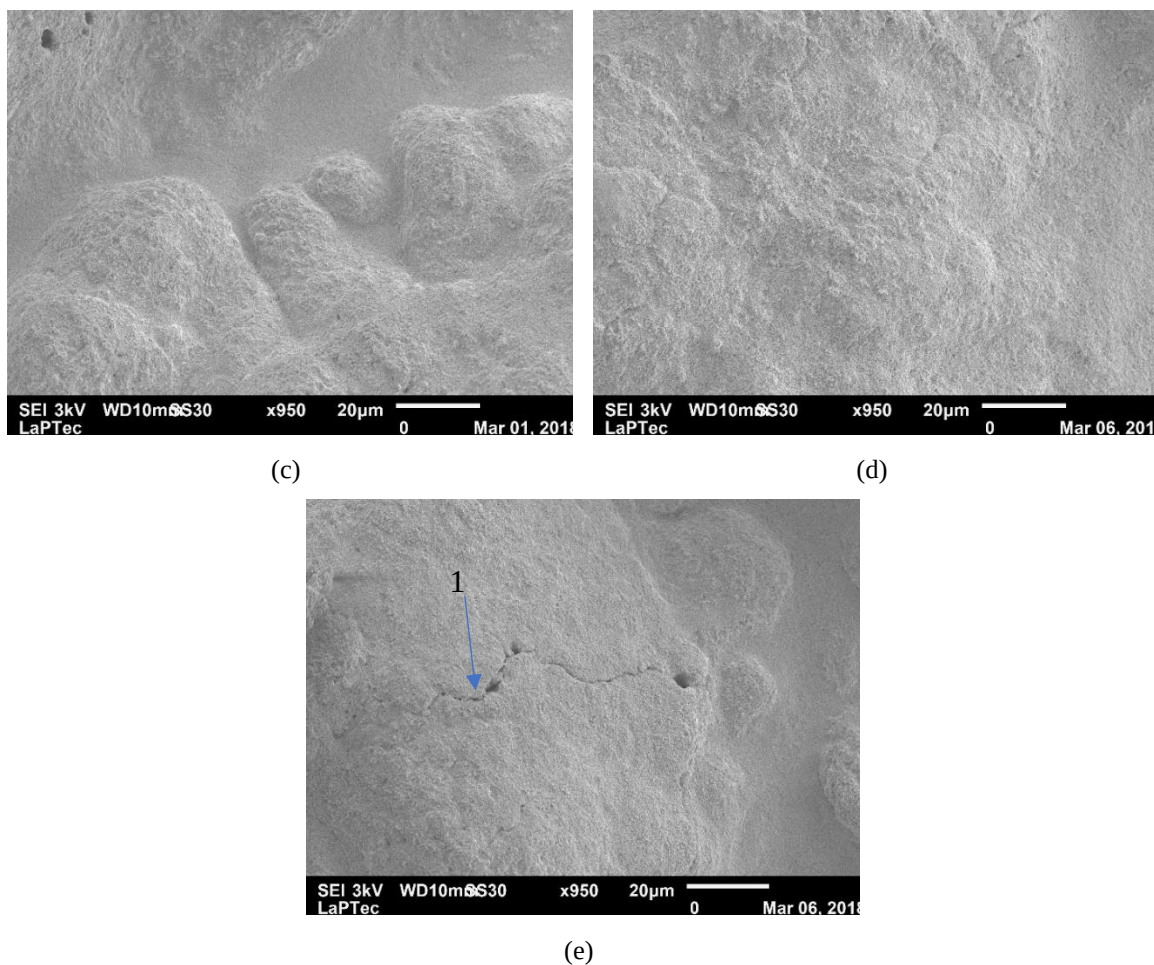
**Figura 68:** Micrografia das amostras de frequência, sendo que a tensão foi mantida fixa em 475 V, onde (a) AF2-60: 60 Hz, (b) AF2-300: 300 Hz, (c) AF2-500: 500 Hz, (d) AF2-700: 700 Hz e (e) AF2-900 Hz. 1-rachaduras.



(a)



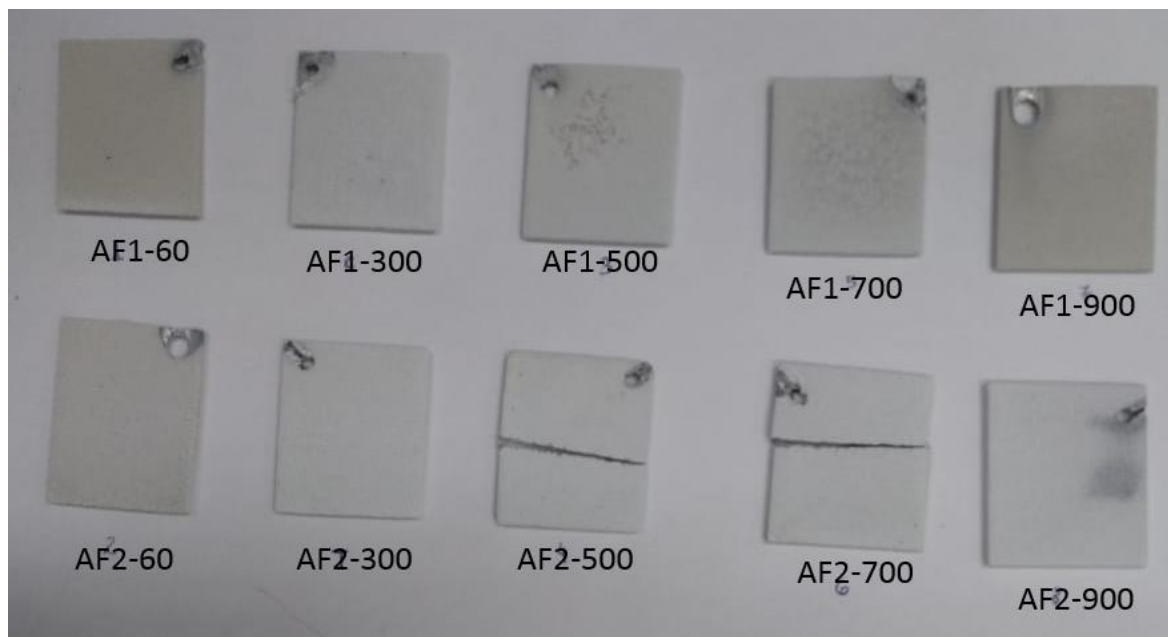
(b)



A amostra AF2-300 mostrou partes arredondadas, enquanto as demais ficaram mais uniformes, a amostra AF2-900 mostrou ainda rachaduras, como indicado na Figura 68 (e). Entretanto, todas apresentaram recobrimento de toda a área analisada e também a presença de poros.

A Figura 69 mostra as imagens das amostras obtidas a partir do estudo da frequência, sendo que a maioria teve total recobrimento do substrato. Algumas apresentando algumas falhas, apenas.

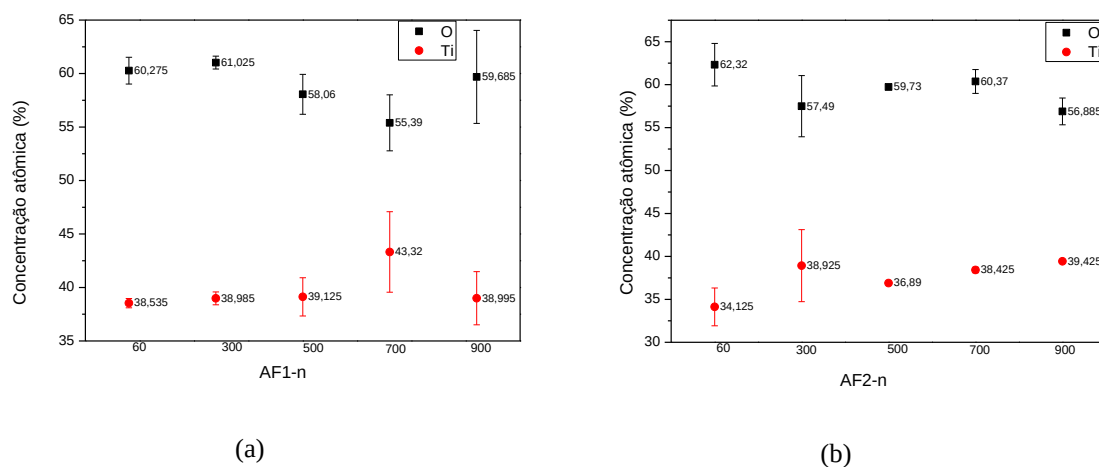
**Figura 69:** Imagem das amostras onde a frequência (60, 300, 500, 700 e 900 Hz) foi variada.



Fonte: O autor (2019).

A composição elementar das amostras foi analisada por EDS, sendo mostradas na Figura 70. Apenas titânio e oxigênio foram encontrados, sendo a maior porcentagem encontrada em AF1-700, de 43%, entretanto essa porcentagem é maior do que a proporção da fórmula de  $\text{TiO}_2$  (aproximadamente 33%), podendo ter incorporado titânio metálico. A porcentagem baixa foi encontrada para a amostra 60 Hz, AF2-60. Nota-se uma tendência de incorporação de titânio quando ocorre o aumento da frequência, embora as amostras AF1-700 e AF2-300 estejam fora dessa tendência.

**Figura 70:** Gráfico da porcentagem atômica, calculada por EDS, para os revestimentos em alumínio, onde a frequência foi variada, onde (a) tensão de 450 V fixa e (b) tensão de 475 V fixa.

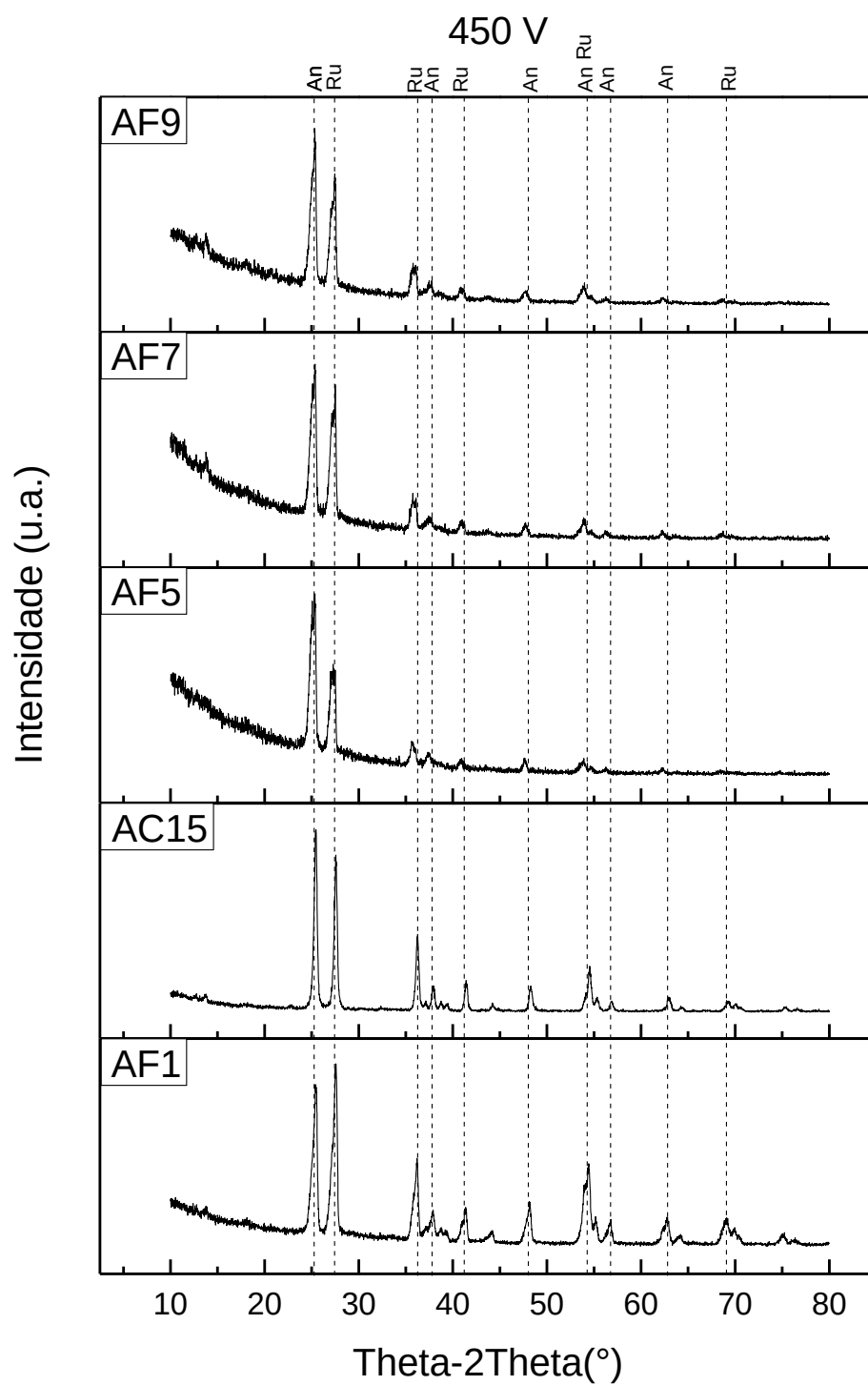


Fonte: O autor (2019).

- **Difratometria de raios-X**

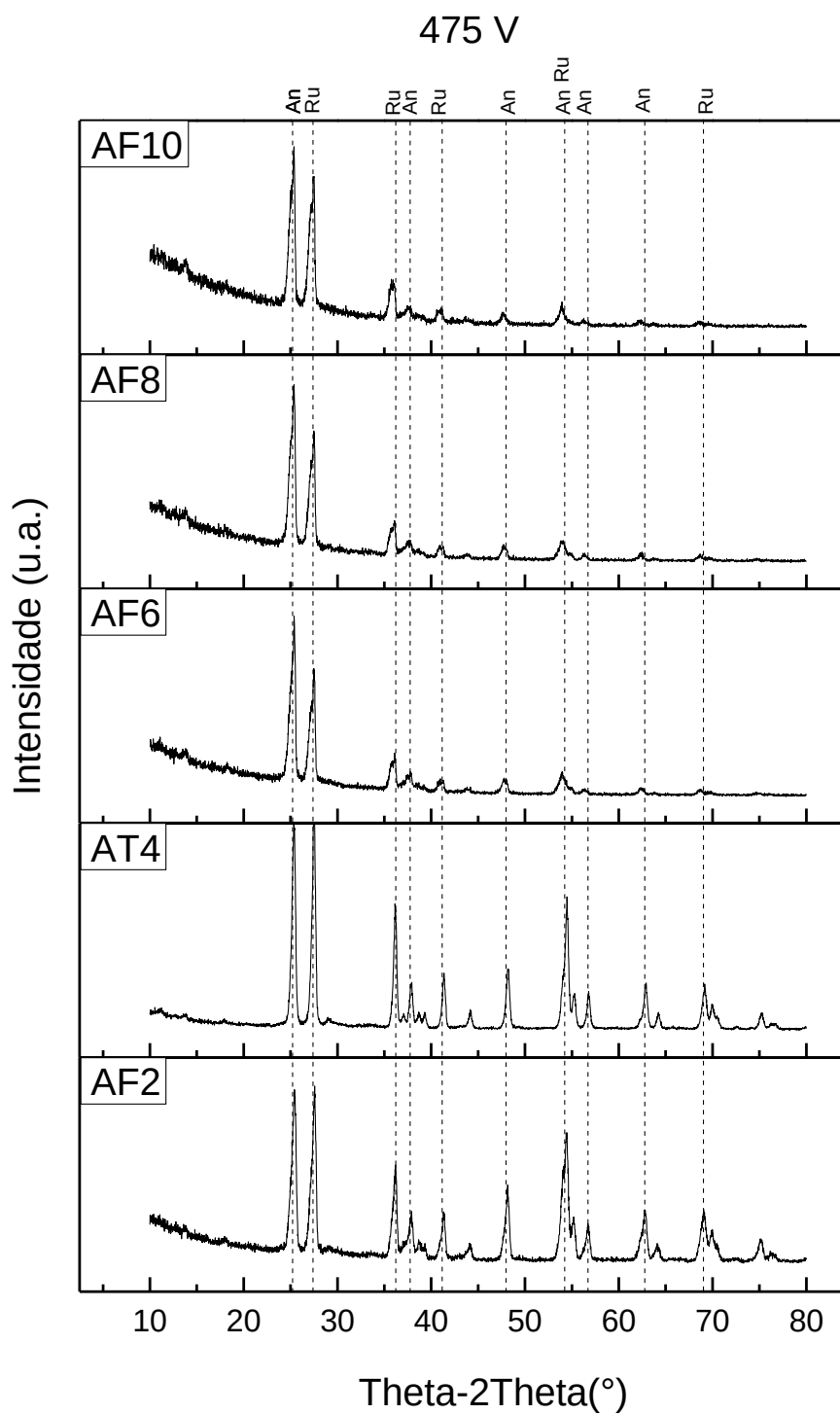
A Figura 71 e a Figura 72 mostram os difratogramas das amostras onde a tensão aplicada foi de 450 V e 475 V, respectivamente.

**Figura 71:** Difratogramas das amostras onde variou-se a frequência, para a tensão de 450 V.



Fonte: O autor (2019).

**Figura 72:** Difratograma das amostras onde a frequência foi variada, para a tensão de 475 V.



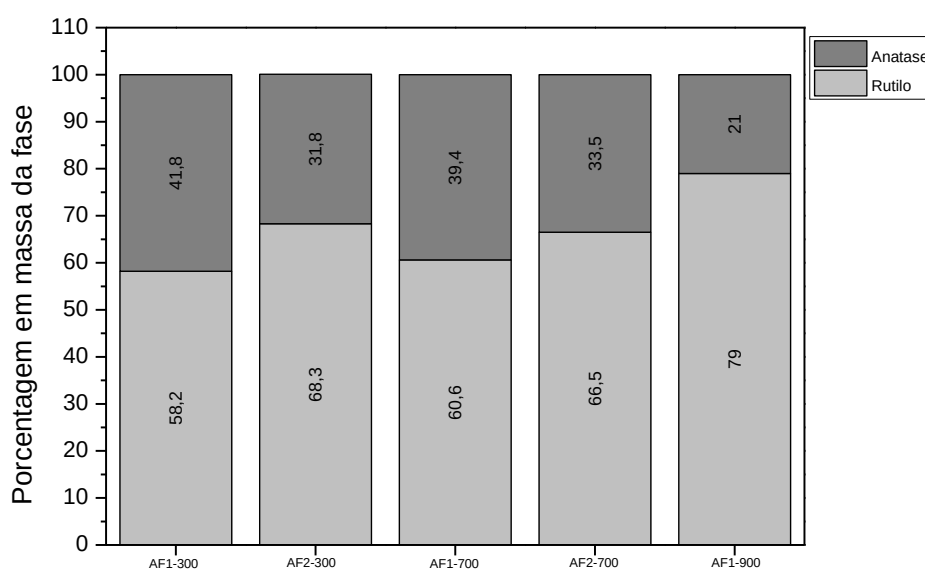
Fonte: O autor (2019).

Todas as amostras apresentaram anatase e rutilo apenas, sendo condizente com os resultados obtidos por EDS, que apresentou apenas titânio e oxigênio. A ausência dos picos

de alumínio, do substrato, mostra não apenas o recobrimento das amostras, mas também que o feixe de raios-X não conseguiu atingir o substrato, sugerindo uma camada espessa.

O refinamento de Rietveld foi feito com algumas amostras escolhidas, a partir da análise de área superficial (Vide seção de Perfilometria óptica, abaixo). O resultado do refinamento pode ser visualizado no Anexo, e a Figura 73 mostra as porcentagens de cada fase encontrada. O tamanho dos cristalitos também pode ser calculado a partir do programa Match!. Os resultados são mostrados na Figura 74.

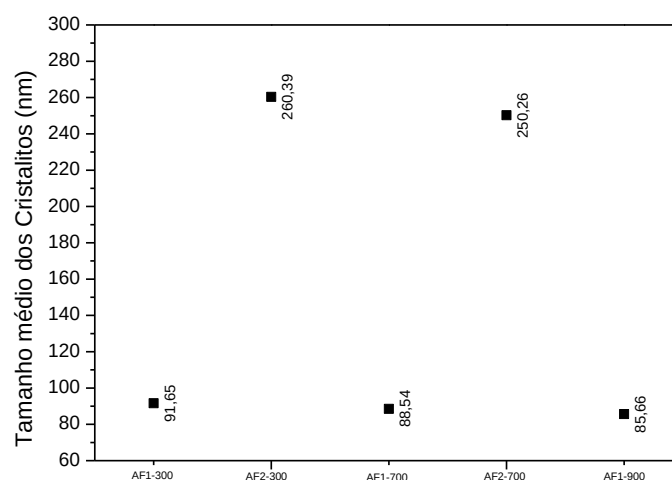
**Figura 73:** Fases cristalinas e suas proporções encontradas pelo programa Match!.



Fonte: O autor (2019).

Rutilo teve a predominância de fase, variando em torno de 60 a 80%. Esses resultados evidenciam a transformação de fase do anatase (pó do eletrólito) para o rutilo, entretanto, não estão no padrão considerado ideal para a fotocatalise (75% anatase e 25% rutilo). Analisando-se as amostras de AF1-300 a AF2-700, nota-se uma elevação na fase de rutilo ao elevar a tensão de 450 para 475 V, assim, maior energia é necessária para a mudança de fase. Pode-se notar também, que ao aumentar a frequência (com tensão igual), os valores foram muito semelhantes, sendo diferente apenas para a frequência de 900 Hz, ou seja, até certos valores, a frequência não influencia na porcentagem de fase.

**Figura 74:** Tamanho médio dos cristalitos calculado pelo programa Match!.



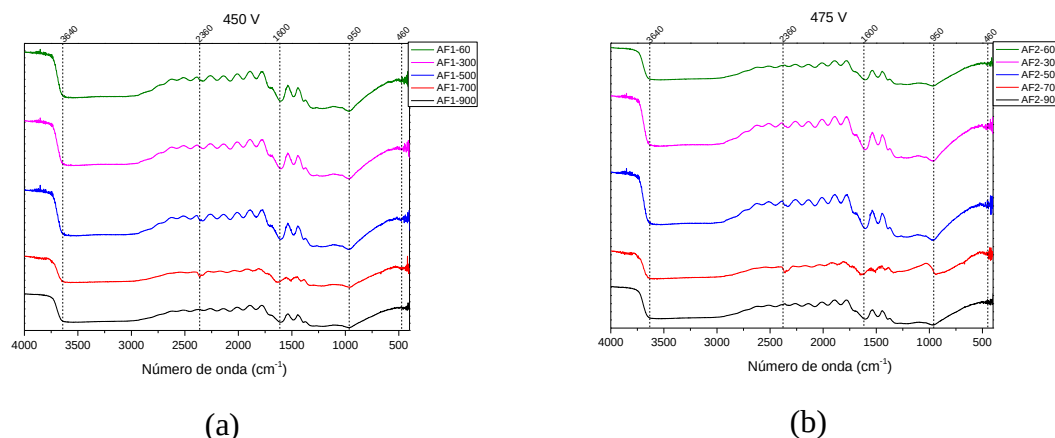
Fonte: O autor (2019).

Pela Figura 74, podemos verificar que a tensão confere grande diferença no tamanho dos cristalitos, já que ao aumentar a tensão, o tamanho dos cristalitos quase triplicou. Ainda, os valores de menor tensão são bastante próximos entre si, e os valores da maior tensão também, assim, a frequência não teve grande influência nas dimensões dos cristalitos.

- **Espectroscopia de absorção no infravermelho**

A Figura 75 e a Tabela 12 mostram os espectros e as bandas, respectivamente, encontrados por FTIR para as amostras em liga de alumínio 1230.

**Figura 75:** Espectros de transmitância encontrados para as amostras em alumínio 1230, onde a frequência foi variada. (a) amostras com tensão de 450 V e (b) amostras de 475 V.



Fonte: O autor (2019).

**Tabela 12:** Bandas e ligações analisadas para as amostras onde a frequência foi variada.

| Amostras       | Bandas (cm <sup>-1</sup> ) |      |      |      |      |
|----------------|----------------------------|------|------|------|------|
| <b>AF1-60</b>  | 3640                       |      | 1594 | 963  | 460  |
| <b>AF2-60</b>  | 3636                       |      | 1603 | 954  | 462  |
| <b>AF1-300</b> | 3658                       | 2339 |      | 967  | 488  |
| <b>AF2-300</b> | 3649                       | 2360 |      | 937  | 464  |
| <b>AF1-500</b> | 3645                       |      | 1616 | 950  | 462  |
| <b>AF2-500</b> | 3640                       |      | 1599 | 967  | 473  |
| <b>AF1-700</b> | 3645                       |      | 1599 | 950  | 466  |
| <b>AF2-700</b> | 3632                       |      | 1607 | 950  | 469  |
| <b>AF1-900</b> | 3640                       |      | 1607 | 941  | 477  |
| <b>AF2-900</b> | 3632                       |      | 1581 | 950  | 469  |
| <b>Ligação</b> | O-H                        | C=O  | C=O  | Al-O | Ti-O |

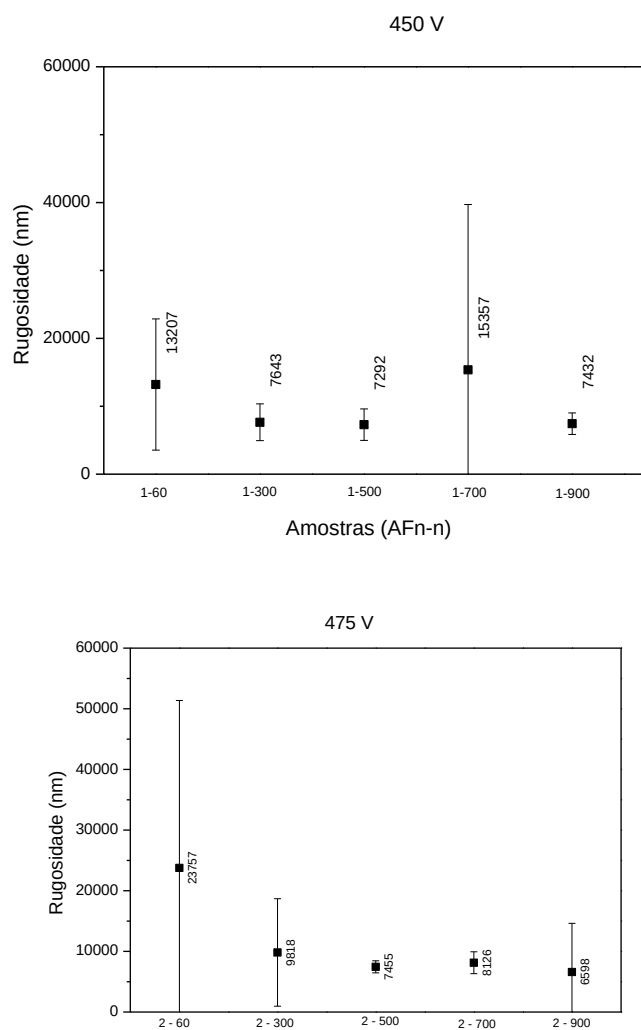
Fonte: O autor (2019).

Ocorrem ligações Al-O, na faixa de 937 a 967 nm, referentes às vibrações de alumina, ocorrendo, portanto, penetração do feixe até a camada óxida de alumínio, abaixo do recobrimento de TiO<sub>2</sub>. A ligação de O-H é referente à umidade entre os poros, C=O corresponde à atmosfera ambiente. A ligação de Ti-O foi encontrada em todas as amostras, conferindo com os resultados de DRX.

- **Rugosidade**

A Figura 76 mostra a rugosidade, encontrada por perfilometria de contato para as amostras onde a frequência foi variada em alumínio.

**Figura 76:** Rugosidade das amostras de alumínio onde a frequência foi variada.



Fonte: O autor (2019).

A rugosidade foi bem alta para as amostras, chegando na ordem de micrometros. Para altas frequências, 700 e 900 Hz, ao aumentar a tensão, ocorreu diminuição da rugosidade. Em frequências mais baixas, ocorre o inverso, aumenta-se a rugosidade. E na frequência intermediária (500 Hz), a rugosidade é praticamente igual. Assim, a rugosidade pode estar relacionada à energia associada às ondas, pois ao aumentar a tensão, há maior energia fornecida para o derretimento do substrato e incorporação, já ao aumentar a frequência,

ocorre diminuição da energia fornecida, já que aumenta os períodos “off” do pulso, levando a uma diminuição da incorporação.

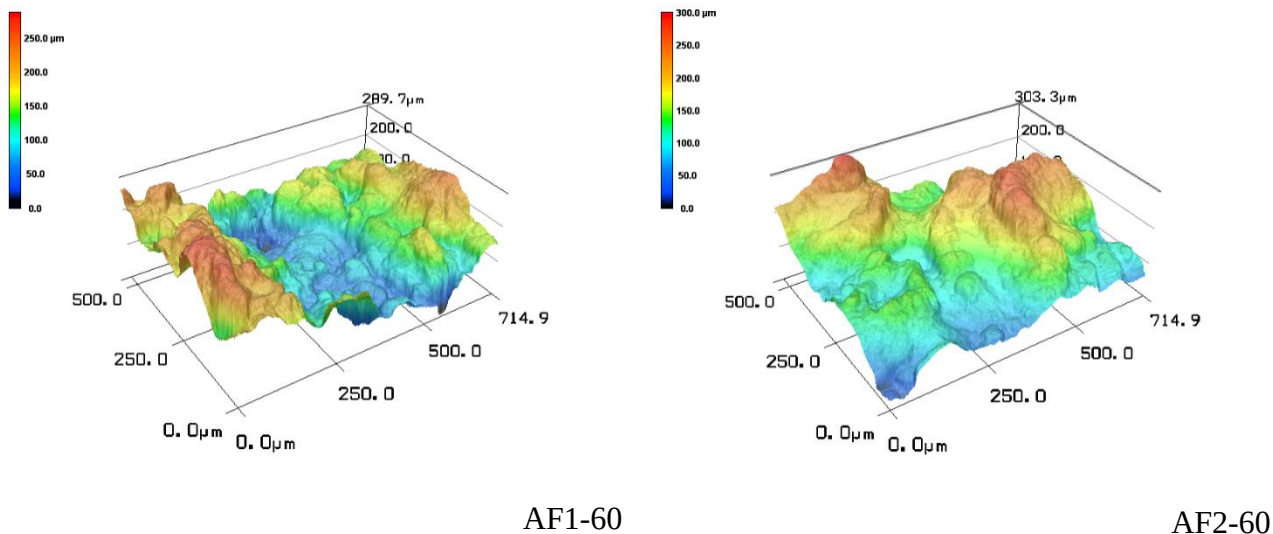
- **Molhabilidade**

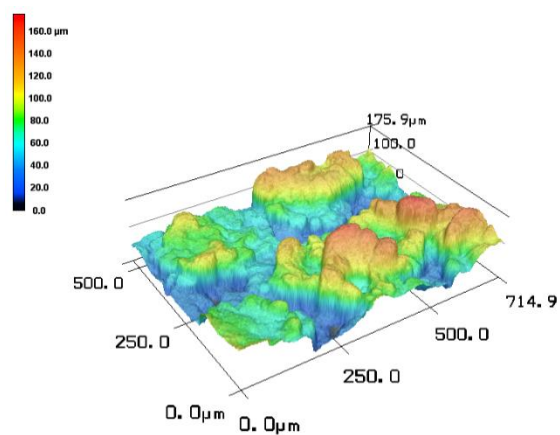
O ângulo de contato foi de  $0^\circ$  para todas as amostras, ou seja, são superhidrofílicas, ocorrendo total espalhamento da água. A diferença com a literatura (algumas dezenas de graus), pode ser devido às ligações de O-H, sempre presentes nos tratamentos a PEO, que por serem ligações polares, acabam atraindo as moléculas de água.

- **Perfilometria óptica**

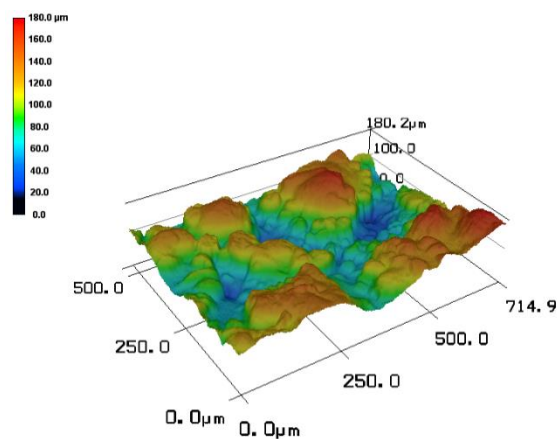
As imagens obtidas por perfilometria óptica confocal são mostradas na Figura 77 e a variação da topografia na Figura 78. A amostra AF2-900 não foi analisada devido a uma falha no revestimento.

**Figura 77:** Análises de topografia feitas por microscopia confocal para as amostras produzidas por PEO.

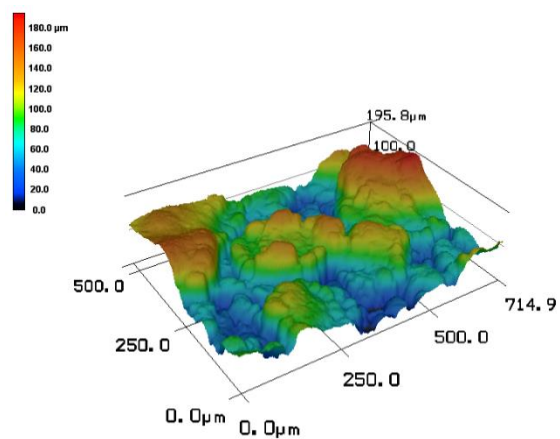




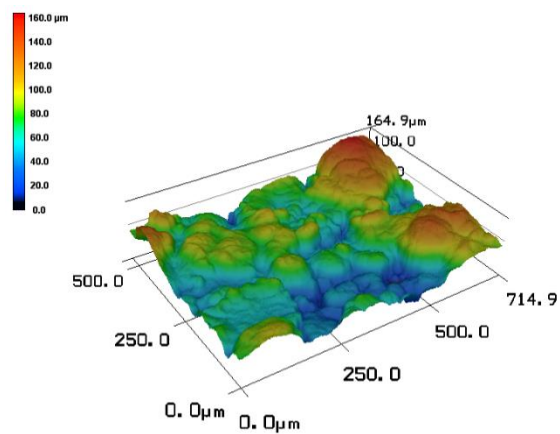
AF1-300



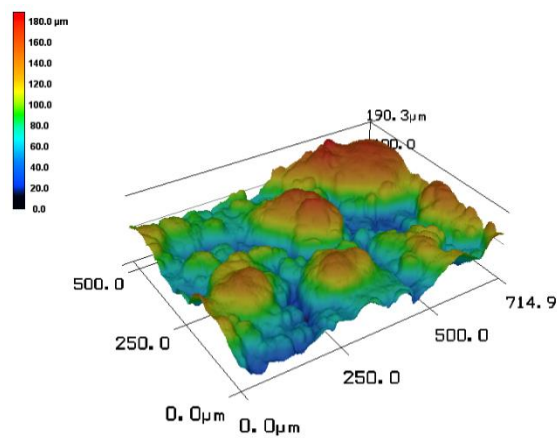
AF2-300



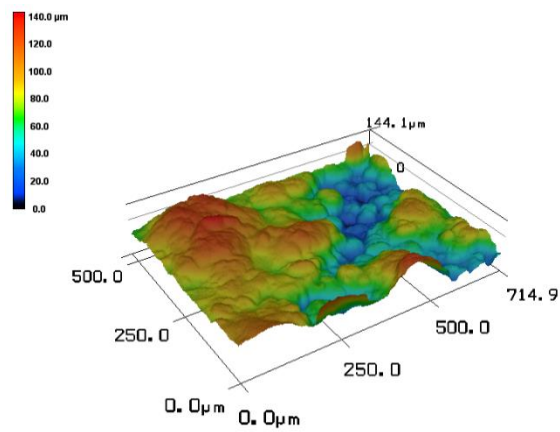
AF1-500



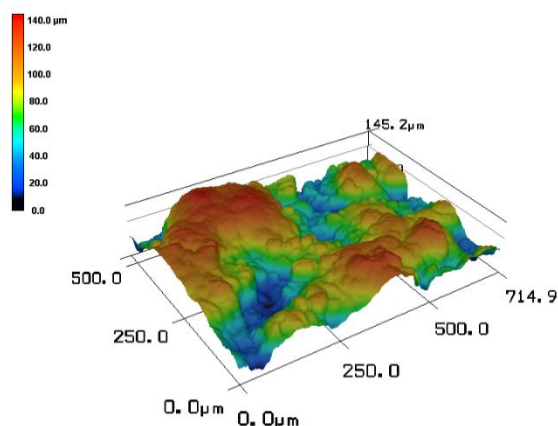
AF2-500



AF1-700

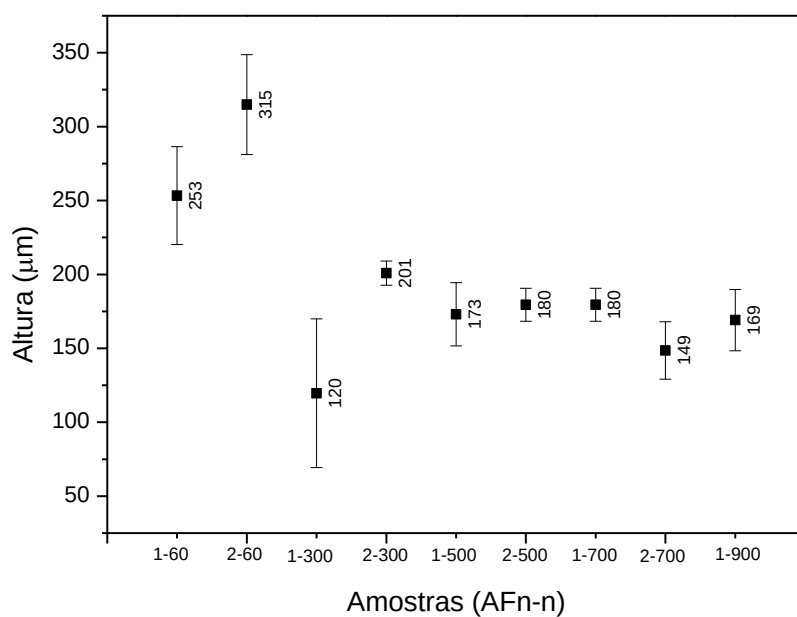


AF2-700



AF1-900

Fonte: O autor (2019).

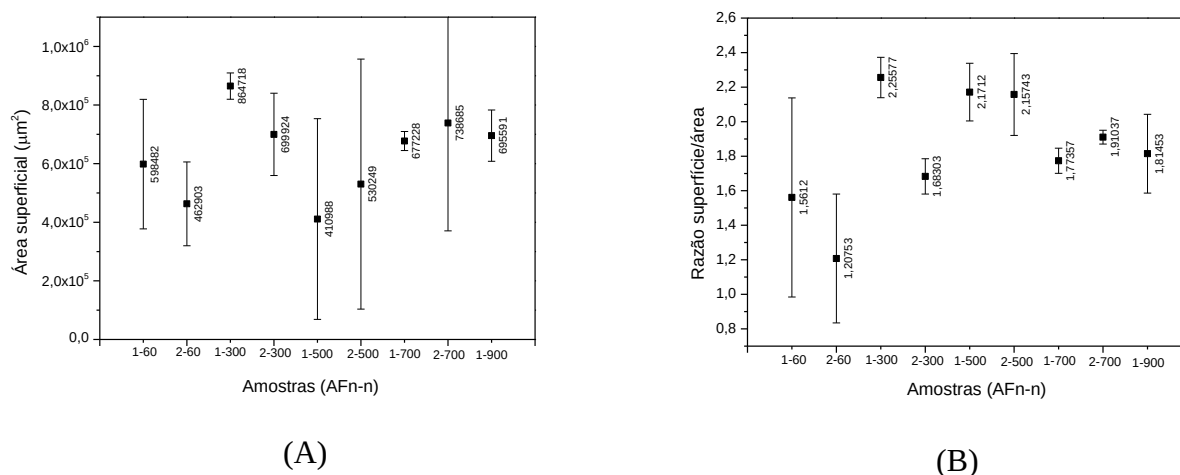
**Figura 78:** Variação das alturas topográficas das amostras produzida por PEO.

Fonte: O autor (2019).

Pelas imagens da Figura 77 pode-se notar a irregularidade da amostra, conferindo com a análise feita pela rugosidade. Ainda, a Figura 78 mostra a variação das alturas das topografias, sendo feita a média dos topos. As maiores alturas foram encontradas para as amostras de 60 Hz, sendo que aumentando-se a tensão ocorreu aumento dos topos, como pode ser constatado nas amostras AF1-300 e AF2-300. As amostras AF1-500 e AF2-500 são praticamente iguais e aumentando-se a tensão nas amostras de 700 Hz, ocorreu diminuição

dos topos. Assim, a topografia acompanhou a rugosidade, podendo ser explicada da mesma forma.

**Figura 79:** Área superficial (A) e relação superfície/área (B) das amostras analisadas por perfilometria óptica.



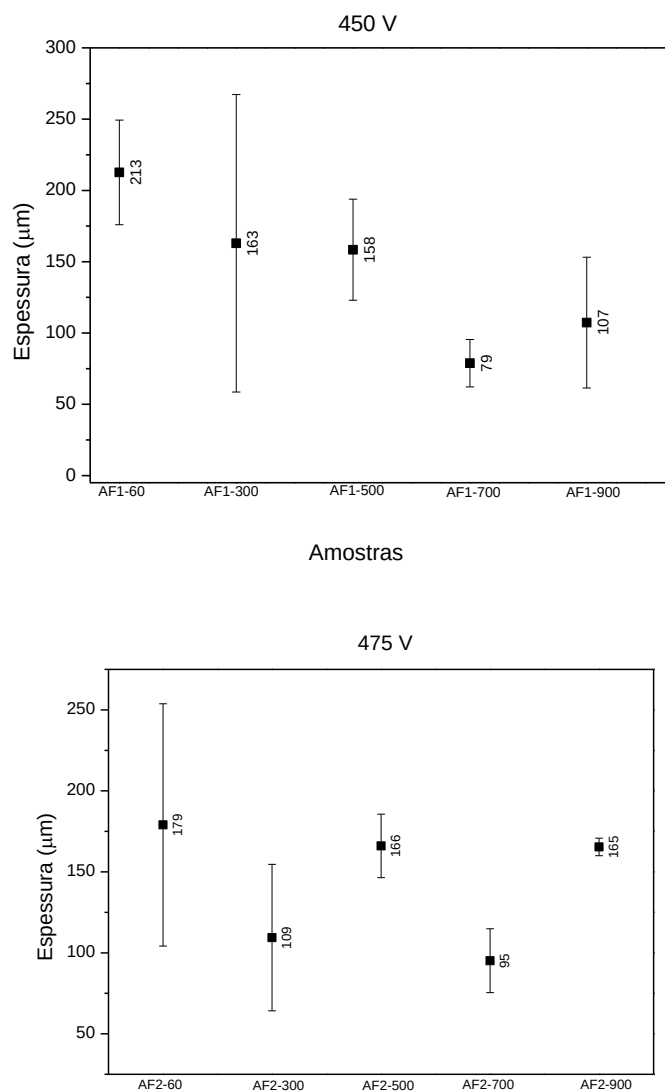
Fonte: O autor (2019).

Pela Figura 79, pode-se observar o inverso do que ocorre com a rugosidade e a topografia. Ao aumentar a tensão, nas frequências de 60 e 300 Hz, ocorre diminuição da área superficial e consequentemente da razão. Já na frequência de 700 Hz, ocorre aumento da razão e da área superficial. As amostras de 500 Hz, praticamente não tiveram diferença, como mostra a barra de erros. Esses resultados podem estar relacionados com a morfologia (Figura 69), onde superfícies mais homogêneas e outras com superfícies mais arredondadas puderam ser notadas, para as diferentes amostras.

- **Espessura por corrente parasita**

#### A

Figura 80 mostra a espessura, obtida por corrente parasita, das amostras de frequência.

**Figura 80:** Espessura por corrente parasita das amostras de frequência.

Fonte: O autor (2019).

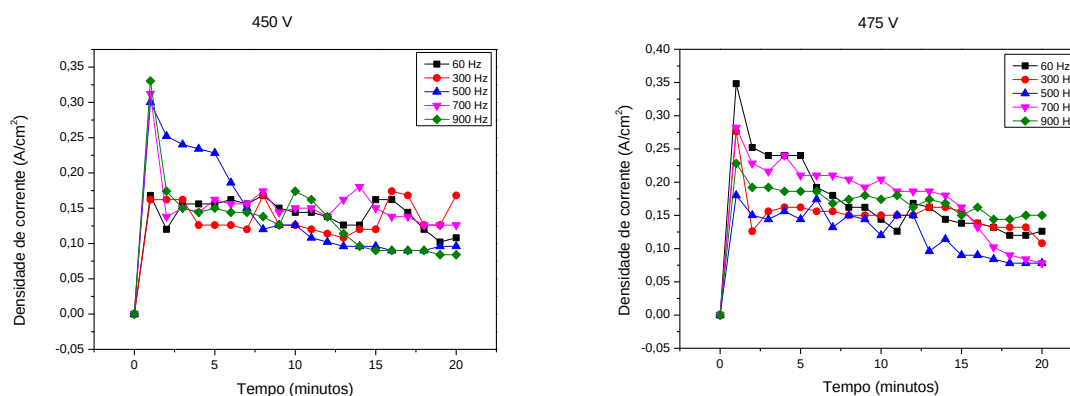
A frequência de 60 Hz possibilitou as maiores espessuras. A amostra AF1-60 apresentou uma densidade de corrente que variou muito pouco durante o processo, possibilitando o crescimento da camada. Já a amostra AF2-60, apresentou uma espessura menor que a anterior, possivelmente devido à variação da densidade de corrente ter sido maior no tempo inicial. Ainda, com excessão da amostra AF2-60, o aumento da tensão deixou as amostras mais homogêneas, ou seja, com menor variação entre as espessuras. Comparando-se o aumento da frequência das amostras de 450 V, estas apresentaram uma tendência a diminuir a espessura, devido à menor energia que chega às amostras. As amostras

de 475 V apresentam um decaimento na espessura para frequências mais baixas, praticamente o mesmo valor para a de 500 Hz e aumento nas frequências mais altas. Tal fato pode ser devido à compensação da frequência mais alta, pela tensão elevada, ou seja, em frequências mais altas, menos energia é enviada ao substrato, evitando que o material da superfície seja arrancado.

- **Densidade de corrente**

A Figura 81 mostra a densidade de corrente obtida a partir do processamento a plasma de alumínio e eletrólito de dióxido de titânio, onde a frequência foi variada.

**Figura 81:** Densidade de corrente medida para os revestimentos em alumínio, variando-se a frequência.



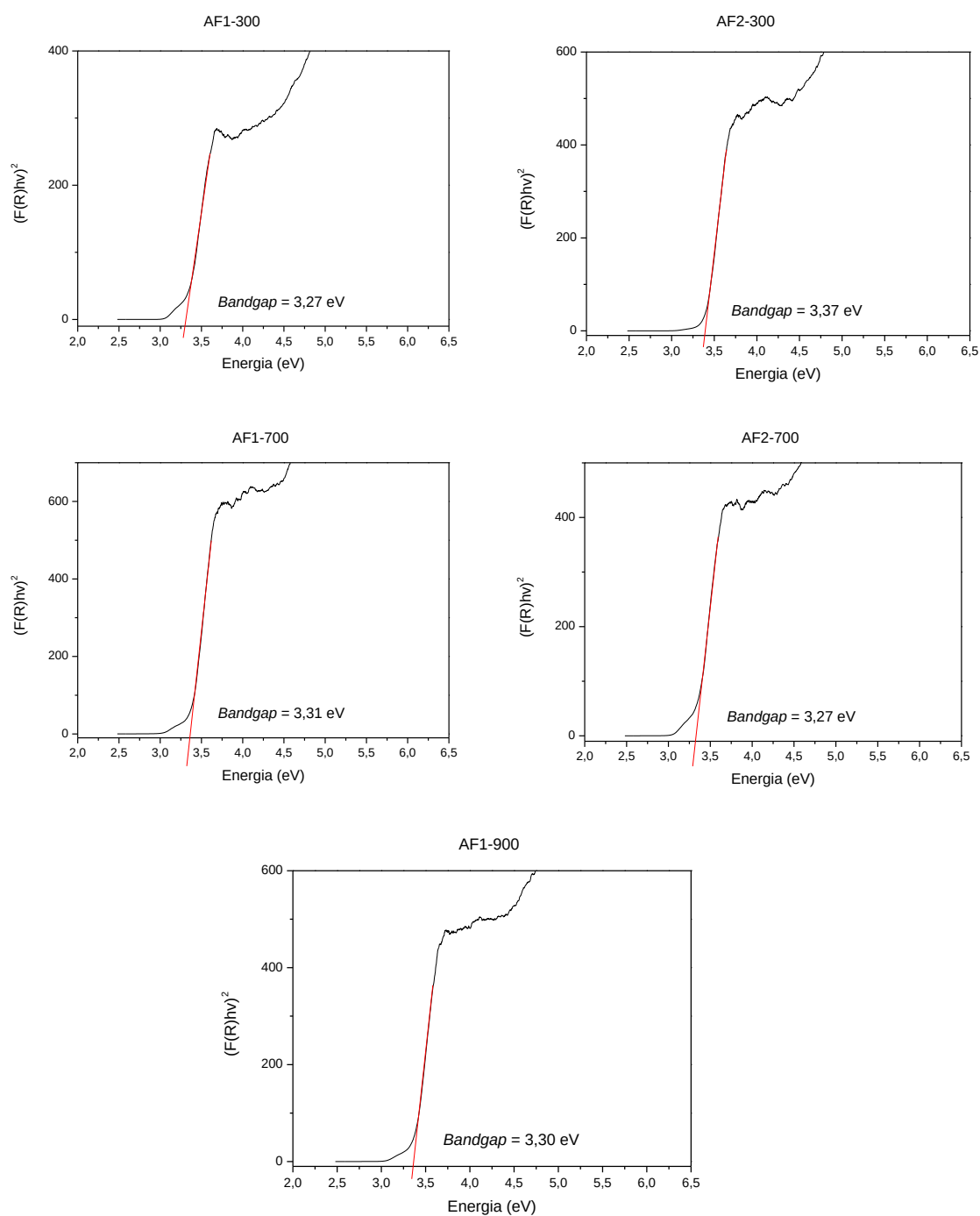
Fonte: O autor (2019).

Na tensão de 450 V, a menor densidade foi de 0,08 A/cm<sup>2</sup>, em 900 Hz e, a maior foi 0,16 A/cm<sup>2</sup> em 300 Hz. Frequências maiores tem menor energia associada, já que aumenta o período “off” do equipamento, tendo, as amostras de 500, 700 e 900 Hz, portanto, densidades mais baixas que as demais amostras. Srinivasan et al. (2010) estudou o comportamento da frequência, e observou que o aumento da tensão no processamento das amostras, praticamente não afetou a densidade de corrente, ao variar a frequência. O mesmo fato foi aqui observado.

- **Bandgap**

O bandgap das amostras obtidas por PEO foi verificada através do modo de reflectância do equipamento de UV-Vis e os cálculos de conversão foram feitos através do método de Kubelka-Munk (Figura 82).

**Figura 82:** Gráficos dos bandgaps encontrados a partir de Kubelka-Munk.



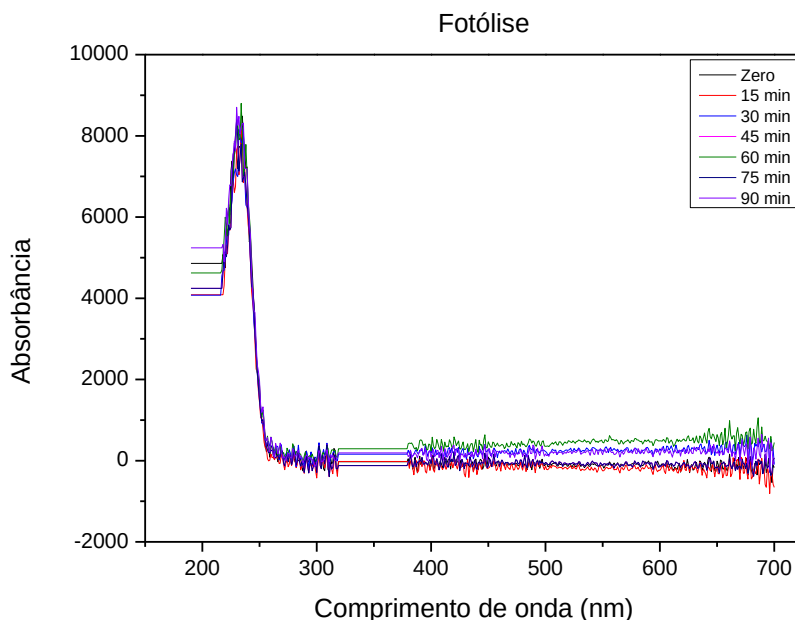
Fonte: O autor (2019).

A Figura 82 mostra que os resultados de *bandgap* também não foram muito diferentes, girando em torno de 3,30 eV. Os resultados também não apresentaram uma tendência, pois ao aumentar a frequência de 300 Hz para 700 Hz, ocorreu um pequeno aumento do valor de *bandgap*, no caso da tensão de 450 V. Já no caso de 475 V, ocorreu o inverso; ao aumentar a frequência, houve uma pequena diminuição no valor. Mas, em ambos, os casos, a diferença foi muito pequena (1 e 3 %, respectivamente).

- **Atividade fotocatalítica a partir da degradação de metformina sob radiação UV**

A atividade fotocatalítica das amostras foi verificada através da degradação de metformina, utilizando um reator provido de lâmpadas UV. A fotólise da metformina foi verificada, como mostra a Figura 83, não mostrando degradação do composto orgânico.

**Figura 83:** Fotólise da metformina.

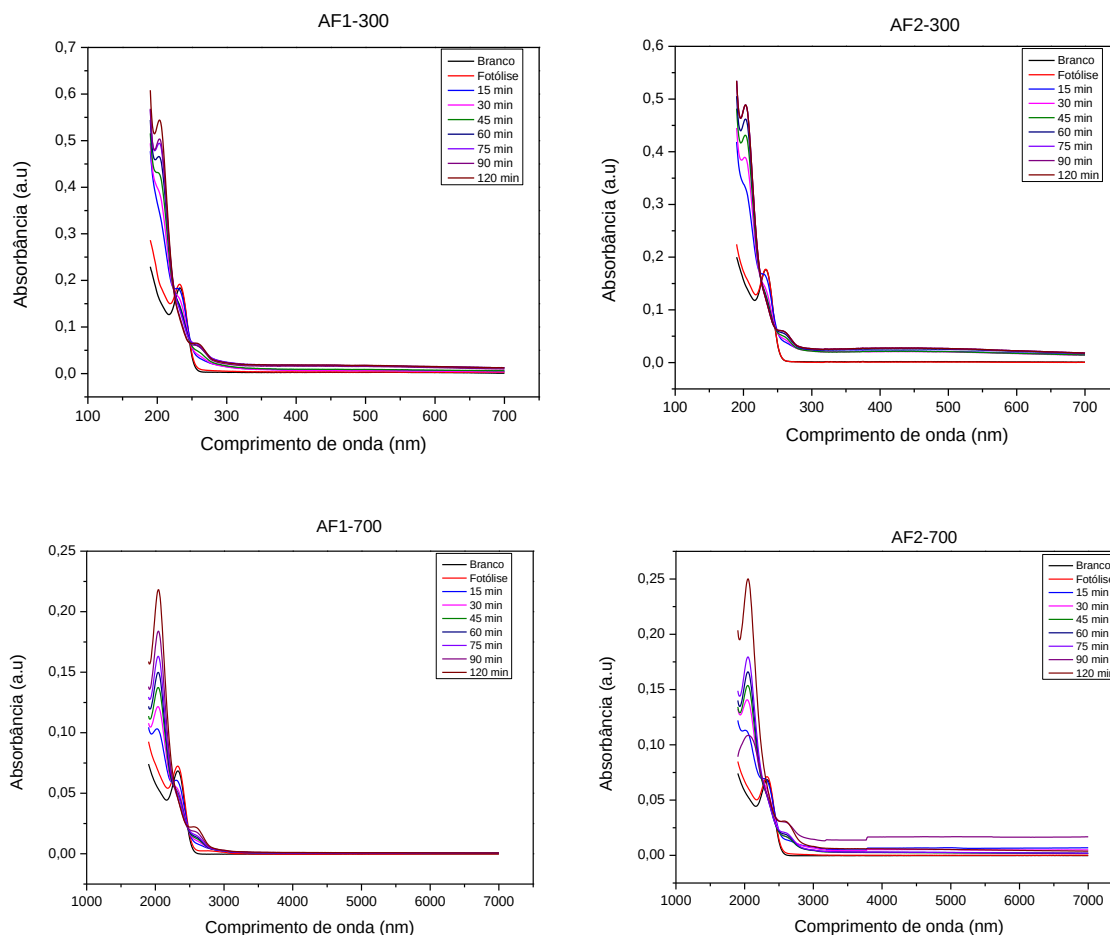


Fonte: O autor (2019).

Após essa verificação, foi realizada a atividade fotocatalítica com cinco amostras, escolhidas a partir da área superficial. Primeiramente, realizou-se a fotólise de 30 minutos, como procedimento padrão desse tipo de processo. Colocou-se então as amostras recobertas por

dióxido de titânio e iniciou-se o tratamento, obtendo-se a Figura 84. A degradação do composto orgânico pelo alumínio sem revestimento também foi analisada.

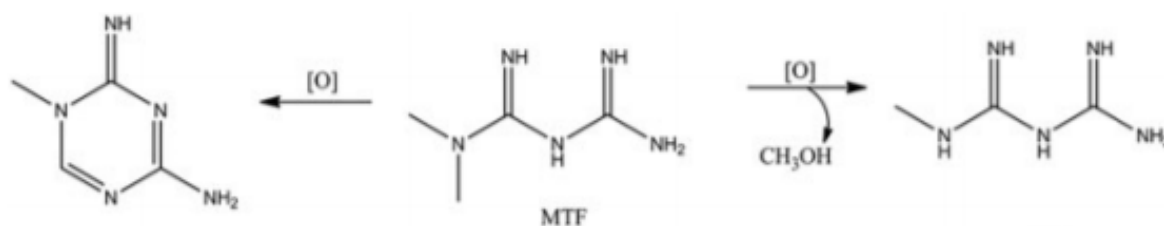
**Figura 84:** Degradação de metformina a partir da fotocatalise heterogênea.



Fonte: O autor (2019).

A figura acima, mostra que houve degradação do cloridrato de metformina, entretanto, outros compostos orgânicos foram formados, como subprodutos. Segundo Quintão et al. (2016), três compostos podem ocorrer na degradação sob radiação UVC,  $C_3H_9N_3$ ,  $C_3H_9N_5$ ,  $C_4H_7N_5$ . Os autores afirmam ainda que existem três caminhos possíveis para que ocorra essa transformação a partir da reação com o radical hidroxila: abstração de um H, transferência de elétron e adição de HO. A Figura 85 ilustra a transformação ocorrida pela metformina.

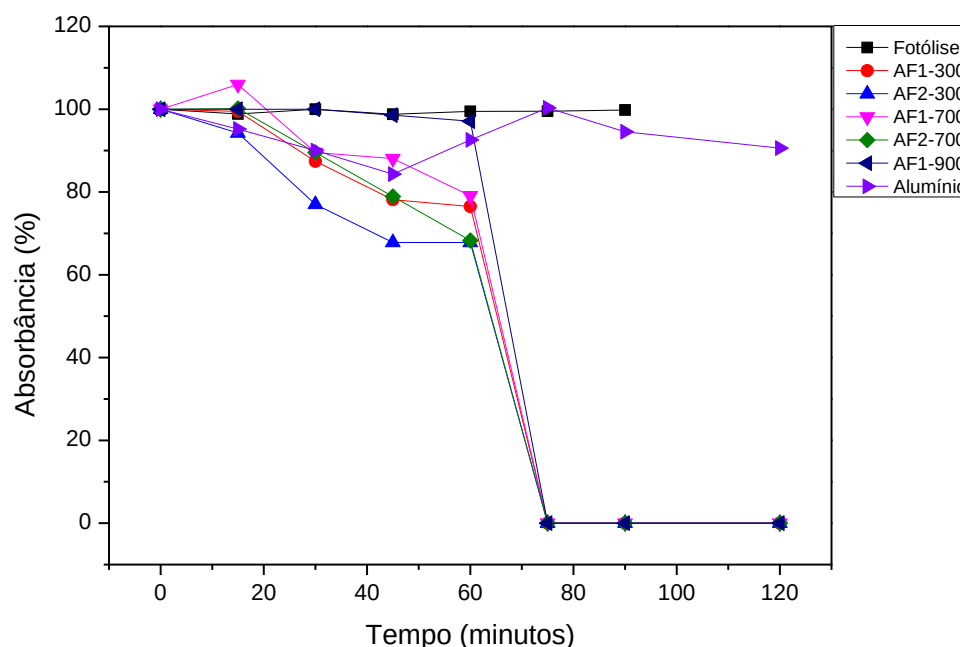
**Figura 85:** Transformação da metformina em subprodutos da degradação por radiação UVC.



Fonte: QUINTÃO et al. (2016).

A Figura 86 mostra a degradação em função da absorbância e do tempo de tratamento.

**Figura 86:** Absorbância da metformina a partir da degradação por fotocatalise heterogênea.



Fonte: O autor (2019).

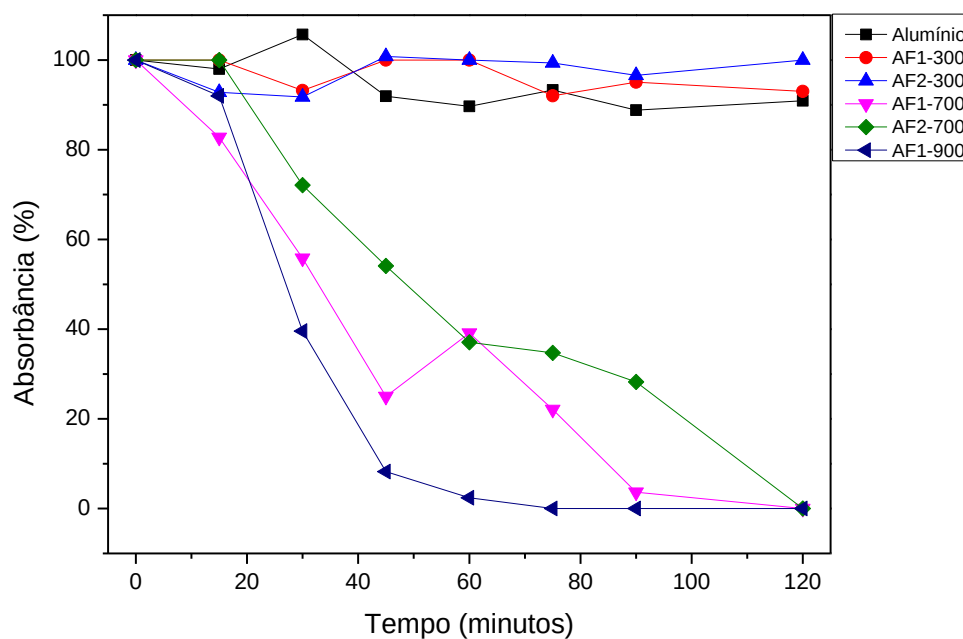
Pela Figura 86, observa-se que não houve degradação apenas pelo uso da radiação, ou seja, pela fotólise. Ao adicionar o alumínio sem tratamento no processo, ocorreu uma perturbação no sistema, variando-o, mas ainda assim, não ocorrendo degradação do composto orgânico. Embora o caminho da degradação (de 0 a 60 min), para a amostra de AF1-300, tenha sido menor, sugerindo um melhor fotocatalisador, todas as amostras apresentaram degradação total após 75 minutos de exposição à radiação. Essa diferença, no

intervalo de tempo, pode ser devida à maior área superficial e maior relação superfície/área para esta amostra, mostrando uma degradação maior em menos tempo.

- **Atividade fotocatalítica a partir da degradação de metformina sob radiação do espectro visível**

A degradação da metformina, a partir das amostras produzidas, também foi feita a partir da radiação do visível, utilizando uma lâmpada de LED, sendo os resultados mostrados na Figura 87.

**Figura 87:** Degradação do cloridrato de metformina a partir de radiação visível.



Fonte: O autor (2019).

Como mostra a figura acima, o alumínio não apresentou degradação, como sob radiação UV. As amostras de 300 Hz também não apresentaram degradação, apesar de serem mais rugosas, com maior área superficial e terem valores semelhantes das fases de TiO<sub>2</sub>. As amostras de 700 Hz degradaram o composto ao final de 120 minutos, entretanto, a amostra AF1-700 apresenta maior eficiência. A amostra de 900 Hz, degradou a metformina em 75 minutos, sendo, portanto, a mais eficiente. A principal diferença dessa amostra com as demais é a porcentagem de fase cristalina, que apresentou maior quantidade de rutilo.

Mesmo imobilizado, algumas amostras apresentaram maior eficiência de degradação que o pó de  $\text{TiO}_2$ , na degradação de metformina. Nezar et al. (2018) conseguiram uma degradação de 65% do composto após 240 minutos de exposição à luz do solar.

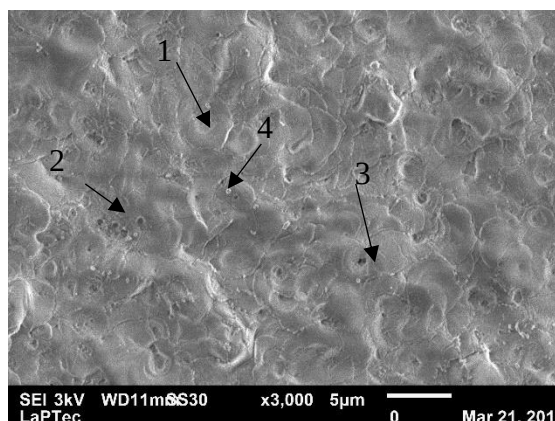
#### 5.4 Estudo dos efeitos do tempo

Após as análises de frequência, foi feito o estudo da influência do tempo nas amostras. Os parâmetros utilizados como base foram os da amostra AF1-900, já que utiliza menor energia (450 V e 900 Hz) e apresentou degradação sob radiação UVC e visível (neste caso, a maior).

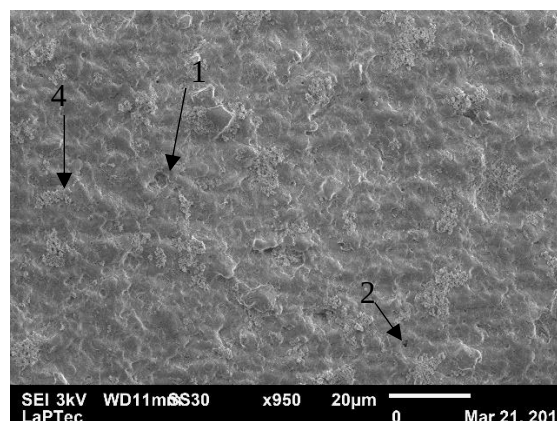
- **Microscopia eletrônica de varredura e Espectroscopia de energia dispersiva**

A Figura 88 mostra as micrografias das amostras onde o tempo de tratamento por PEO foi estudado e Figura 89 mostra as amostras observadas a olho nu.

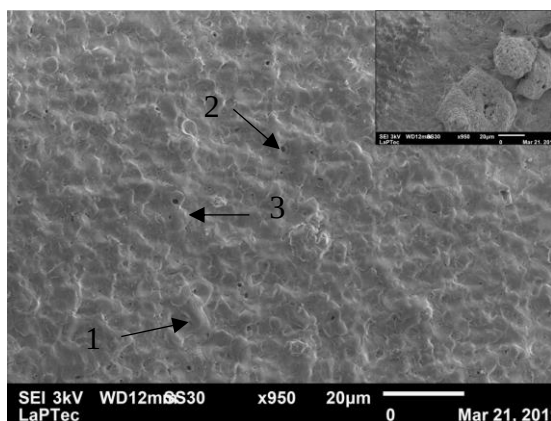
**Figura 88:** Micrografia das amostras de tempo (a) AT1M – 1 minuto, (b) AT5M – 5 minutos, (c) AT10M – 10 minutos, (d) AT15M – 15 minutos e (e) AT20M – 20 minutos. Os números indicam: 1 – coalescência, 2 – microporo, 3 – “panquecas” e, 4 – pontos de Ti.



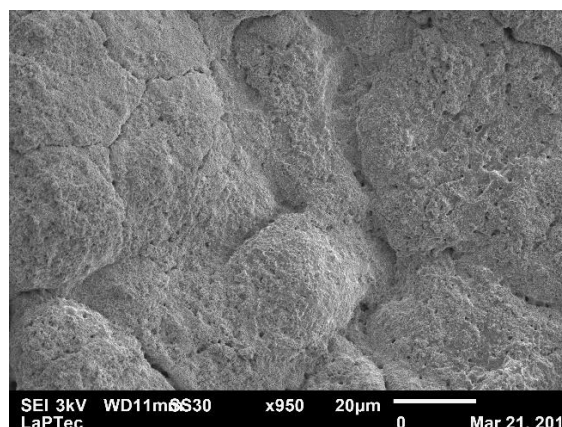
(a)



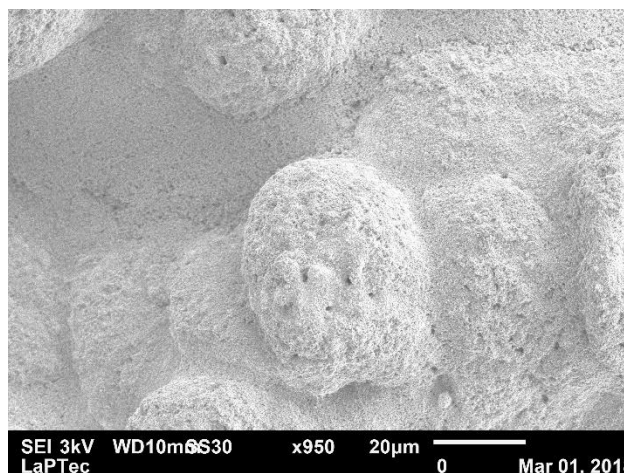
(b)



(c)



(d)

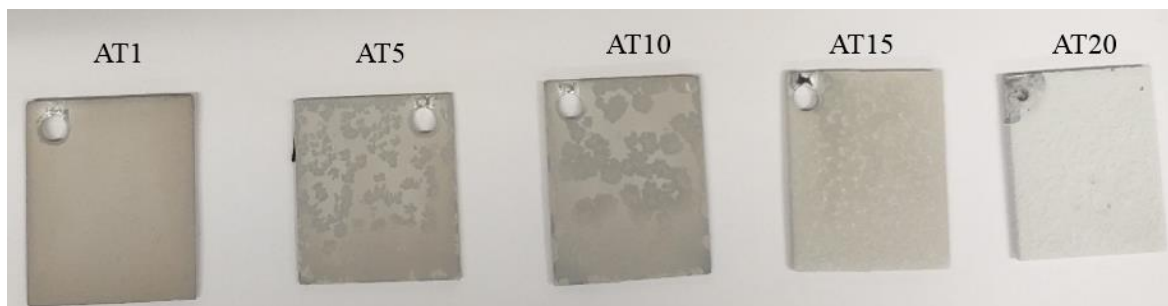


(e)

Fonte: O autor (2019).

Como mostra a Figura 88, as amostras de até 10 minutos apresentaram uma morfologia típica de tratamento a PEO, com a presença de poros, “panquecas” e a coalescência, típica de alumínio. Entretanto, aumentando-se o tempo, aumenta-se a incorporação de dióxido de titânio, já que as regiões recobertas com esse semiconductor foram aumentando até chegar a 15 minutos que recobriu completamente. As amostras de 15 e 20 minutos apresentam semelhança em sua morfologia, como pequenos poros rodeados de  $\text{TiO}_2$  e também partes arredondadas, como nas amostras do estudo da frequência.

**Figura 89:** Foto das amostras produzidas por PEO onde o tempo foi variado.

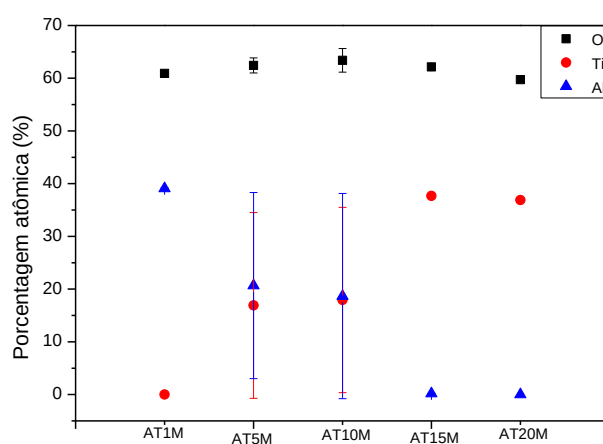


Fonte: O autor (20019).

Pode-se observar o crescimento do recobrimento do filme a partir da análise da Figura 89. AT1M apresentou o aspecto de alumina apenas. AT5M e AT10M tiveram focos de incorporação de dióxido de titânio. Já a amostra 15 teve quase recobrimento total, entretanto, na parte superior ainda é visível o aspecto da alumina.

A composição elementar foi analisada através da espectroscopia de energia dispersiva, obtendo-se a Figura 90.

**Figura 90:** Composição elementar das amostras de tempo produzidas por PEO. Onde O: oxigênio, Ti: titânio e Al: alumínio.



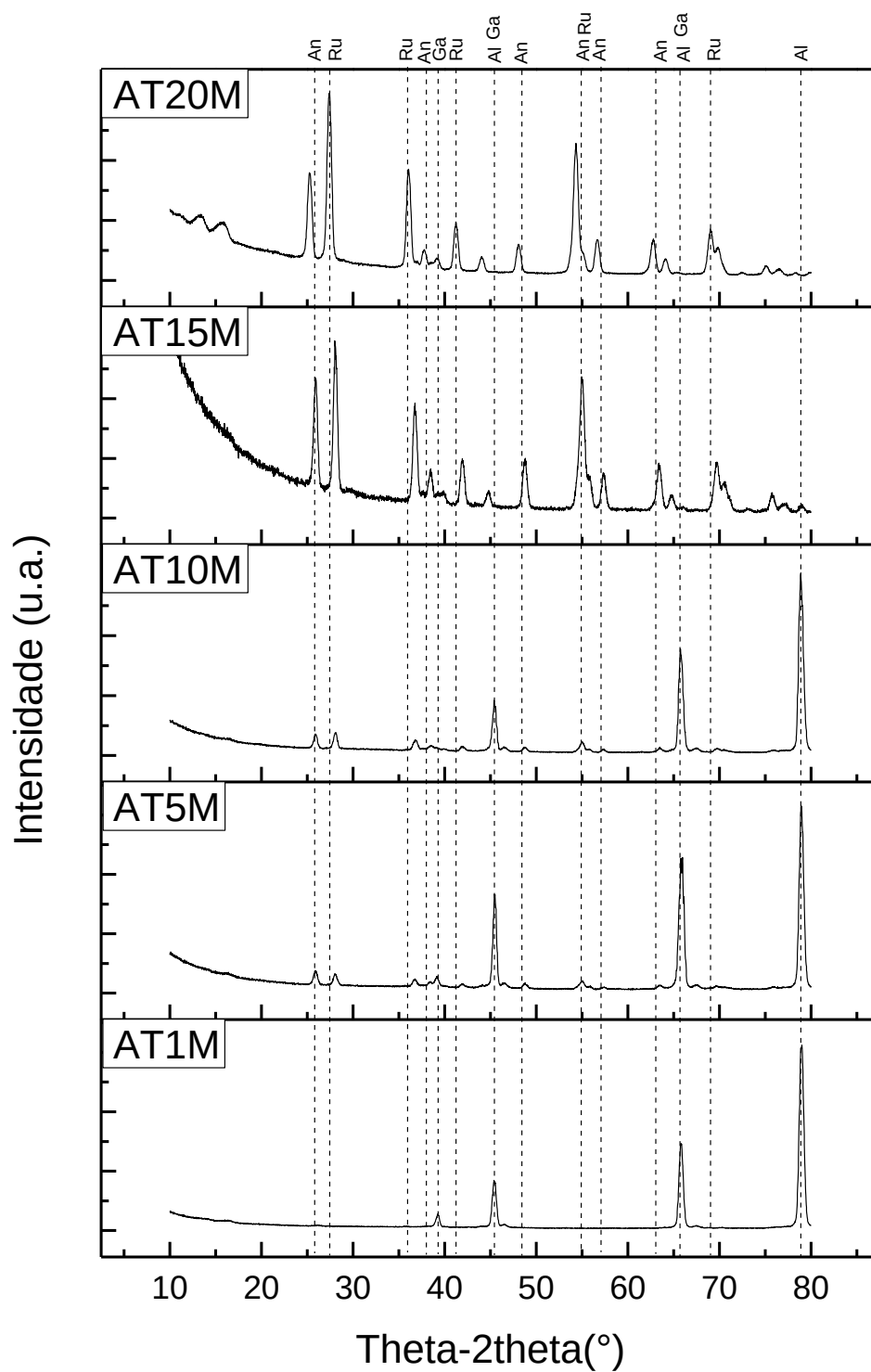
Fonte: O autor (2019).

O aumento de titânio incorporado ao aumentar tempo, como mostrado pela morfologia, pode ser comprovado pela Figura 90. A amostra de 1 minuto, não apresenta esse elemento, apenas óxido de alumínio, já as amostras de 5 e 10 minutos apresentam quase 20% de Ti e diminuição da porcentagem de Al. As amostras de 15 e 20 minutos, não apresentaram Al, sendo apenas o dióxido de titânio observado.

- **Difratometria de raios-X**

As amostras foram analisadas quanto sua cristalinidade, através da técnica de DRX, e os resultados são mostrados na Figura 91 e a Figura 92 mostra as fases para cada amostra.

**Figura 91:** Difratoograma das amostras de tempo obtidas por PEO, onde: Al- alumínio, Ga – alumina gamma, An – anatase, Ru – rutilo.



Fonte: O autor (2019).

**Figura 92:** Fases cristalinas encontradas em cada amostra.

| <b>Amostra</b> | <b>Alumínio</b> | <b>Alumina gamma</b> | <b>Anatase</b> | <b>Rutilo</b> |
|----------------|-----------------|----------------------|----------------|---------------|
| <b>AT1M</b>    | •               | •                    |                |               |
| <b>AT5M</b>    | •               | •                    | •              | •             |
| <b>AT10M</b>   | •               | •                    | •              | •             |
| <b>AT15M</b>   |                 |                      | •              | •             |
| <b>AT20M</b>   |                 |                      | •              | •             |

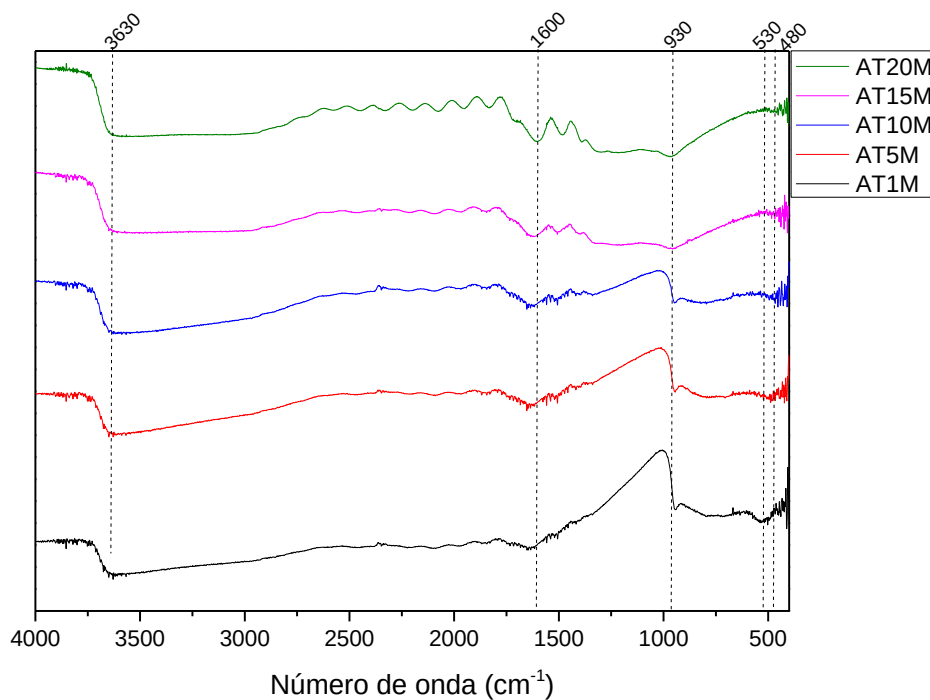
Fonte: O autor (2019).

A partir de 5 minutos de tratamento que as fases de anatase e rutilo começam a aparecer, entretanto, ainda ocorre a presença da alumina gamma e de alumínio nas amostras. Com 15 minutos de tratamento, ocorre apenas as fases de dióxido de titânio, reforçando a morfologia analisada por MEV e também o aspecto visual da amostra.

- **Espectroscopia de absorção no infravermelho**

#### **A**

Figura 93 mostra os espectros obtidos a partir da análise por FTIR, e a Tabela 13 mostra as ligações moleculares para cada amostra.

**Figura 93:** Espectros de absorção no infravermelho para as amostras de tempo.

Fonte: O autor (2019).

**Tabela 13:** Bandas encontradas por FTIR, para as amostras de tempo e, suas respectivas ligações moleculares.

| Amostras | Banda (cm <sup>-1</sup> ) |      |      |      |      |
|----------|---------------------------|------|------|------|------|
|          | 3629                      | 1623 | 933  | 528  |      |
| AT1M     | 3629                      | 1623 | 933  | 528  |      |
| AT5M     | 3656                      | 1623 | 933  |      | 482  |
| AT10M    | 3664                      | 1623 | 954  |      | 486  |
| AT15M    | 3647                      | 1632 | 963  |      | 465  |
| AT20M    | 3645                      | 1599 | 950  |      | 469  |
| Ligação  | O-H                       | C=O  | Al-O | Al-O | Ti-O |

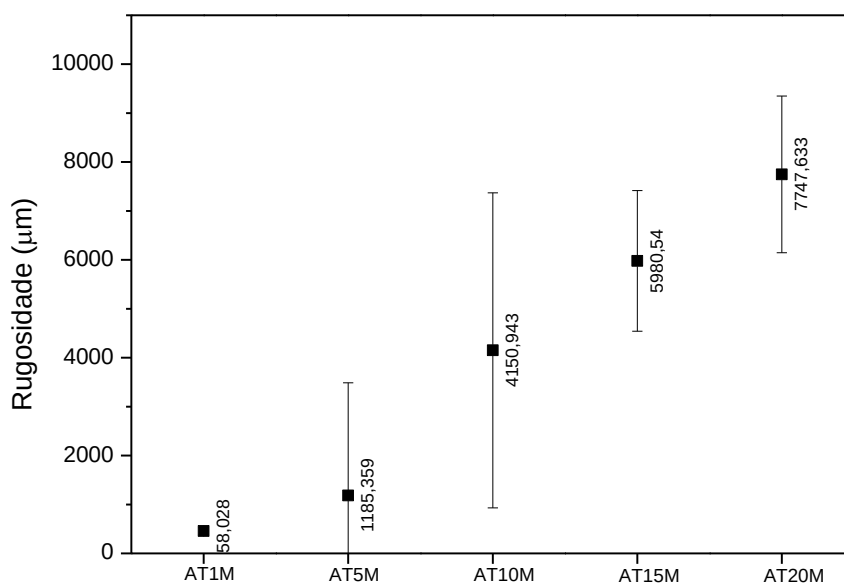
Fonte: O autor (2019).

As amostras, como as demais, apresentaram O-H e C=O, correspondentes à umidade nos poros e ao gás carbônico do ambiente. Todas apresentaram Al-O, sugerindo que o feixe penetrou a camada do dióxido do titânio, atingindo as camadas mais profundas compostas por alumina.

- **Rugosidade**

A rugosidade das amostras foi estudada através da técnica de perfilometria de contato, sendo os resultados apresentados na Figura 94.

**Figura 94:** Rugosidade obtida para as amostras onde o tempo de tratamento foi variado.



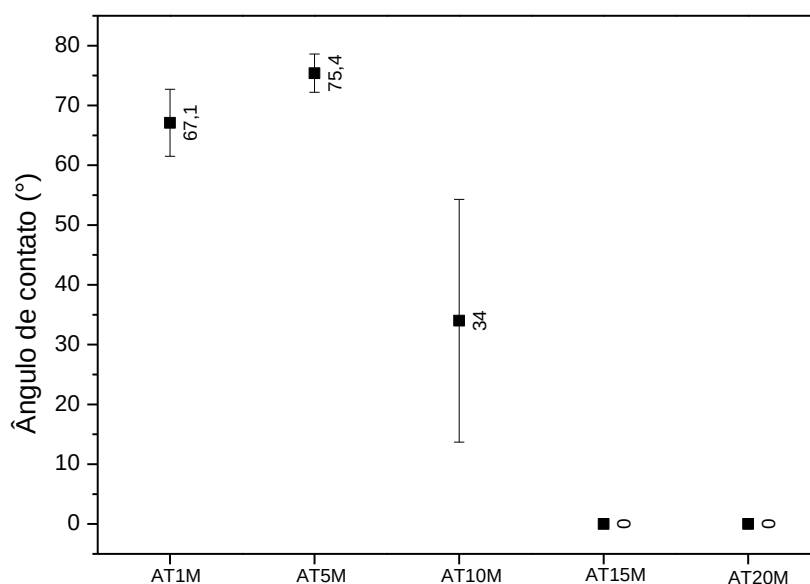
Fonte: O autor (2019).

Pela Figura 94, percebe-se a tendência de crescimento na rugosidade, ao se aumentar o tempo de tratamento. Ao aumentar o tempo de exposição do substrato ao processo, aumenta-se a chance de incorporação, já que esta ocorre pela fundição à peça sendo tratada. A amostra AT10M apresentou grande variação na rugosidade devido aos aglomerados de  $\text{TiO}_2$  e de partes onde ocorreu apenas a oxidação do alumínio.

- **Molhabilidade**

A molhabilidade das amostras tratadas a PEO foi verificada através da técnica de goniometria, obtendo-se o ângulo de contato (Figura 95).

**Figura 95:** Ângulo de contato das amostras onde o tempo de tratamento foi variado.



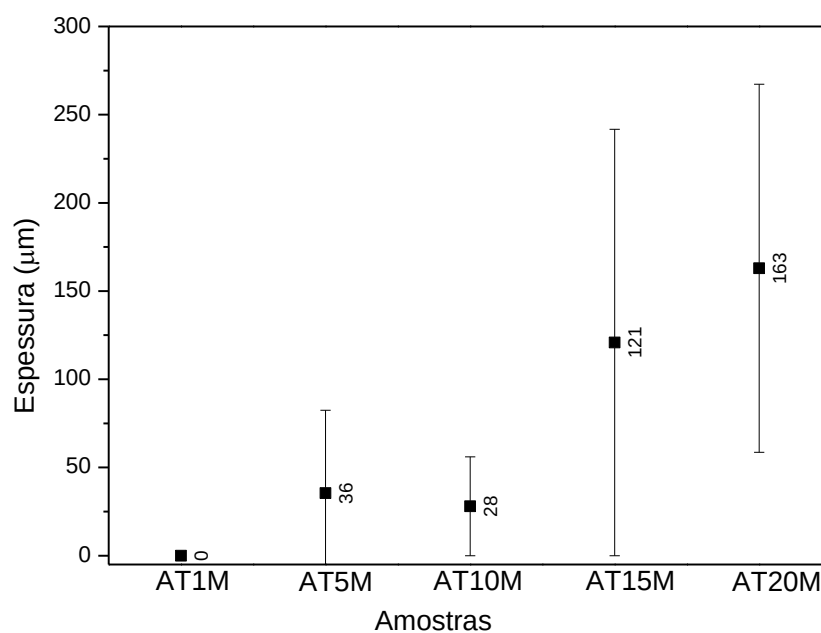
Fonte: O autor (2019).

As amostras tratadas com menor tempo (1 e 5 minutos) apresentaram a molhabilidade da alumina, condizente com os resultados de morfologia e de difratometria. Já a amostra de 10 minutos, apresentou valores bastante variados devido aos aglomerados de  $\text{TiO}_2$ , tendo valores entre a alumina e valores mais hidrofílicos, característicos do dióxido de titânio. As amostras de 15 e 20 minutos apresentaram-se superhidrofílicas, devido ao recobrimento pelo  $\text{TiO}_2$ .

- **Espessura por corrente parasita**

A Figura 96 mostra a espessura das amostras de tempo, obtida por corrente parasita.

**Figura 96:** Espessura por corrente parasita das amostras de tempo.



Fonte: O autor (2019).

Pela figura acima, observa-se que o aumento do tempo de tratamento, aumenta a espessura da camada nas amostras, já que aumenta o número de fusão e resfriamento do substrato, agregando mais componentes do eletrólito.

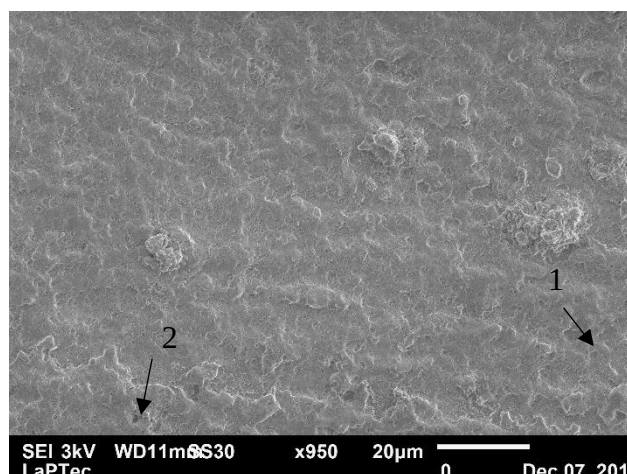
## 6 RESULTADOS PARA O SUBSTRATO DE GALVALUME

### 6.1 Estudo dos efeitos da concentração da solução eletrolítica

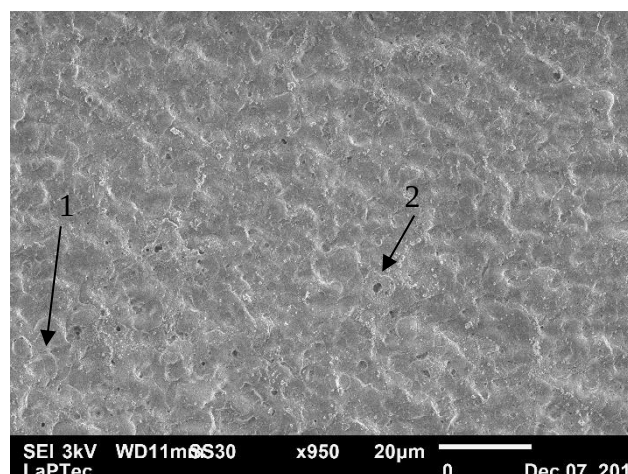
- Microscopia eletrônica de varredura e Espectroscopia de energia dispersiva

A Figura 97, Figura 98, Figura 99, Figura 100 e Figura 101 mostram as micrografias obtidas por MEV para as amostras onde os efeitos concentração da solução foram estudados.

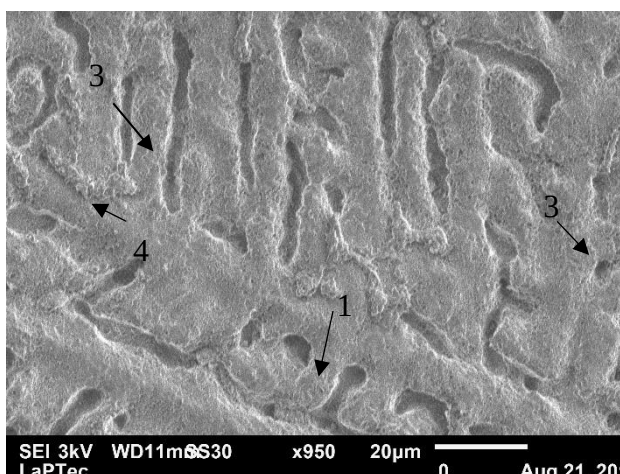
**Figura 97:** Micrografias dos substratos de alumínio galvanizado tratados por PEO para os parâmetros de 2 g/L de  $\text{TiO}_2$  e 1 g/L de KOH (GC1), 2 g/L de KOH (GC2) e 3 g/L de KOH (GC3). (1) Coalescência; (2) Poro; (3) “Estrias” preferenciais; (4) aglomerados de titânio.



**GC1**



**GC2**

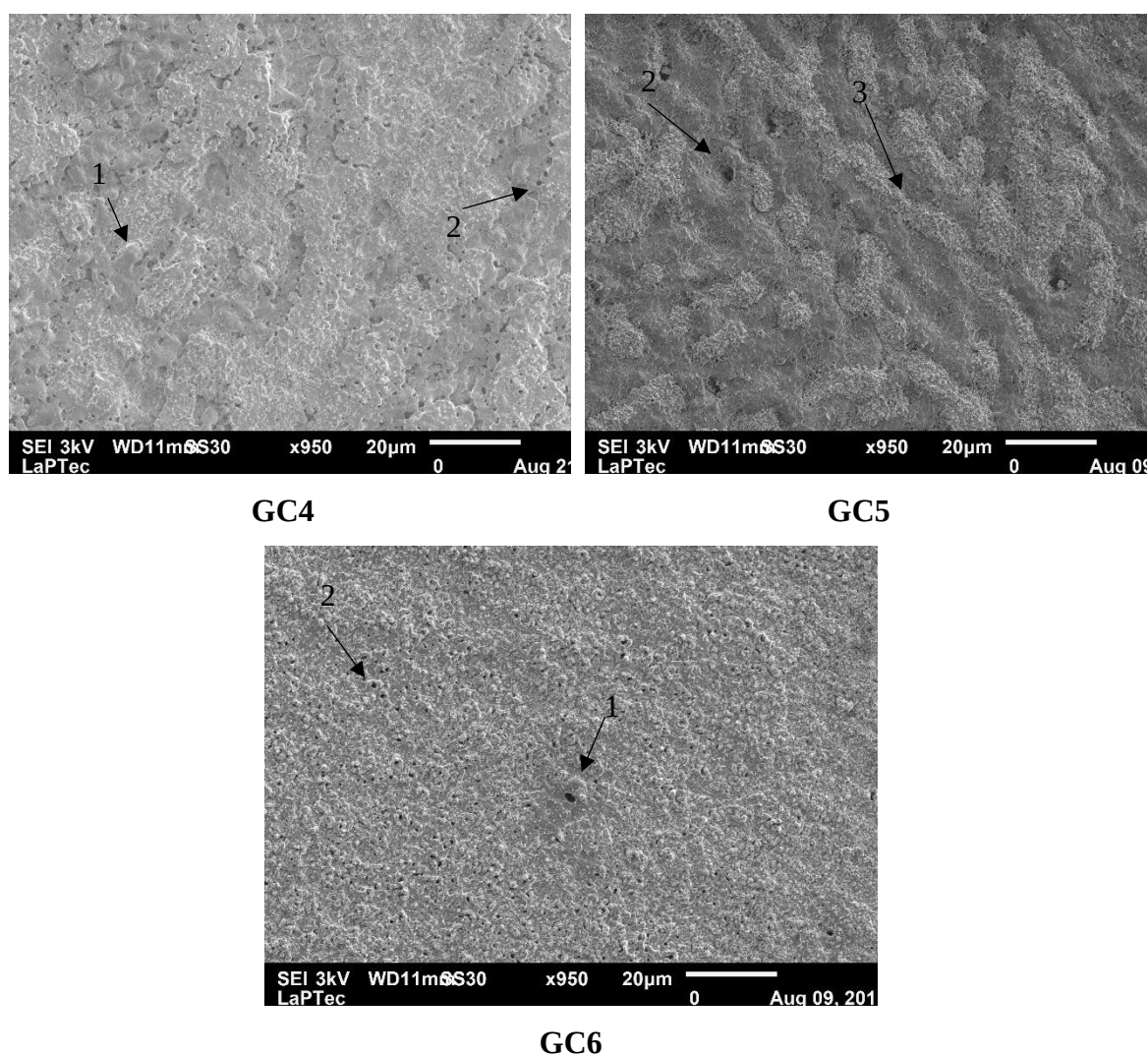


**GC3**

Fonte: O autor (2019).

Pela Figura 97, pode-se notar a presença de estruturas típicas do PEO como coalescência, nas amostras GC1 e GC2, sendo que nesta última, ocorreram mais poros devido à maior condutividade da solução, permitindo maior quantidade de micro-arcos. Já a amostra GC3 apresentou coalescências, poros maiores que as demais, aglomerados de titânio (comprovada através da análise por pontos com EDS) e a ocorrência de estrias que seguem um padrão, podendo estar vinculado ao tratamento de galvanização sofrido pelo alumínio. Assim, o aumento de KOH favoreceu a aparição de mais estruturas, e mais pronunciadas na morfologia das amostras.

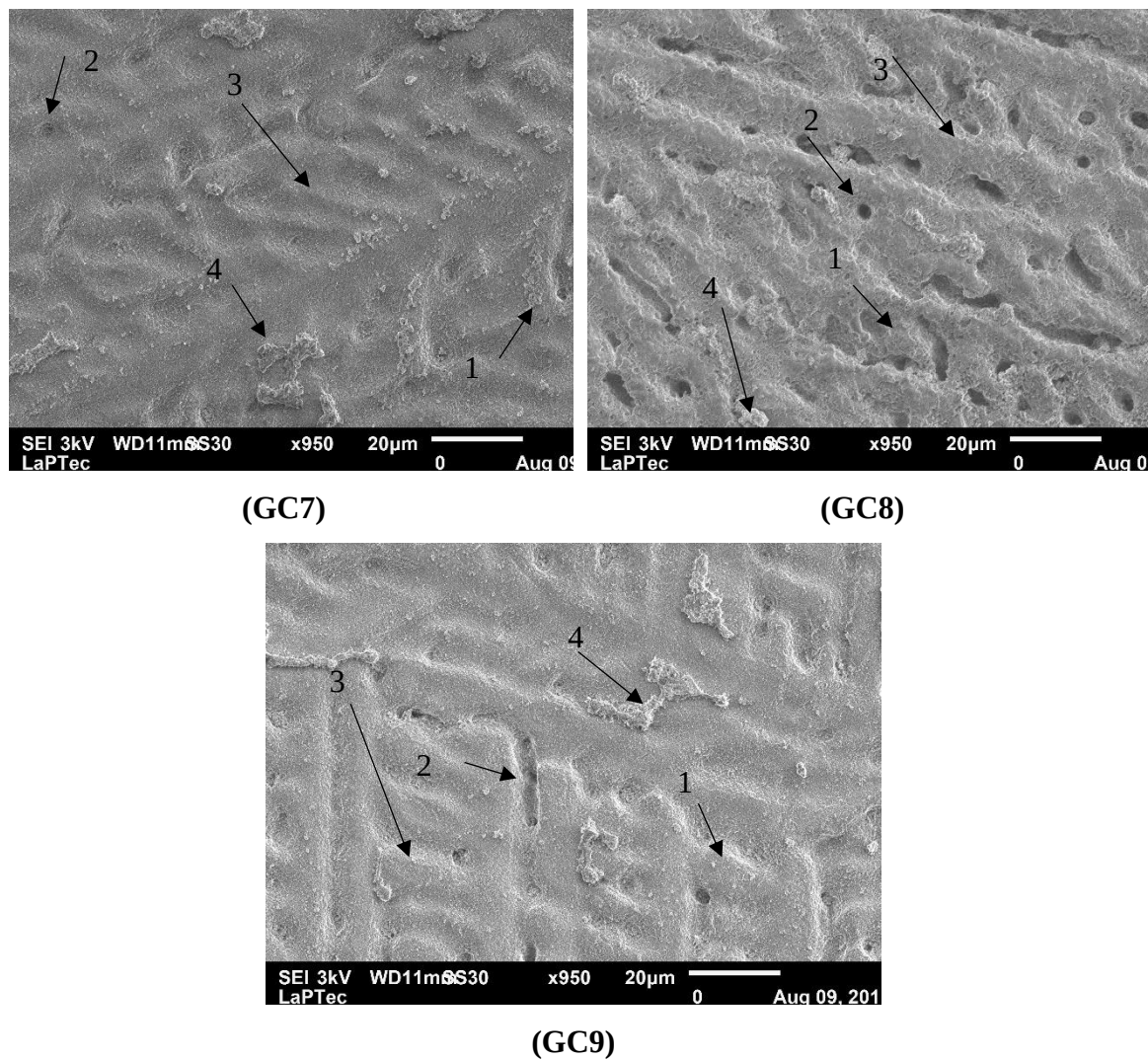
**Figura 98:** Micrografias dos substratos de alumínio galvanizado tratados por PEO para os parâmetros de 4 g/L de  $\text{TiO}_2$  e 1 g/L de KOH (GC4), 2 g/L de KOH (GC5) e 3 g/L de KOH (GC6). (1) Coalescência; (2) Poro; (3) Aglomerados de titânio.



Fonte: O autor (2019).

Diferentemente das amostras da Figura 97, as amostras da Figura 98 não seguiram o padrão de aumento de KOH, ou seja, as coalescências e poros foram mais presentes nas amostras com 1 e 3 g/L de KOH e não nas de 1 e 2 g/L. As “estrias” preferenciais começaram a ser formadas na CG5, mas os aglomerados de titânio ficaram mais evidentes sobre ela.

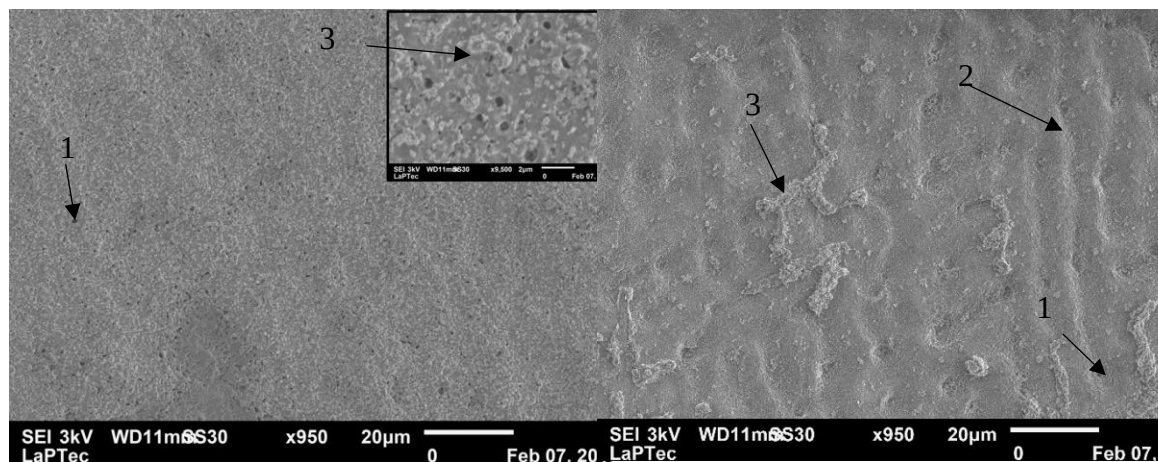
**Figura 99:** Micrografias dos substratos de alumínio galvanizado tratados por PEO para os parâmetros de 6 g/L de  $\text{TiO}_2$  e 1 g/L de KOH (GC7), 2 g/L de KOH (GC8) e 3 g/L de KOH (GC9). (1) Coalescência; (2) Poro; (3) “Estrias” preferenciais, (4) aglomerados de titânio.



Fonte: O autor (2019).

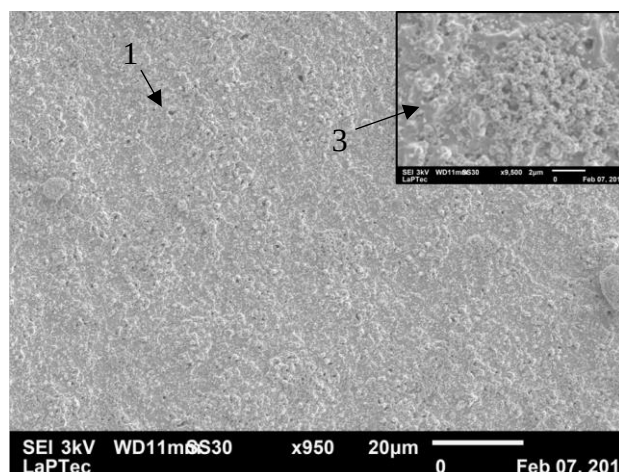
A Figura 99 mostra as micrografias para a concentração de 6 g/L de  $\text{TiO}_2$ , sendo que todas estas amostras apresentaram poros, coalescência, estrias e aglomerados de titânio, sendo ainda que na concentração de 2 g/L de KOH, estas estruturas estão mais evidentes que nas demais. Vale notar que para as concentrações de 4 e 6 g/L de  $\text{TiO}_2$ , a concentração intermediária de KOH favoreceu a presença dessas estruturas.

**Figura 100:** Micrografias dos substratos de alumínio galvanizado tratados por PEO para os parâmetros de 8 g/L de  $\text{TiO}_2$  e 1 g/L de KOH (GC10), 2 g/L de KOH (GC11) e 3 g/L de KOH (GC12). (1) Poro; (2) “Estrias” preferenciais; (3) Aglomerados de titânio.



(GC10)

(GC11)

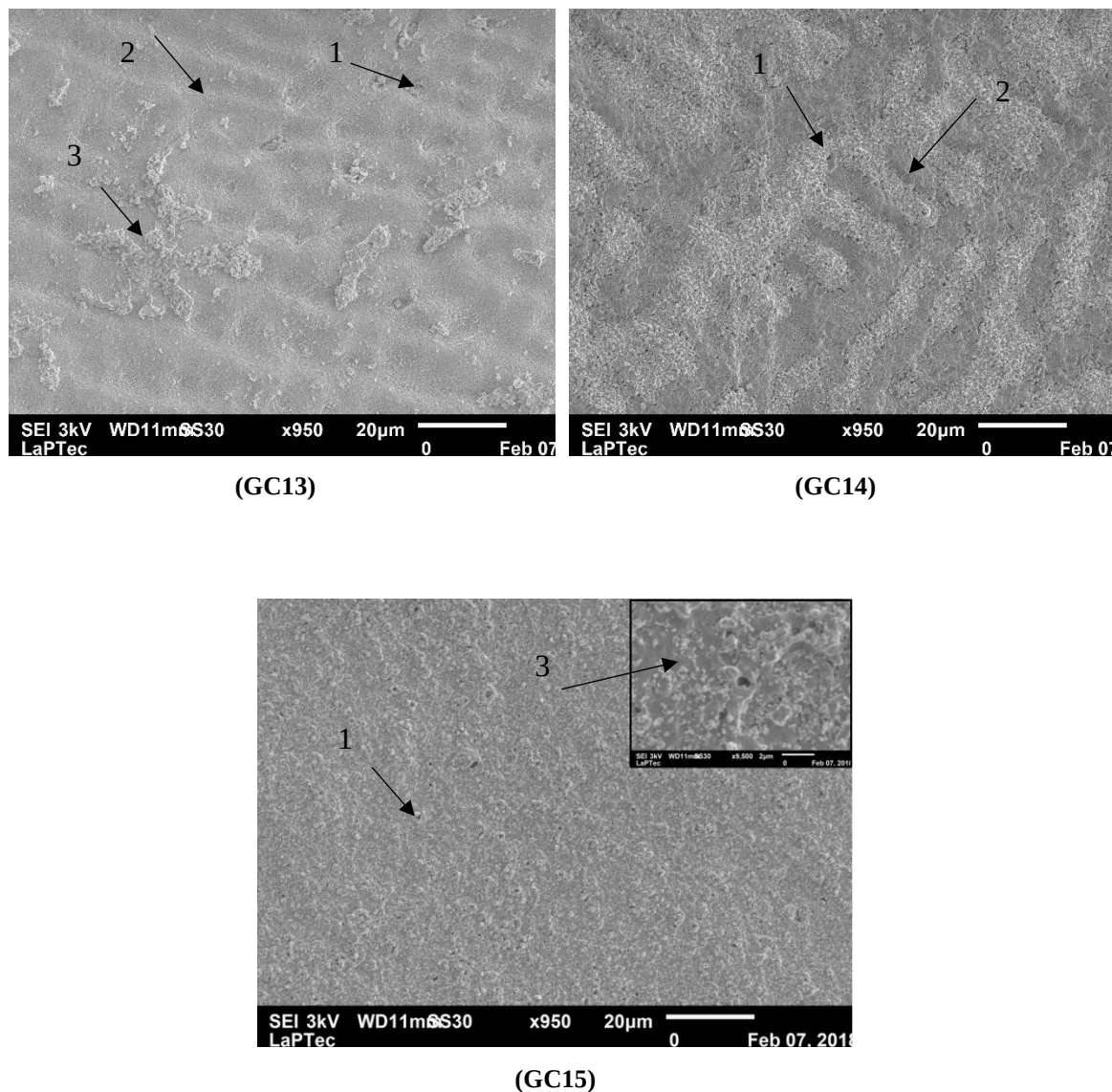


(GC12)

Fonte: O autor (2019).

As amostras GC10 e GC12 (Figura 100) ficaram bastante parecidas, com grande quantidade de pequenos poros e aglomerados de titânio, sendo que a GC12 teve maior quantidade deste último. A amostra GC11 apresentou também um começo das “estrias preferenciais”, porém menos evidente que nas amostras GC3 e GC8.

**Figura 101:** Micrografias dos substratos de alumínio galvanizado tratados por PEO para os parâmetros de 10 g/L de  $\text{TiO}_2$  e 1 g/L de KOH (GC13), 2 g/L de KOH (GC14) e 3 g/L de KOH (GC15). (1) Poro; (2) “Estrias” preferenciais; (3) Aglomerados de titânio.



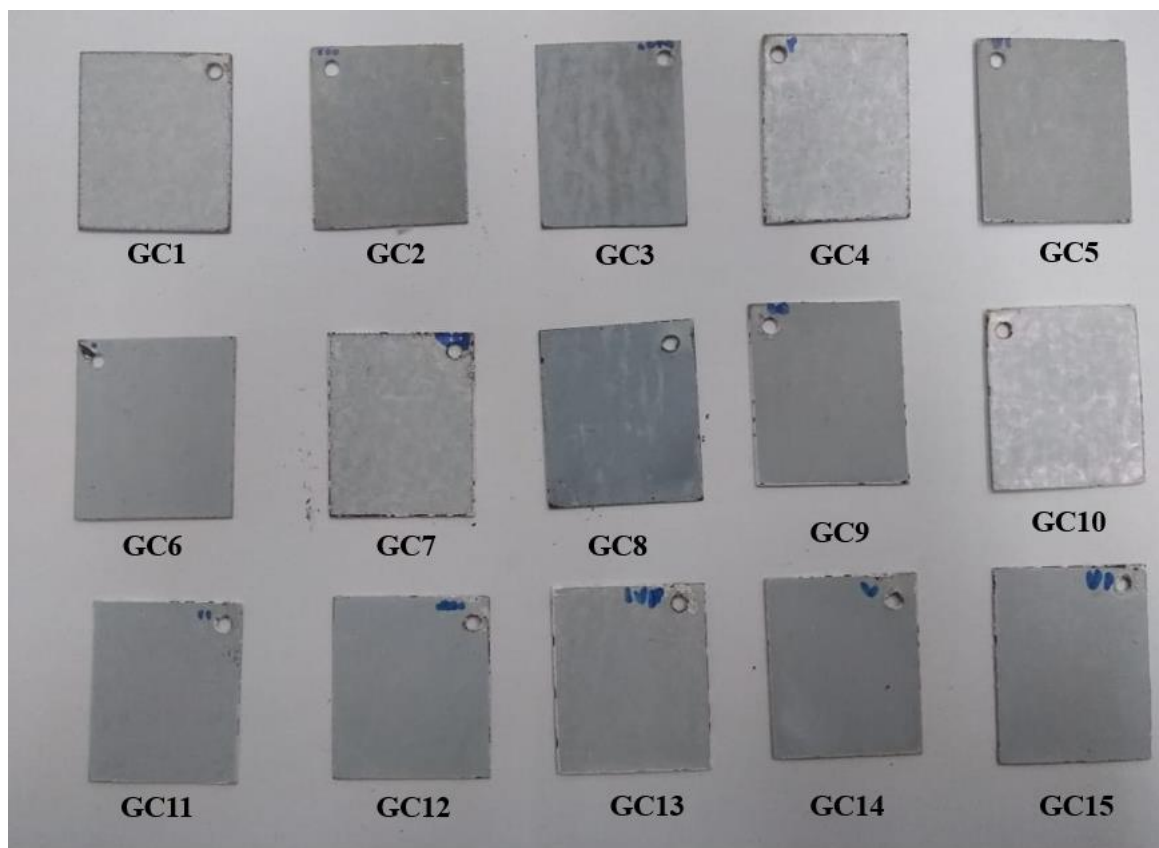
Fonte: O autor (2019).

Com a solução de 10 g/L de  $\text{TiO}_2$  (Figura 101), as coalescências já não mais apareceram, entretanto, as demais estruturas estiveram presentes. Pode-se observar vários aglomerados de titânio nas amostras.

O aumento de KOH não seguiu um padrão na morfologia das amostras, mas de forma mais geral, o menor valor de concentração de KOH promoveu amostras mais homogêneas. Valores mais altos de concentração, promoveram maior incorporação de  $\text{TiO}_2$ . Já valores intermediários de KOH favoreceram a ocorrência de estrias.

A Figura 102 mostra a aparência das amostras vistas a “olho nu”. Com exceção das amostras GC3 e GC8 em que as “estrias” são evidentes, as demais são mais homogêneas. As amostras GC1 e GC10 praticamente não mostram sinais de tratamento.

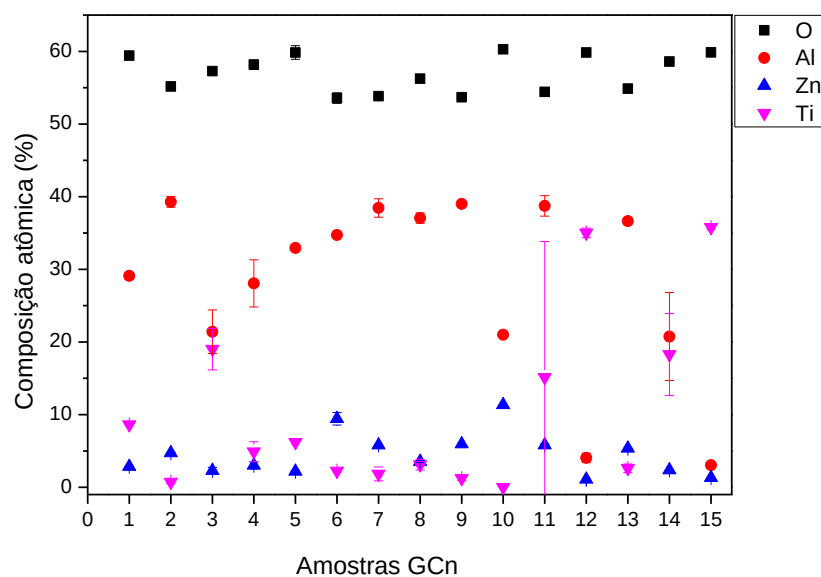
**Figura 102:** Aparência dos revestimentos, sobre Galvalume, obtidos por PEO.



Fonte: O autor (2019).

A Figura 103 mostra os elementos encontrados por EDS e suas porcentagens atômicas. A porcentagem de Zn não variou significativamente nas amostras, permanecendo baixa em todas. As amostras GC12 e GC15 tiveram porcentagens parecidas de titânio, e também as maiores (35,1 e 35,4 %, respectivamente), por isso, a amostra GC12 foi escolhida para continuar os estudos, já que utilizando menor concentração de  $\text{TiO}_2$ , ocorreu basicamente a mesma incorporação que a de maior valor. A amostra GC11 apresentou duas partes distintas, uma grande quantidade de titânio, e por isso com valores percentuais mais elevados e outra com pequena quantidade, causando a barra de erro da figura.

**Figura 103:** Porcentagem atômica dos elementos encontrados, por EDS, para os revestimentos em alumínio galvanizado.

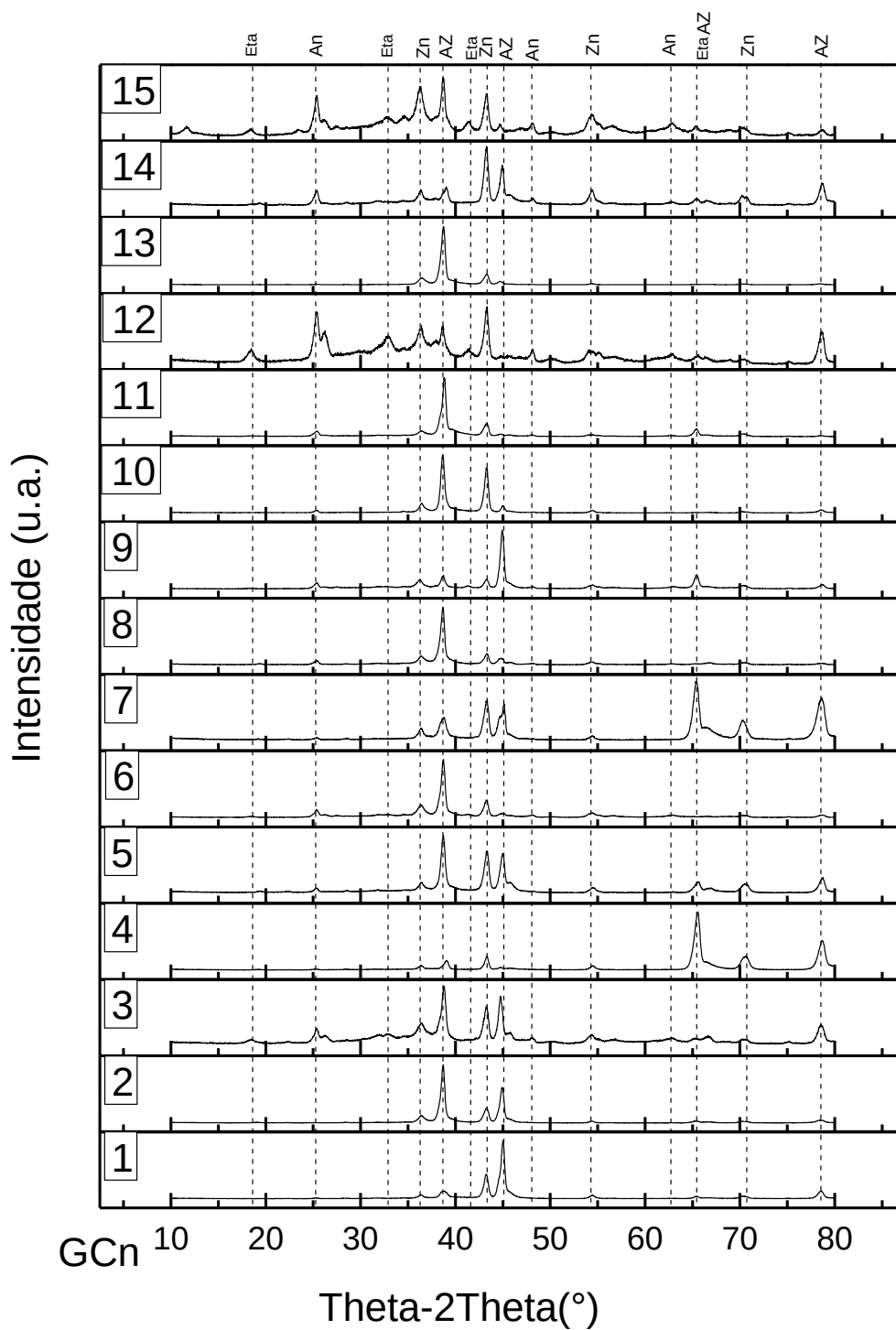


Fonte: O autor (2019).

- **Difratometria de raios-X**

A Figura 104 apresenta o difratograma das amostras onde as concentrações de  $\text{TiO}_2$  e KOH da solução foram variadas, e o Quadro 8, as respectivas fases para cada amostra.

**Figura 104:** Difratogramas das amostras de alumínio galvanizado tratadas com dióxido de titânio. Onde An refere-se a Anatase; Eta à eta-alumina; Ru à rutilo; Zn à zinco e AZ à  $\text{Al}_{0,403}\text{Zn}_{0,597}$ .



Fonte: O autor (2019).

**Quadro 8:** Fases encontradas através do SearchMatch para as amostras de alumínio galvanizado revestidas.

| Fases cristalográficas               | Amostras (GCn) |   |   |   |   |   |   |   |   |    |    |    |    |    |    |
|--------------------------------------|----------------|---|---|---|---|---|---|---|---|----|----|----|----|----|----|
|                                      | 1              | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 | 9 | 10 | 11 | 12 | 13 | 14 | 15 |
| $\text{Al}_{0,403}\text{Zn}_{0,597}$ | •              | • | • | • | • | • | • | • | • | •  | •  | •  | •  | •  | •  |
| Eta-alumina                          |                |   |   |   |   |   |   |   |   |    |    | •  |    |    |    |
| Zinco                                | •              | • | • | • | • | • | • | • | • | •  | •  | •  | •  | •  | •  |
| Anatase                              |                |   | • |   |   |   | • |   | • |    | •  | •  |    | •  | •  |

Fonte: O autor (2019).

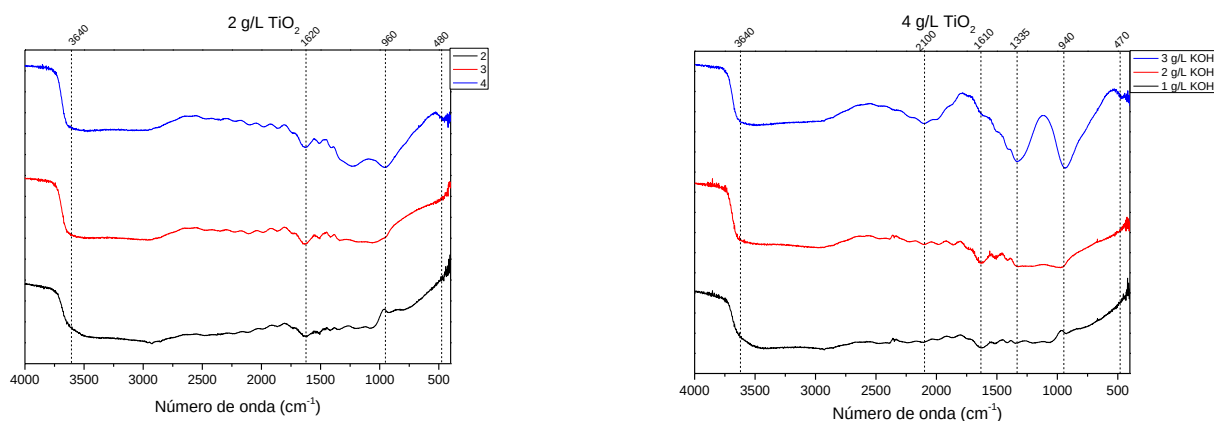
A fase  $\text{Al}_{0,403}\text{Zn}_{0,597}$ , no sistema triclinico, foi encontrada em todas as amostras analisadas, ocorrendo uma junção das fases encontradas no substrato original, que apresentava apenas Al e Zn na forma metálica. Segundo a ficha cristalográfica do SearchMatch, esse composto apresenta a fase  $\beta$  do diagrama de fases, podendo ser conseguida a aproximadamente 400°C (ABDELHAKIM, 2017). A fase de zinco metálico também foi encontrada em todas as amostras.

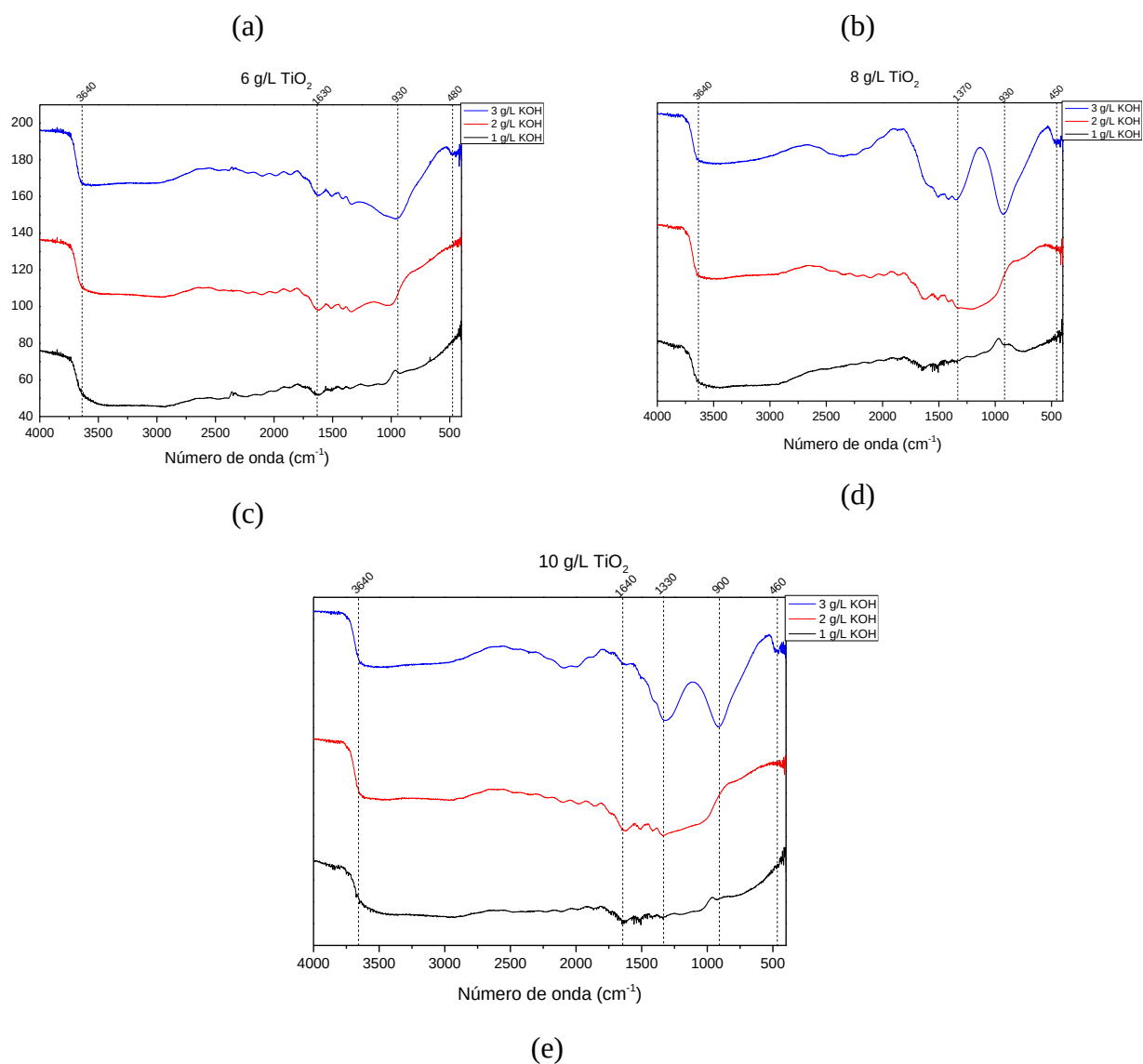
A fase eta-alumina ocorreu apenas na amostra GC12, como descrito acima, tais estruturas ocorrem devido a alta temperatura que chega o tratamento a plasma. A estrutura de anatase ocorreu principalmente onde houve a maior concentração de KOH, mostrando que a maior condutividade ajuda na deposição de dióxido de titânio.

### • Espectroscopia de absorção no infravermelho

A Figura 105 e a Tabela 14 mostram os resultados de FTIR para as amostras onde a concentração foi variada.

**Figura 105:** Espectros da transmitância das bandas encontradas por FTIR para as amostras de Galvalume. (a) 2 g/L de  $\text{TiO}_2$ ; (b) 4 g/L de  $\text{TiO}_2$ ; (c) 6 g/L de  $\text{TiO}_2$ ; (d) 8 g/L de  $\text{TiO}_2$ ; (e) 10 g/L de  $\text{TiO}_2$ .





Fonte: O autor (2019).

**Tabela 14:** Bandas encontradas para as amostras de Galvalume, onde a concentração foi variada. As amostras estão em  $\text{AC}_n$ .

| Amostra | Bandas ( $\text{cm}^{-1}$ ) |      |      |  |     |     |     |
|---------|-----------------------------|------|------|--|-----|-----|-----|
| 1       | 3596                        |      |      |  | 943 |     |     |
| 2       | 3613                        |      |      |  | 960 |     |     |
| 3       | 3626                        |      |      |  | 947 | 462 |     |
| 4       | 3570                        | 1618 |      |  |     |     |     |
| 5       | 3626                        | 1623 |      |  |     |     |     |
| 6       | 3608                        | 1678 | 1360 |  |     | 476 |     |
| 7       | 3617                        | 1626 |      |  | 917 |     |     |
| 8       | 3626                        | 1635 |      |  | 985 |     |     |
| 9       | 3661                        | 1623 |      |  | 935 |     | 445 |

|                |      |      |         |      |      |      |         |
|----------------|------|------|---------|------|------|------|---------|
| <b>10</b>      | 3647 |      |         |      | 917  |      |         |
| <b>11</b>      | 3622 |      |         | 1064 |      |      |         |
| <b>12</b>      | 3644 |      | 1345    |      |      |      | 441     |
| <b>13</b>      | 3626 | 1626 |         |      | 913  | 451  |         |
| <b>14</b>      | 3629 | 1635 |         |      |      |      |         |
| <b>15</b>      | 3652 |      |         |      | 943  |      |         |
| <b>Ligação</b> | O-H  | C=O  | Ti-O-Ti | Al-O | Al-O | Ti-O | Al-O-Al |

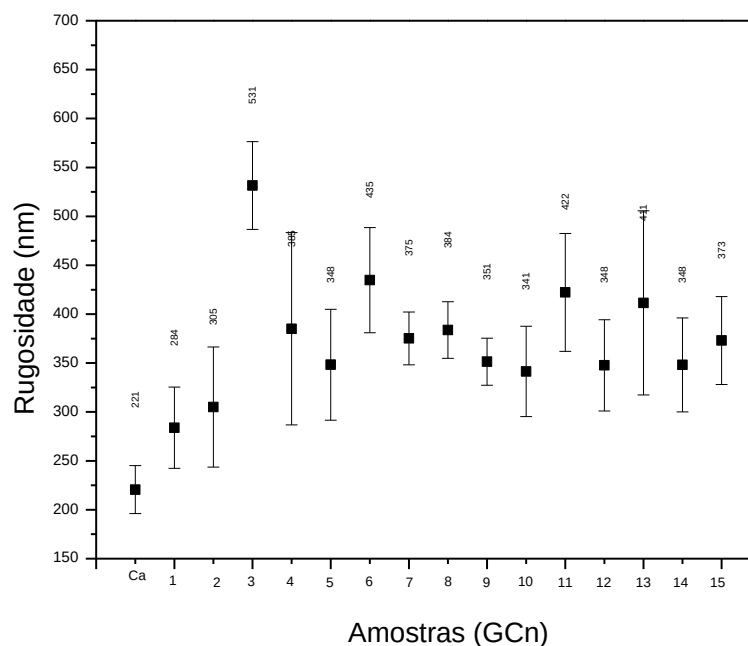
Fonte: O autor (2019).

As amostras apresentam grupos O-H, que são associados ao vapor d'água ligado às estruturas dos poros, e a ligação C=O é referente ao meio. Apesar de a alumina aparecer apenas em uma amostra, a ligação Al-O consta na maioria delas, podendo estar relacionado à cristalinidade das amostras, que apesar de não serem identificadas pelo DRX, o FTIR possibilitou sua identificação.

Ti-O-Ti e Ti-O aparecem em apenas quatro amostras, ainda que a maioria apresente baixa porcentagem de Ti na análise feita por EDS, com exceção da amostra GC12. A amostra GC15 também apresentou maior porcentagem de Ti, entretanto, as bandas não foram reconhecidas por FTIR.

- **Rugosidade**

A Figura 106 mostra os dados obtidos de rugosidade para as amostras de Galvalume, onde a concentração foi variada.

**Figura 106:** Dados de rugosidade obtidos para os revestimentos em Galvalume.

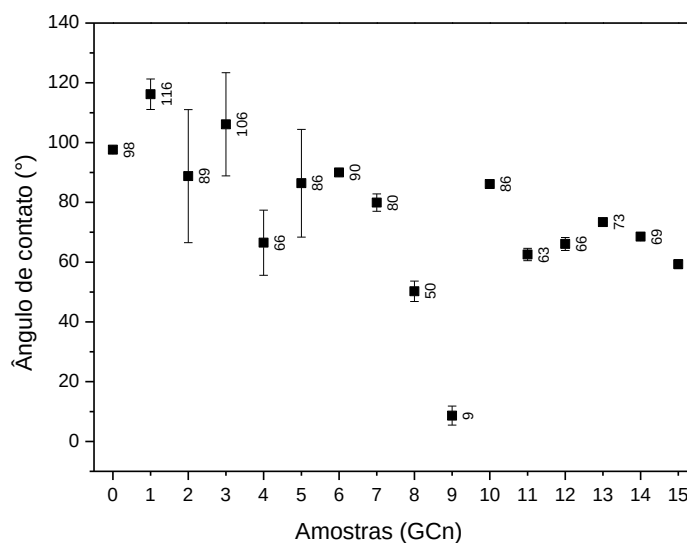
Fonte: O autor (2019).

O tratamento a plasma levou a um aumento da rugosidade no alumínio galvanizado, sendo o maior valor obtido para a GC3. Esta amostra apresentou as “estrias” mais evidentes, como visualizado pelo MEV - Figura 97. A maioria das amostras teve uma rugosidade em torno de 400 nm. Entretanto, não ocorreu um padrão da rugosidade com as concentrações dos reagentes.

- **Molhabilidade**

A Figura 107 mostra o ângulo de contato para as amostras tratadas a plasma.

**Figura 107:** Ângulo de contato para os revestimentos, em Galvalume, variando-se a concentração da solução eletrolítica.



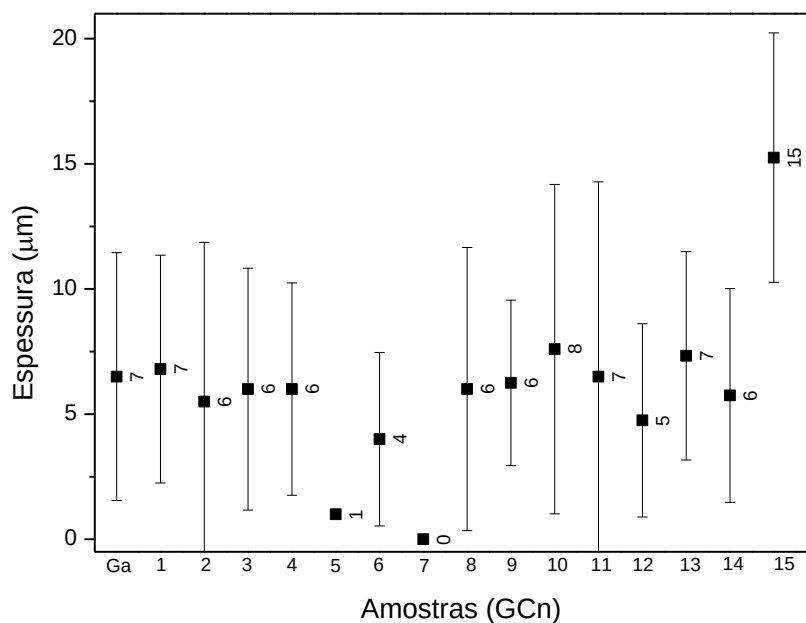
Fonte: O autor (2019).

Com excessão das amostras GC1 e GC3, o ângulo de contato dos revestimentos diminuiu em relação à amostra sem tratamento (amostra zero). A diminuição pode ser devido à presença de dióxido de titânio nos revestimentos e o aumento da rugosidade (HASHIMOTO et al, 2005). A rugosidade pode favorecer a hidrofobicidade ou a hidrofiliabilidade, dependendo da tendência. No caso da amostra GC3, que apresentou as “estrias”, a rugosidade favoreceu a hidrofobicidade.

- **Espessura por corrente parasita**

A Figura 108 mostra a espessura das amostras de concentração, obtida por corrente parasita.

**Figura 108:** Espessura por corrente parasita das amostras de concentração.



Fonte: O autor (2019).

A figura acima mostra espessuras praticamente iguais para as amostras, isto pode ser devido à baixa tensão aplicada, não sendo suficiente para camadas mais espessas. A amostra GC15 apresentou a maior espessura devido à maior concentração do eletrólito.

### • Conclusão

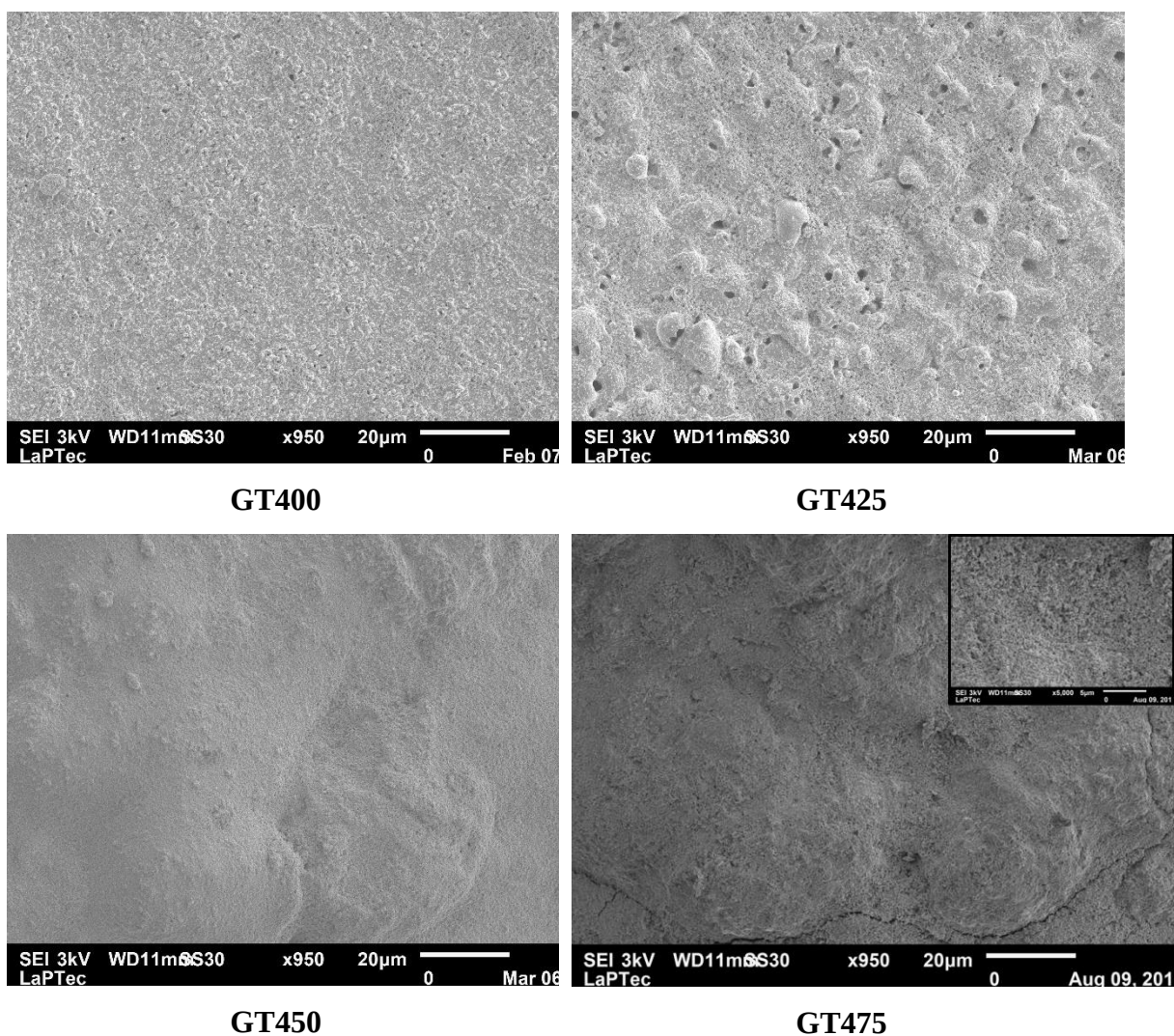
A amostra GC12, de 8 g/L de  $\text{TiO}_2$  e 3 g/L de KOH foi escolhida para o estudo da tensão, já que apresentou a mesma proporção de  $\text{TiO}_2$  que a GC15, porém utilizando menos reagentes. Apesar de não apresentar outras características favoráveis para a fotocatalise, como maior rugosidade e menor ângulo de contato, tais parâmetros podem ser obtidos na investigação de tensão.

## 6.2 Estudo dos efeitos da tensão

- Microscopia eletrônica de varredura e Espectroscopia de energia dispersiva

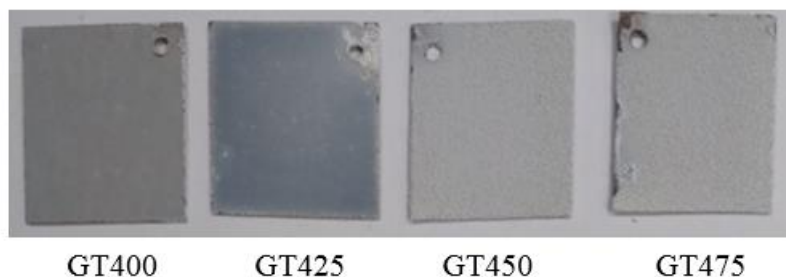
As Figura 109 e Figura 110 mostram as micrografias feitas por MEV e as amostras vistas a olho nu, respectivamente.

**Figura 109:** Micrografias dos revestimentos em calha, variando-se a tensão aplicada.



Fonte: O autor (2019).

**Figura 110:** Imagem das amostras onde a tensão foi variada.

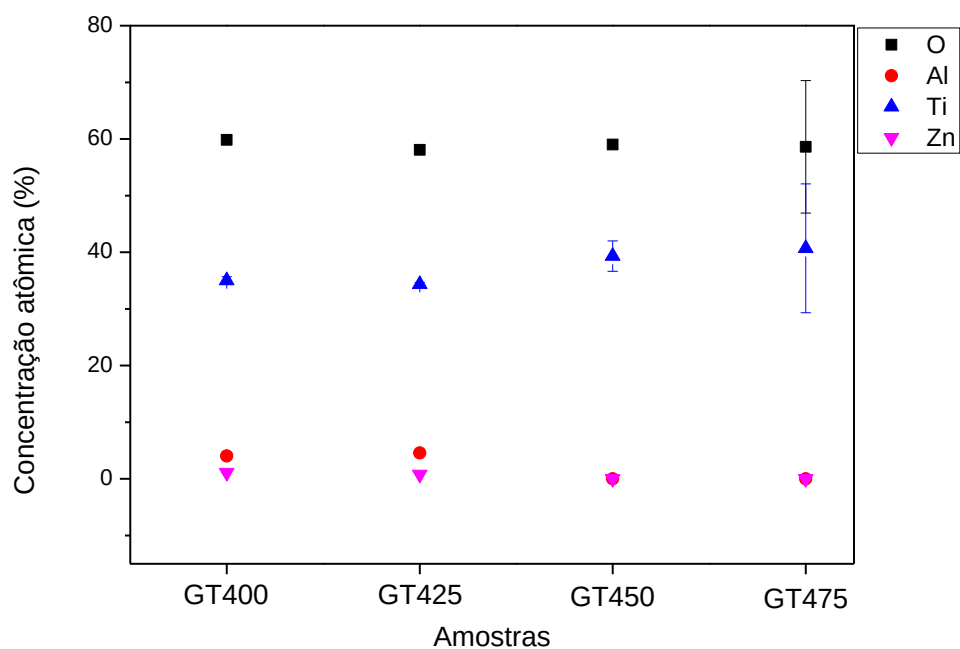


Fonte: O autor (2019).

Aumentando-se a tensão, ocorreu o aumento da incorporação de  $\text{TiO}_2$  e das áreas “arredondadas” como ocorreu no alumínio 1230. Em GT400, ocorreram coalescências e poros, que aumentaram na GT425. Já em GT450 e GT475, ocorre maior recobrimento, já que a parte de coalescência não pode ser visualizada (Figura 110), onde as amostras foram revestidas totalmente. Os resultados mostram que de uma certa forma, a ação do Zn sobre a incorporação de  $\text{TiO}_2$  é reduzida ao aumentar a tensão.

A Figura 111 mostra as porcentagens atômicas para cada elemento, encontradas por EDS.

**Figura 111:** Gráfico da porcentagem atômica, calculada por EDS, para os revestimentos em calha.



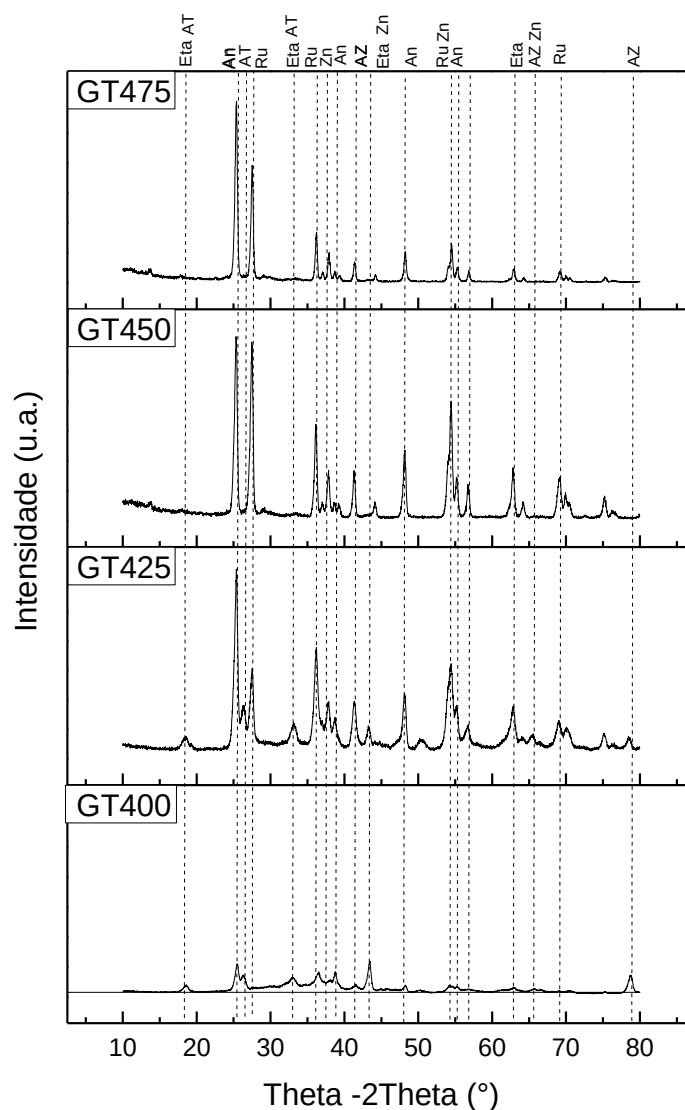
Fonte: O autor (2019).

As porcentagens de titânio, respectivas, para GT400, GT425, GT450 e GT475 foram 35,5; 34,2; 39,1 e 40,6%. O aumento de tensão conferiu aumento nas proporções atômicas de titânio e, também, diferença morfológica, conseguindo cobrir o substrato completamente.

- **Difratometria de raios-X**

A Figura 112 mostra os difratogramas das amostras e, o Quadro 9 as fases cristalinas encontradas para cada uma.

**Figura 112:** Difratograma dos revestimentos em Galvalume. Onde Eta se refere à eta-alumina; An à Anatase; Ru à rutilo; AT à  $\text{Al}_2\text{TiO}_5$ , Zn à zinco e, AZ à  $\text{Al}_{0,403}\text{Zn}_{0,597}$ .



Fonte: O autor (2019).

**Quadro 9:** Fases encontradas para cada revestimento em Galvalume.

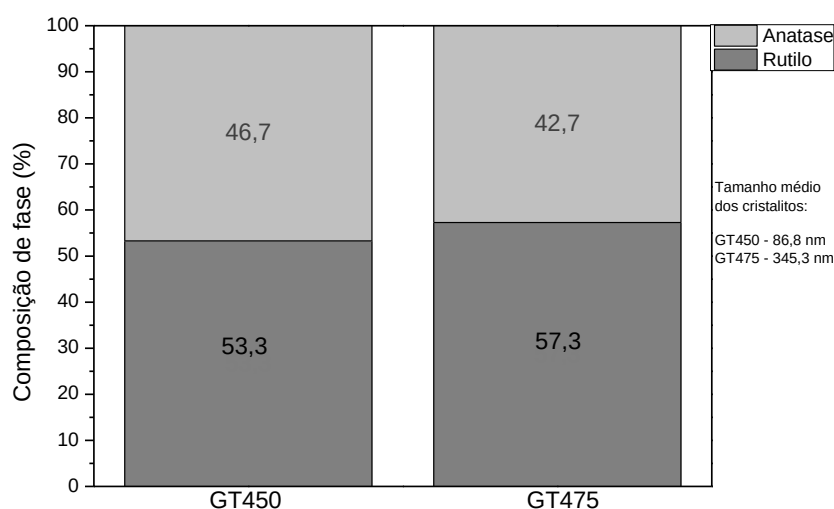
| Fases cristalográficas               | GT400 | GT425 | GT450 | GT475 |
|--------------------------------------|-------|-------|-------|-------|
| $\text{Al}_{0,403}\text{Zn}_{0,597}$ | •     |       |       |       |
| Eta-alumina                          | •     |       |       |       |
| Zinco                                | •     |       |       |       |
| Anatase                              | •     | •     | •     | •     |
| Rutilo                               | •     | •     | •     | •     |
| $\text{Al}_2\text{TiO}_5$            |       | •     |       |       |

Fonte: O autor (2019).

Todas as amostras analisadas apresentaram as fases de anatase e rutilo, sendo que a GT450 e GT475 apresentou apenas essas duas fases cristalinas. A amostra GT425 apresentou ainda o composto  $\text{Al}_2\text{TiO}_5$  (alumínio titanato), que possui a estrutura ortorrômbica e parâmetros de rede de  $a = 3,591 \text{ \AA}$ ,  $b = 9,429 \text{ \AA}$  e  $c = 9,636 \text{ \AA}$ , formada em  $600^\circ\text{C}$ , aproximadamente (SOBHANI et al., 2008). Entretanto, essa fase não foi identificada nas demais amostras de tensão, ou pode ter ficado encoberta pela camada de dióxido de titânio, impedindo sua análise por DRX. A amostra GT400 apresentou também a estrutura de  $\text{Al}_{0,403}\text{Zn}_{0,597}$ , como mencionado anteriormente, na forma triclínica, sendo conseguido a uma temperatura de  $380^\circ$ , segundo a ficha cristalográfica.

A Figura 113 mostra a porcentagem das fases encontradas, pela análise de Rietveld, bem como o tamanho médio dos cristalitos.

**Figura 113:** Porcentagem das fases encontradas e para as amostras de tensão e seus respectivos tamanho médio dos cristalitos.



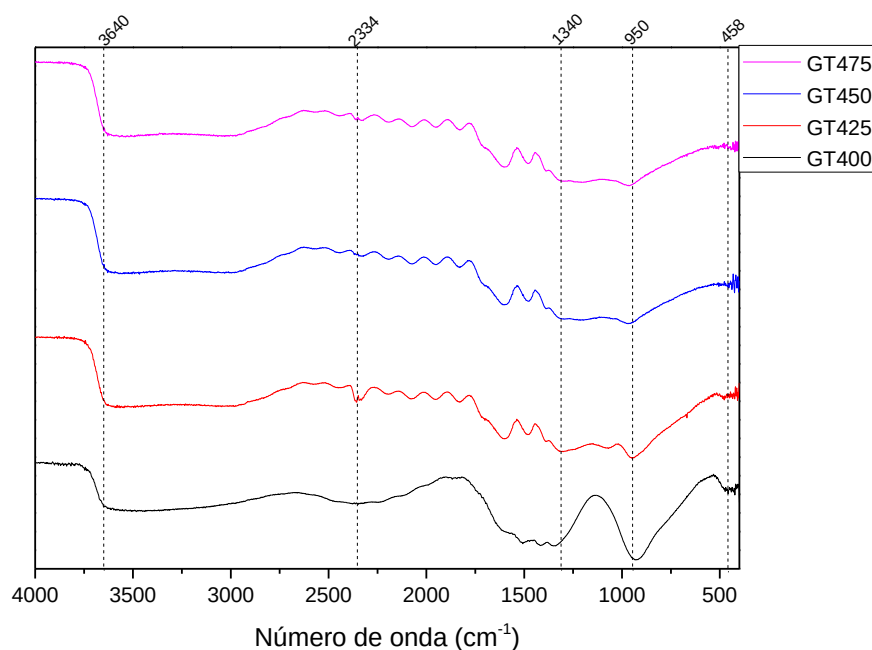
Fonte: O autor (2019).

Pela Figura 113, pode-se constatar que o aumento da tensão favoreceu o crescimento de cristais de rutilo, bem como o tamanho dos cristalitos, já que houve aumento da energia sendo fornecida ao sistema. Essa energia possibilitou micro-arcos mais fortes, promovendo a transformação de fase e fundindo os cristalitos.

- **Espectroscopia de absorção no infravermelho**

A Figura 114 e Tabela 15 mostram os espectros obtidos por FTIR e as bandas analisadas, respectivamente, para as amostras em Galvalume.

**Figura 114:** Espectros de transmitância obtidos para as amostras de Galvalume, onde a tensão foi variada.



Fonte: O autor (2019).

**Tabela 15:** Bandas e ligações encontradas para as amostras onde a tensão foi variada.

| Amostras       | Bandas (cm <sup>-1</sup> ) |      |         |      |      |
|----------------|----------------------------|------|---------|------|------|
| <b>GC12</b>    | 3644                       |      | 1345    | 925  |      |
| <b>GT2</b>     | 3645                       | 2334 | 1337    | 945  |      |
| <b>GT3</b>     | 3623                       |      | 1311    | 953  | 458  |
| <b>GT4</b>     | 3674                       |      | 1341    | 950  |      |
| <b>Ligação</b> | O-H                        | C=O  | Ti-O-Ti | Al-O | Ti-O |

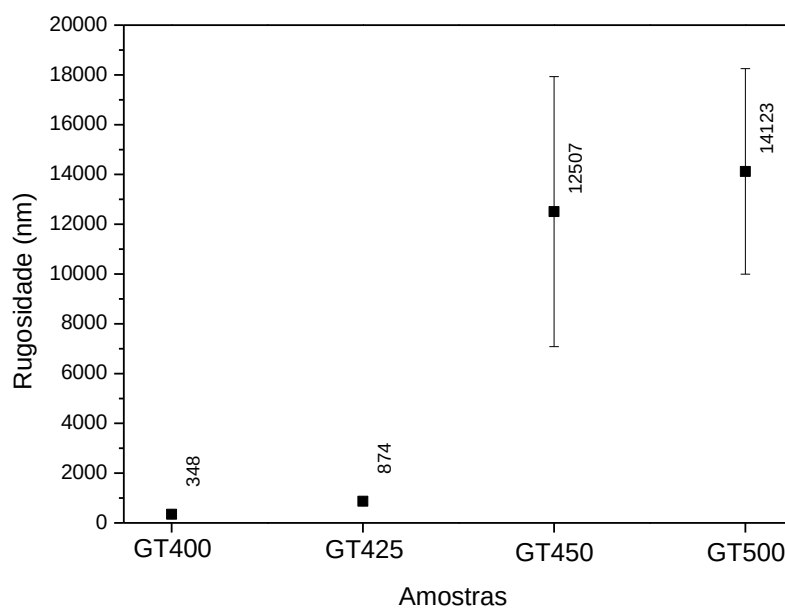
Fonte: O autor (2019).

Diferentemente do apresentado no DRX, todas as amostras apresentaram Al-O, referente à alumina, sugerindo que o feixe atingiu camadas mais internas do revestimento. Todas apresentaram ligações referentes à TiO<sub>2</sub>, condizente com as fases cristalinas encontradas.

- **Rugosidade**

A Figura 115 mostra a rugosidade, medida por perfilometria de contato, para as amostras em Galvalume.

**Figura 115:** Rugosidade para as amostras tratadas de Galvalume, variando-se a tensão.



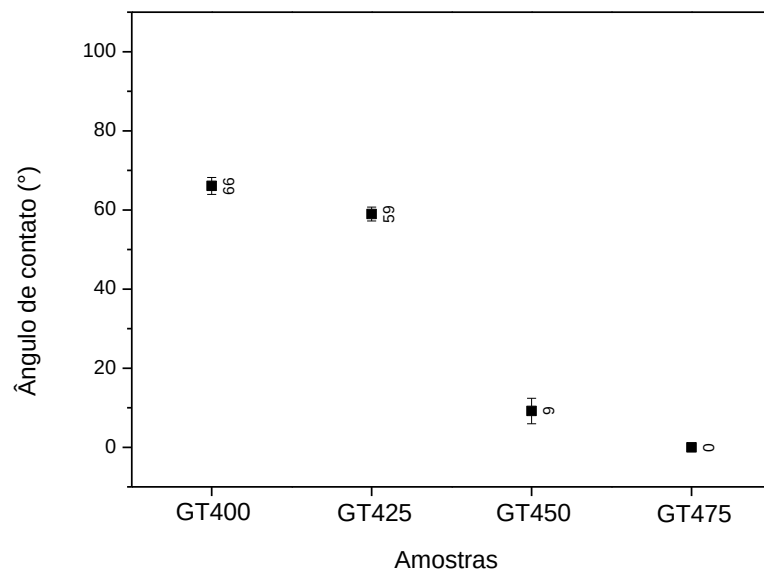
Fonte: O autor (2019).

Aumentando a tensão houve aumento da rugosidade, chegando a 14122,5 nm (GT475), podendo ser devido ao maior recobrimento da amostra, sendo mais significativo ao aumentar para 450 V.

- **Molhabilidade**

A Figura 116 mostra o ângulo de contato obtido para as amostras de Galvalume onde a tensão foi variada.

**Figura 116:** Ângulo de contato para os revestimentos em Galvalume, variando-se a tensão.

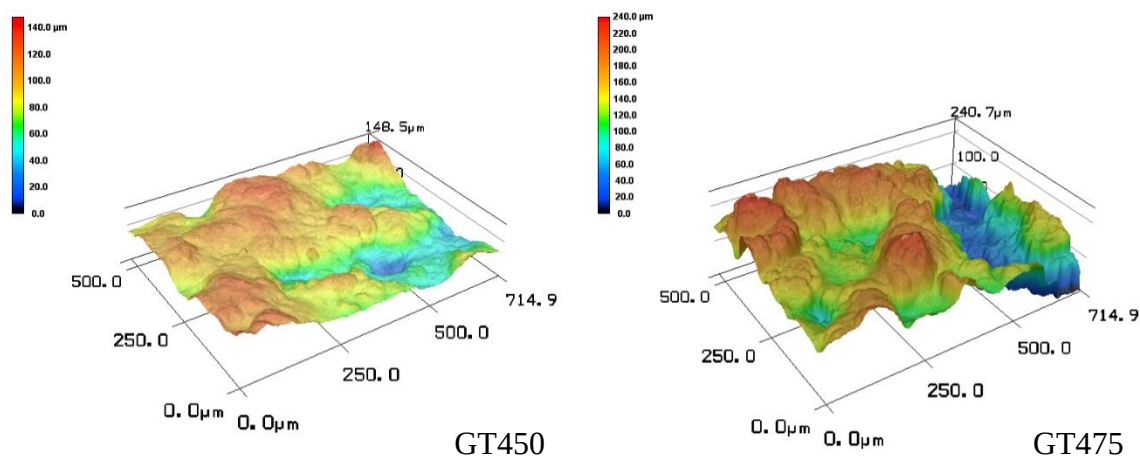


Fonte: O autor (2019).

Aumentando-se a tensão, ocorreu diminuição do ângulo de contato, portanto, aumento da molhabilidade. Aumentando-se a tensão, ocorreu aumento da incorporação de  $\text{TiO}_2$ , conferindo características hidrofílicas às amostras.

- **Perfilometria óptica**

A Figura 117 mostra as análises feitas por perfilometria óptica a laser. Baseado nos dados anteriores, apenas as amostras GT450 e GT475 foram analisadas, já que foram as únicas que apresentaram recobrimento total do substrato e, portanto, de maior interesse.

**Figura 117:** Topografia feita para as amostras onde a tensão foi variada.

Fonte: O autor (2019).

A Figura 117 mostra áreas bastante irregulares, sendo a amostra GT475 com maior altura de topografia, e portanto, maior diferença entre os níveis topográficos. Esses resultados conferem com a rugosidade, já que a de maior tensão também apresentou maiores valores dessa análise.

Ainda, ao analisar a Tabela 16, que mostra a área superficial e a relação superfície/área da amostra, GT475 apresenta uma maior área superficial que a GT450, bem como a relação superfície/ área analisada. Tal fato pode ser devido a grande diferença de alturas na amostra GT475.

**Tabela 16:** Área superficial e relação superfície/área das amostras onde a tensão foi variada.

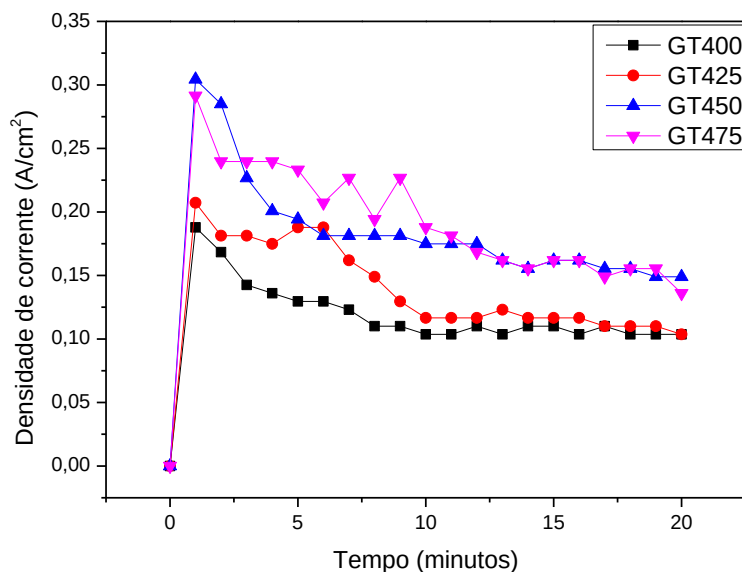
| Amostra | Área superficial ( $\mu\text{m}^2$ ) | Relação superfície/área |
|---------|--------------------------------------|-------------------------|
| GT450   | 268509,16                            | 0,7004                  |
| GT475   | 571977,46                            | 1,4921                  |

Fonte: O autor (2019).

- **Densidade de corrente**

A Figura 118 mostra as densidades de corrente obtidas para as amostras de Galvalume, onde a tensão foi variada.

**Figura 118:** Densidade de corrente para os revestimentos em Galvalume, variando-se a tensão.



Fonte: O autor (2019).

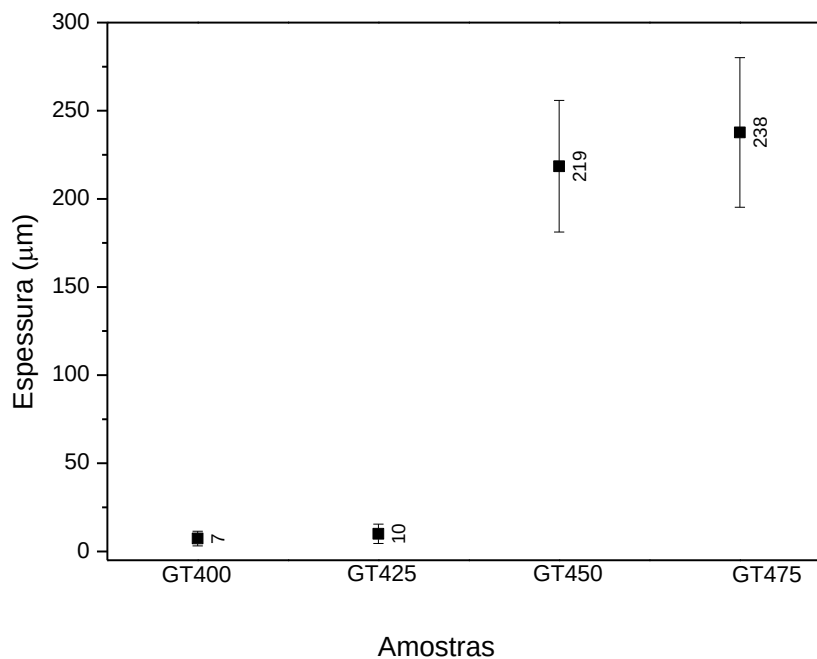
Assim como no alumínio 1230, as menores tensões foram as que tiveram menores densidade de corrente, já que há menor energia sendo transferida para a peça. Entretanto, os valores foram maiores que no alumínio, tal fato deve-se à espessura do alumínio galvanizado ser menor. A densidade foi praticamente constante após 10 minutos, que, assim como no alumínio, poucos arcos ocorreram, ou seja, a energia fornecida não foi suficiente para atravessar a camada óxida.

Nas tensões de 450 e 475 V, a densidade final foi de 0,15 A/cm<sup>2</sup> e 0,14 A/cm<sup>2</sup> respectivamente. A de maior tensão apresentou uma instabilidade maior nos primeiros minutos, com arcos mais fortes, enquanto a camada óxida era formada.

- **Espessura por corrente parasita**

A Figura 119 mostra a espessura, obtida por corrente parasita, das amostras de tensão.

**Figura 119:** Espessura por corrente parasita das amostras de tensão.

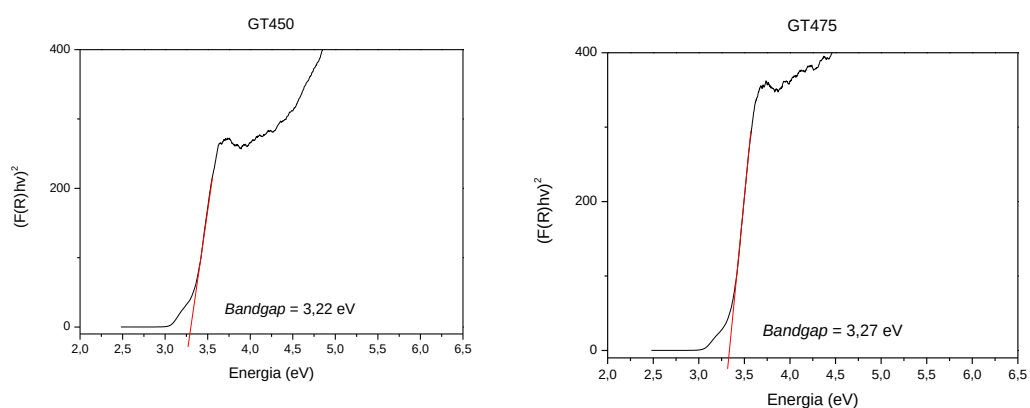


Fonte: O autor (2019).

A espessura das tensões de 400 e 425 V ficaram muito próximas, bem como as de 450 e 475, entre si. Entretanto, o aumento da tensão favoreceu o crescimento das espessuras, significativamente (aproximadamente 24 vezes mais). Assim, ao aumentar a tensão, tem-se a energia necessária para o crescimento da camada, que apresenta uma diferença visual, inclusive (vide Figura 110).

- **Bandgap**

As amostras com substrato de Galvalume também foram verificadas quanto ao seu *bandgap*, sendo os resultados mostrados na Figura 120 abaixo.

**Figura 120:** Gráficos das amostras obtidos a partir de Kubelka-Munk.

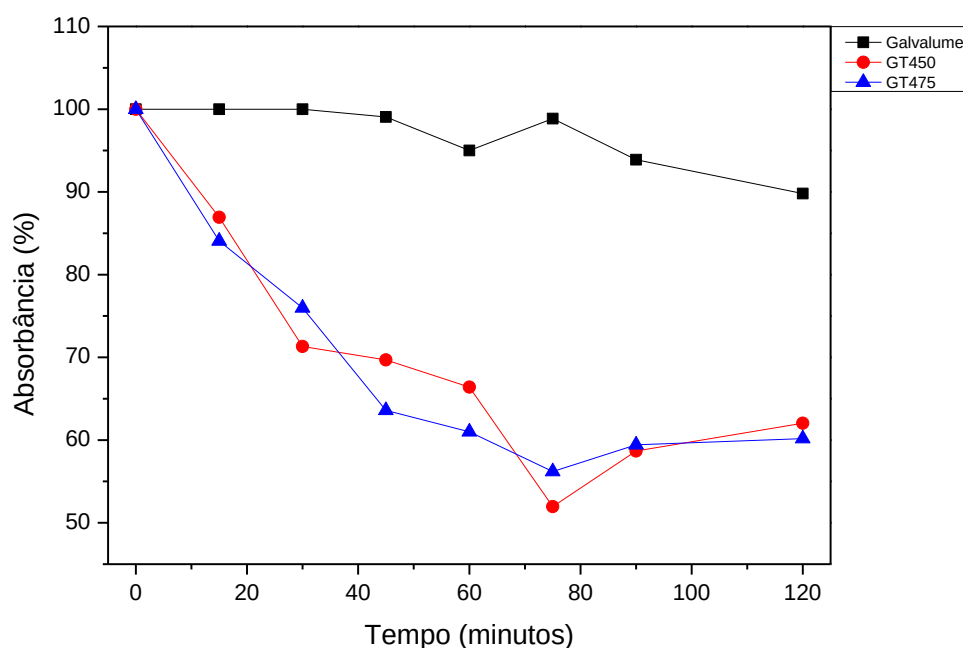
Fonte: O autor (2019).

Assim como para os revestimentos em substrato de alumínio, os revestimentos em Galvalume tiveram *bandgaps* bastante parecidos. Esses valores podem ser devidos à baixa variação na composição cristalina, conferindo valores próximos.

- **Atividade fotocatalítica a partir da degradação de metformina sob radiação UVC**

A fim de avaliar a atividade fotocatalítica das amostras revestidas foram realizados ensaios da degradação de metformina, como mostra a Figura 121.

**Figura 121:** Absorbância em porcentagem a partir da degradação de metformina a partir das amostras e de radiação UVC.



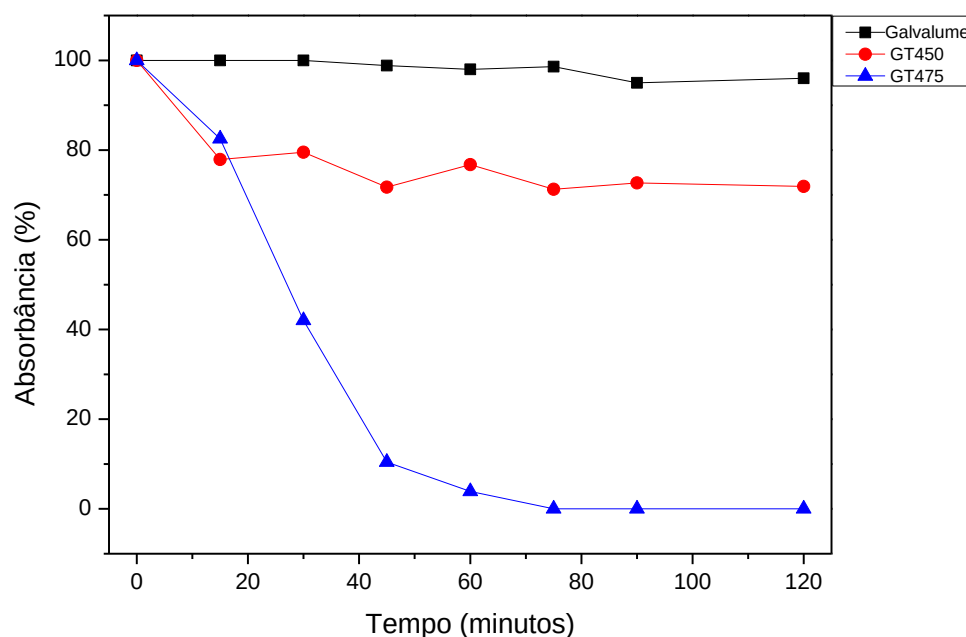
Fonte: O autor (2019).

Pela Figura 121, observa-se que praticamente não ocorreu degradação da metformina apenas com a amostra de Galvalume, sem tratamento por PEO. As amostras revestidas apresentaram uma degradação do composto semelhante, ficando em torno de 40%. A diferença de degradação dessas amostras, para as de alumínio pode ser devida à área superficial e a relação superfície/área serem menores para as amostras de Galvalume, que restringiu a interação da luz com a superfície das amostras.

- **Atividade fotocatalítica a partir da degradação de metformina sob radiação do visível**

A degradação da metformina também foi analisada sob radiação da faixa do visível, como mostra a Figura 122.

**Figura 122:** Absorbância em porcentagem a partir da degradação da metformina a partir do uso da lâmpada de LED.



Fonte: O autor (2019).

A Figura 122 mostra que não houve degradação do composto orgânico apenas com a amostra de Galvalume sem tratamento por PEO. A amostra GT450 apresentou uma degradação de 20% e a amostra GT475 conseguiu degradar o composto em 75 minutos. Esta última amostra apresentou maiores valores de área superficial e de relação área/superfície, sugerindo que essas características influenciaram na degradação.

## 7 CONCLUSÕES

Neste trabalho, foi estudada a deposição de  $\text{TiO}_2$  comercial, na forma de pó, em suportes mais baratos, para sua imobilização: liga de alumínio 1230 e alumínio galvanizado (Galvalume), sendo, portanto, possível o recobrimento desses substratos a partir do tratamento de oxidação eletrolítica assistida por plasma.

O estudo da concentração mostrou que a variação de KOH muda a morfologia das amostras e favorece a incorporação de  $\text{TiO}_2$ , sendo que para o alumínio 1230, a melhor concentração foi de 10 g/L de  $\text{TiO}_2$  e 3 g/L de KOH (sendo que a amostra dessa concentração apresentou total recobrimento do óxido). Para o Galvalume a concentração de 8 g/L de  $\text{TiO}_2$  e 3 g/L de KOH, já que a concentração de 10g/L de  $\text{TiO}_2$  não apresentou grande variação na deposição de Ti.

O estudo dos efeitos da tensão revelou que tensões menores não são capazes de revestir completamente as amostras, e em tensão muito alta, o  $\text{TiO}_2$  começa a ser retirado da amostra pelos micro-arcos. A elevação da tensão no estudo do Galvalume, possibilitou o recobrimento total das amostras.

O estudo dos efeitos da frequência foi feito apenas para o alumínio. Os resultados obtidos mostraram que a frequência não teve grandes influências nos resultados das análises de morfologia, elemental e molhabilidade. Entretanto, em frequências mais baixas, quando eleva-se a tensão ocorre aumento da rugosidade e da área superficial.

O estudo dos efeitos do tempo, também feito para o alumínio, mostrou que aumentando-se o período de tratamento, ocorre maior deposição do dióxido de titânio.

A análise dos difratogramas mostrou que as fases de anatase e rutilo prevaleceram, quando as amostras foram totalmente recobertas, mas não houve grande variação nas porcentagens nos diferentes estudos, ficando aproximadamente em 55% de rutilo e 45% de anatase. Nas demais amostras, ocorreu a presença de aluminas de transição, alumínio e, no caso do Galvalume, zinco.

A imobilização do dióxido de titânio permitiu a degradação de metformina em 100%, em 75 minutos, tanto sob radiação UV como na radiação do visível. As melhores amostras foram a de AF-900 para o alumínio e a GT475 para o Galvalume. Conclui-se assim, que utilizando materiais mais baratos, que o suporte de grafeno ou de titânio, por exemplo, a degradação de composto orgânico é possível.

## 8 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ABDELHAKIM, N. A., SHALABY, R. M., & KAMAL, M. 2017. “Effect of Rapid Solidification on Mechanical Properties of Free Machining Lead Free Aluminum Alloys for Improved Machinability”. *JOURNAL OF ADVANCES IN PHYSICS*, dezembro, 5155–66. <https://doi.org/10.24297/jap.v13i10.6436>.
- ADESINA, A.A. 2004. “Industrial Exploitation of Photocatalysis: Progress, Perspectives and Prospects”. *Catalysis Surveys from Asia* 8 (4): 265–73. <https://doi.org/10.1007/s10563-004-9117-0>.
- ALIASGHARI, S., P. SKELDON, E G. & THOMPSON. 2014. “Plasma Electrolytic Oxidation of Titanium in a Phosphate/Silicate Electrolyte and Tribological Performance of the Coatings”. *Applied Surface Science* 316 (outubro): 463–76. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2014.08.037>.
- ANDREOZZI, R. 1999. “Advanced Oxidation Processes (AOP) for Water Purification and Recovery”. *Catalysis Today* 53 (1): 51–59. [https://doi.org/10.1016/S0920-5861\(99\)00102-9](https://doi.org/10.1016/S0920-5861(99)00102-9).
- ARAÚJO, K. S. de et al. Processos oxidativos avançados: uma revisão de fundamentos e aplicações no tratamento de águas residuais urbanas e efluentes industriais. *Ambiente & Água - An Interdisciplinary Journal Of Applied Science*, Taubaté, v. 11, n. 2, p.387-401, jun. 2016. Instituto de Pesquisas Ambientais em Bacias Hidrograficas (IPABHi). <http://dx.doi.org/10.4136/1980-993x>
- BAHRUDIN, N. & NAWI, M. A. 2018. “Immobilized Titanium Dioxide/Powdered Activated Carbon System for the Photocatalytic Adsorptive Removal of Phenol”. *Korean J. Chem. Eng.* 35 (7): 10.
- BARBOSA, L. C. de A. Espectroscopia no infravermelho na caracterização de compostos orgânicos. 189 p. Viçosa: Ed. da UFV, 2007.
- BHUYAN, T. et al, 2015. “Biosynthesis of Zinc Oxide Nanoparticles from *Azadirachta Indica* for Antibacterial and Photocatalytic Applications”. *Materials Science in Semiconductor Processing* 32 (abril): 55–61. <https://doi.org/10.1016/j.mssp.2014.12.053>.
- BOSTA, Al, MOHANNAD, M.S. & KUNG-JENG, M. 2014. “Suggested Mechanism for the MAO Ceramic Coating on Aluminium Substrates Using Bipolar Current Mode in the Alkaline Silicate Electrolytes”. *Applied Surface Science* 308 (julho): 121–38.
- BRUNDLE, C. R., CHARLES, A. E. Jr. & SHAUN, W. 1992. *Encyclopedia of materials characterization*. 1º ed.

- BUIJNSTERS, J. G. et al. Surface Wettability of Macroporous Anodized Aluminum Oxide. *Applied Materials and Interfaces*. p. 3224-3233. 2013.
- BYRNE, C., SUBRAMANIAN, G. & PILLAI, S. C. 2018. "Recent Advances in Photocatalysis for Environmental Applications". *Journal of Environmental Chemical Engineering* 6 (3): 3531–55. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2017.07.080>.
- CALLISTER, Jr., W. D. 2008. *Ciência e tecnologia de materiais: uma introdução*. 7º ed. Rio de Janeiro: LTC.
- CARVALHO, F. P. 2006. "Agriculture, Pesticides, Food Security and Food Safety". *Environmental Science & Policy* 9 (7–8): 685–92. <https://doi.org/10.1016/j.envsci.2006.08.002>.
- CASSIE, A. B. D. Contact angles. Rsc Publishing. p. 11-16. jan. 1948. Disponível em: <<http://pubs.rsc.org/en/content/articlepdf/1948/df/df9480300011>>. Acesso em: 18 jun. 2018.
- CHELLAPPA, M., ANJANEYULU, U., MANIVASAGAM, G., e VIJAYALAKSHMI, U. 2015. "Preparation and evaluation of the cytotoxic nature of TiO<sub>2</sub> nanoparticles by direct contact method". *International Journal of Nanomedicine* 10 (Supl 1): 31–41. <https://doi.org/10.2147/IJN.S79978>.
- CHEMISTRY. UV-Visible Spectroscopy. Disponível em: <<https://www2.chemistry.msu.edu/faculty/reusch/virttxtjml/spectrpy/uv-vis/uvspec.htm#uv1>>. Acesso em: 01 mar. 2018.
- CHEN, S. et al. 2006. "Deactivation of TiO<sub>2</sub> Photocatalytic Films Loaded on Aluminium: XPS and AFM Analyses". *Applied Surface Science* 252 (20): 7532–38. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2005.09.023>.
- CHENG, M. et al. 2016. "Degradation of Atrazine by a Novel Fenton-like Process and Assessment the Influence on the Treated Soil". *Journal of Hazardous Materials* 312 (julho): 184–91. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2016.03.033>.
- CHINNAIYAN, P., Thampi, S. G., KUMAR, M., e BALACHANDRAN, M.. 2018. "Photocatalytic Degradation of Metformin and Amoxicillin in Synthetic Hospital Wastewater: Effect of Classical Parameters". *International Journal of Environmental Science and Technology*, julho. <https://doi.org/10.1007/s13762-018-1935-0>.
- CHIPPERFIELD, M.P. & ARNOLD, S.R. 2015. *Encyclopedia of Atmospheric Sciences*. 2º ed.
- CONCEIÇÃO, P. R. N. DA, COMIM, K. O., E PETTER, C. O. 2001. "Determinação do espectro de reflectância de misturas de caulim através da Função de Kubelka-Munk". *Rem:*

Revista Escola de Minas 54 (4): 281–86. <https://doi.org/10.1590/S0370-44672001000400008>.

CULLITY, B.D. & STOCK, S. R. 2001. *Elements of X-ray Diffraction*. 3º ed. Prentice Hall.

KUO, W., CHIANG, Y. e LAI, L. 2006. “Degradation of Carbofuran in Water by Solar Photocatalysis in Presence of Photosensitizers”. *Journal of Environmental Science and Health, Part B: Pesticides, Food Contaminants, and Agricultural Wastes* 41 (6): 937–48. <https://doi.org/10.1080/03601230600806137>.

DEHNAVI, V. et al. 2014. “Phase Transformation in Plasma Electrolytic Oxidation Coatings on 6061 Aluminum Alloy”. *Surface and Coatings Technology* 251 (julho): 106–14. <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2014.04.010>.

DEHNAVI, V, et al. 2013. “Effect of Duty Cycle and Applied Current Frequency on Plasma Electrolytic Oxidation (PEO) Coating Growth Behavior”. *Surface and Coatings Technology* 226 (julho): 100–107. <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2013.03.041>.

DE LA CRUZ, N., GIMÉNEZ, J., ESPLUGAS, S., GRANDJEAN, D., ALENCASTRO, L.F. e PULGARÍN, C. 2012. “Degradation of 32 Emergent Contaminants by UV and Neutral Photo-Fenton in Domestic Wastewater Effluent Previously Treated by Activated Sludge”. *Water Research* 46 (6): 1947–57. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2012.01.014>.

DE LA CRUZ, N., L. ESQUIUS, D. GRANDJEAN, A. MAGNET, A. TUNGLER, ALENCASTRO, L.F. de.; e PULGARÍN, C. 2013. “Degradation of Emergent Contaminants by UV, UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> and Neutral Photo-Fenton at Pilot Scale in a Domestic Wastewater Treatment Plant”. *Water Research* 47 (15): 5836–45. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2013.07.005>.

DENG, Y. & ZHAO, R. 2015. “Advanced Oxidation Processes (AOPs) in Wastewater Treatment”. *Current Pollution Reports* 1 (3): 167–76. <https://doi.org/10.1007/s40726-015-0015-z>.

DENG, F. et al. 2017. “The Effect of Dopamine Modified Titanium Dioxide Nanoparticles on the Performance of Poly (Vinyl Alcohol)/Titanium Dioxide Composites”. *Composites Science and Technology* 150 (setembro): 120–27. <https://doi.org/10.1016/j.compscitech.2017.07.009>.

DI, S. et al. 2015. “Microstructure and Properties of Rare Earth CeO<sub>2</sub>-Doped TiO<sub>2</sub> Nanostructured Composite Coatings through Micro-Arc Oxidation”. *Ceramics International* 41 (5): 6178–86. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2014.12.134>.

DJORDJEVIC, A. et al. 2018. “Enhancement of Nano Titanium Dioxide Coatings by Fullerene and Polyhydroxy Fullerene in the Photocatalytic Degradation of the Herbicide

- Mesotrione”. *Chemosphere* 196 (abril): 145–52.  
<https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2017.12.160>.
- DOHLEVIL-MITROVIL, Z. et al. 2016. “WO<sub>3</sub> /TiO<sub>2</sub> Composite Coatings: Structural, Optical and Photocatalytic Properties”. *Materials Research Bulletin* 83 (novembro): 217–24. <https://doi.org/10.1016/j.materresbull.2016.06.011>.
- EGORKIN, V.S. et al. 2018. “Increasing Thickness and Protective Properties of PEO-Coatings on Aluminum Alloy”. *Surface and Coatings Technology* 334 (janeiro): 29–42. <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2017.11.025>.
- ERFANIFAR, E. et al. 2017. “Growth Kinetics and Morphology of Plasma Electrolytic Oxidation Coating on Aluminum”. *Materials Chemistry and Physics* 185 (janeiro): 162–75. <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2016.10.019>.
- ERJAVEC, B. et al. 2016. “Glass Fiber-Supported TiO<sub>2</sub> Photocatalyst: Efficient Mineralization and Removal of Toxicity/Estrogenicity of Bisphenol A and Its Analogs”. *Applied Catalysis B: Environmental* 183 (abril): 149–58. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2015.10.033>.
- FIOREZE, M., SANTOS, E. P. & SCHMACHTENBERG, N. 2014. “PROCESSOS OXIDATIVOS AVANÇADOS: FUNDAMENTOS E APLICAÇÃO AMBIENTAL”. *Revista Eletrônica em Gestão, Educação e Tecnologia Ambiental* 18 (1). <https://doi.org/10.5902/2236117010662>.
- FONTANA, K. et al. 2018. “Comparison of Photocatalysis and Photolysis Processes for Arsenic Oxidation in Water”. *Ecotoxicology and Environmental Safety* 151 (abril): 127–31. <https://doi.org/10.1016/j.ecoenv.2018.01.001>.
- FRIEDEMANN, A.E.R., GESING, T. M., e PLAGEMANN, P.. 2017. “Electrochemical Rutile and Anatase Formation on PEO Surfaces”. *Surface and Coatings Technology* 315 (abril): 139–49. <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2017.01.042>.
- FRIEDEMANN, A.E.R. et al. 2018. “Photocatalytic Activity of TiO<sub>2</sub> Layers Produced with Plasma Electrolytic Oxidation”. *Surface and Coatings Technology* 344 (junho): 710–21. <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2018.03.049>.
- FU, H. et al. 2018. “Titanium Dioxide Nano-Heterostructure with Nanoparticles Decorating Nanowires for High-Performance Photocatalysis”. *International Journal of Hydrogen Energy* 43 (22): 10359–67. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2018.04.150>.
- FUJISHIMA, A., RAO, T. N., e TRYK, D. A. 2000. “Titanium Dioxide Photocatalysis”. *Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews* 1 (1): 1–21. [https://doi.org/10.1016/S1389-5567\(00\)00002-2](https://doi.org/10.1016/S1389-5567(00)00002-2).

GAYA, Umar Ibrahim, e Abdul Halim Abdullah. 2008. “Heterogeneous Photocatalytic Degradation of Organic Contaminants over Titanium Dioxide: A Review of Fundamentals, Progress and Problems”. *Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews* 9 (1): 1–12. <https://doi.org/10.1016/j.jphotochemrev.2007.12.003>.

GOVERNO DO BRASIL. Número de brasileiros com diabetes cresceu 61,8% em 10 anos. Disponível em: <<http://www.brasil.gov.br/noticias/saude/2017/11/numero-de-brasileiros-com-diabetes-cresceu-61-8-em-10-anos>>. Acesso em: 14 jan. 2018.

GRUPO PIZZINATTO. Aço galvalume. Disponível em: <<http://www.grupopizzinato.com.br/aco-galvalume/>>. Acesso em: 14 maio 2018.

FOURIER series. Disponível em: <<http://www.thefouriertransform.com/>>. Acesso em: 20 ago. 2018.

GU, Wei-Chao, Guo-Hua Lv, Huan Chen, Guang-Liang Chen, Wen-Ran Feng, e Si-Ze Yang. 2007a. “Characterisation of Ceramic Coatings Produced by Plasma Electrolytic Oxidation of Aluminum Alloy”. *Materials Science and Engineering: A* 447 (1–2): 158–62. <https://doi.org/10.1016/j.msea.2006.09.004>.

HASHIMOTO, Kazuhito, Hiroshi Irie, e Akira Fujishima. 2005. “TiO<sub>2</sub> Photocatalysis: A Historical Overview and Future Prospects”. *Japanese Journal of Applied Physics* 44 (12): 8269–85. <https://doi.org/10.1143/JJAP.44.8269>.

HERRMANN, Jean-Marie. 2010. “Fundamentals and Misconceptions in Photocatalysis”. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* 216 (2–3): 85–93. <https://doi.org/10.1016/j.jphotochem.2010.05.015>.

HINKOVA, Andrea, Svatopluk Henke, Zdenek Bubnik, Vladimir Pour, Alena Salova, Marcela Slukova, e Evzen Sarka. 2015. “Degradation of Food Industrial Pollutants by Photocatalysis with Immobilized Titanium Dioxide”. *Innovative Food Science & Emerging Technologies* 27 (fevereiro): 129–35. <https://doi.org/10.1016/j.ifset.2014.12.006>.

HUSSEIN, R O, X Nie, D O Northwood, A Yerokhin, e A Matthews. 2010. “Spectroscopic Study of Electrolytic Plasma and Discharging Behaviour during the Plasma Electrolytic Oxidation (PEO) Process”. *Journal of Physics D: Applied Physics* 43 (10): 105203. <https://doi.org/10.1088/0022-3727/43/10/105203>.

IMPÉRIO DOS METAIS. Alumínio 1230. Disponível em: <[http://www.imperiodosmetais.com.br/downloads/download\\_ficha\\_tecnica/aluminio/1230.pdf](http://www.imperiodosmetais.com.br/downloads/download_ficha_tecnica/aluminio/1230.pdf)>. Acesso em: 14 maio 2018.

ISLAM, Md. Tariqul, Hangkun Jing, Ting Yang, Emmanuel Zubia, Alan G. Goos, Ricardo A. Bernal, Cristian E. Botez, Mahesh Narayan, Candace K. Chan, e Juan C. Noveron. 2018.

- “Fullerene Stabilized Gold Nanoparticles Supported on Titanium Dioxide for Enhanced Photocatalytic Degradation of Methyl Orange and Catalytic Reduction of 4-Nitrophenol”. *Journal of Environmental Chemical Engineering* 6 (4): 3827–36. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2018.05.032>.
- JAFAR Tafreshi, Majid, e Zeinab Masoomi Khanghah. 2015. “Infrared Spectroscopy Studies on Sol-Gel Prepared Alumina Powders”. *Materials Science* 21 (1). <https://doi.org/10.5755/j01.ms.21.1.4872>.
- JEOL. [s.d.]. “Invitation to the SEM World”.
- Jl, Y. et al. 2015. “New Insights into Atrazine Degradation by Cobalt Catalyzed Peroxymonosulfate Oxidation: Kinetics, Reaction Products and Transformation Mechanisms”. *Journal of Hazardous Materials* 285 (março): 491–500. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2014.12.026>.
- Jl, Y. et al., 2015. “Heat-Activated Persulfate Oxidation of Atrazine: Implications for Remediation of Groundwater Contaminated by Herbicides”. *Chemical Engineering Journal* 263 (março): 45–54. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2014.10.097>.
- JIMÉNEZ-TOTOTZINTLE, M., I. Oller, A. Hernández-Ramírez, S. Malato, e M.I. Maldonado. 2015a. “Remediation of Agro-Food Industry Effluents by Biotreatment Combined with Supported TiO<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> Solar Photocatalysis”. *Chemical Engineering Journal* 273 (agosto): 205–13. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2015.03.060>.
- JONGPRATEEP, Oratai, e Rachata Puranasamriddhi. 2018. “Effects of Reagents on the Formation of Nanoparticulate Titanium Dioxide Synthesized by Sol-Gel Technique”. *Materials Today: Proceedings* 5 (5): 10925–31. <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2018.01.005>.
- KANNANGARA, Yasun Y. 2018. “Heterogeneous Photocatalytic Degradation of Toluene in Static Environment Employing Thin Films of Nitrogen-Doped Nano-Titanium Dioxide”. *International Nano Letters*, 9.
- KHAN, Abdul Qayyum, Shuai Yuan, Sheng Niu, Fengjiang Liu, Guang Feng, Mengci Jiang, e Heping Zeng. 2018. “Photocatalytic Dye Degradation with Copper–Titanium Dioxide Nanocomposites under Sunlight and Visible Light Irradiation”. *Materials Research Express* 5 (1): 015030. <https://doi.org/10.1088/2053-1591/aaa361>.
- KHAN, Hayat, e Dimitrios Berk. 2014. “Synthesis, Physicochemical Properties and Visible Light Photocatalytic Studies of Molybdenum, Iron and Vanadium Doped Titanium Dioxide”, 22.

- KHAN, J. A. 2014. “Kinetic and Mechanism Investigation on the Photochemical Degradation of Atrazine with Activated  $\text{H}_2\text{O}_2$ ,  $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$  and  $\text{HSO}_5^-$ ”. *Chemical Engineering Journal* 252 (setembro): 393–403. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2014.04.104>.
- LEITE, Wellington Claiton. Qualidade do método de Rietveld em amostras de solo. 2012. 112 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Ciências, Universidade Estadual de Ponta Grossa, Ponta Grossa, 2012. Disponível em: <[http://fisica.uepg.br/ppg fisica/Public/Projetos/1347494930\\_Qualidade.pdf](http://fisica.uepg.br/ppg fisica/Public/Projetos/1347494930_Qualidade.pdf)>. Acesso em: 15 mar. 2018.
- LI, Hong, Gaoling Zhao, Gaorong Han, e Bin Song. 2007. “Hydrophilicity and Photocatalysis of  $\text{Ti}_{1-x}\text{V}_x\text{O}_2$  Films Prepared by Sol–Gel Method”. *Surface and Coatings Technology* 201 (18): 7615–18. <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2007.02.030>.
- LIMA, Andre Henrique Mascarenhas. Detecção de falhas em revestimentos anticorrosivos através da técnica de correntes parasitas. 2014. 100 f. TCC (Graduação) - Curso de Engenharia de Materiais, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2014.
- LIU, Jianhua, Qing Yu, Mei Yu, Songmei Li, Kuo Zhao, Bing Xue, e Hang Zu. 2018. “Silane Modification of Titanium Dioxide-Decorated Graphene Oxide Nanocomposite for Enhancing Anticorrosion Performance of Epoxy Coatings on AA-2024”. *Journal of Alloys and Compounds* 744 (maio): 728–39. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2018.01.267>.
- LNNANO. 3D Laser Scanning Microscopy – model VK-X200 (Keyence). Disponível em: <<http://lnnano.cnpem.br/3d-laser-scanning-microscopy-model-vk-x200-keyence/>>. Acesso em: 21 set. 2018.
- LOWINSOHN, Denise, e Mauro Bertotti. 2006. “Electrochemical sensors: fundamentals and applications in microenvironments”. *Química Nova* 29 (6): 1318–25. <https://doi.org/10.1590/S0100-40422006000600029>.
- LUTTEROTTI, L. Full Profile Search Match. Disponível em: <<http://cod.iutcaen.unicaen.fr/>>. Acesso em: 20 maio 2018.
- MADHAVI, Kondaiah P., e Mohan Rao G. 2018. “Influence of Silver Nanoparticles on Titanium Oxide and Nitrogen Doped Titanium Oxide Thin Films for Sun Light Photocatalysis”. *Applied Surface Science* 436 (abril): 708–19. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2017.11.279>.
- MAGZOUN, R.A.M., A.A.A. Yassin, A.M. Abdel-Rahim, E.A. Gubartallah, M. Miskam, B. Saad, e S. Sabar. 2018. “Photocatalytic Detoxification of Aflatoxins in Sudanese Peanut Oil Using Immobilized Titanium Dioxide”. *Food Control*, agosto. <https://doi.org/10.1016/j.foodcont.2018.08.009>.

- MAHALAKSHMI, M., Banumathi Arabindoo, M. Palanichamy, e V. Murugesan. 2007. “Photocatalytic Degradation of Carbofuran Using Semiconductor Oxides”. *Journal of Hazardous Materials* 143 (1–2): 240–45. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2006.09.008>.
- Malinovschi, V., A. Marin, M. Mihalache, e I. Iosub. 2016. “Preparation and Characterization of Coatings on Carbon Steel Obtained by PEO in Silicate/Carbonate Electrolyte”. *Surface and Coatings Technology* 296 (junho): 96–103. <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2016.04.007>.
- MARIEN, Cédric B.D., Marie Le Pivert, Antonin Azaïs, Ignace Christian M’Bra, Patrick Drogui, Ahmad Dirany, e Didier Robert. 2018. “Kinetics and Mechanism of Paraquat’s Degradation: UV-C Photolysis vs UV-C Photocatalysis with TiO<sub>2</sub>/SiC Foams”. *Journal of Hazardous Materials*, junho. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2018.06.009>.
- MARQUES, Beatriz Schuwartz Borba. Aplicação da técnica de correntes parasitas para detecção de defeitos em aço duplex 2205 com diferentes tratamentos térmicos. 2017. 63 f. TCC (Graduação) - Curso de Engenharia Metalúrgica, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2017. Disponível em: <<http://monografias.poli.ufrj.br/monografias/monopoli10020549.pdf>>. Acesso em: 25 jun. 2019.
- MATYKINA, E., R. Arrabal, M. Mohedano, B. Mingo, J. Gonzalez, A. Pardo, e M.C. Merino. 2017. “Recent Advances in Energy Efficient PEO Processing of Aluminium Alloys”. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China* 27 (7): 1439–54. [https://doi.org/10.1016/S1003-6326\(17\)60166-3](https://doi.org/10.1016/S1003-6326(17)60166-3).
- MAYER, Brooke K., Erin Daugherty, e Morteza Abbaszadegan. 2014. “Disinfection Byproduct Formation Resulting from Settled, Filtered, and Finished Water Treated by Titanium Dioxide Photocatalysis”. *Chemosphere* 117 (dezembro): 72–78. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2014.05.073>.
- METROHM. Basic overview of the working principle of a potentiostat/galvanostat (PGSTAT) – Electrochemical cell setup. Disponível em: <[http://www.ecochemie.nl/download/Applicationnotes/Autolab\\_Application\\_Note\\_EC08.pdf](http://www.ecochemie.nl/download/Applicationnotes/Autolab_Application_Note_EC08.pdf)>. Acesso em: 20 set. 2018.
- MILLS, Andrew, Richard H. Davies, e David Worsley. 1993. “Water Purification by Semiconductor Photocatalysis”. *Chemical Society Reviews* 22 (6): 417. <https://doi.org/10.1039/cs9932200417>.
- MOTA, Edmar Viana. 2008. “análise quantitativa e refinamento de estruturas cristalinas pelo método de rietveld para minerais presentes em solo argiloso e suas frações”, 118.

MILLS, Andrew, e Stephen Le Hunte. 1997. “An Overview of Semiconductor Photocatalysis”. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* 108 (1): 1–35. [https://doi.org/10.1016/S1010-6030\(97\)00118-4](https://doi.org/10.1016/S1010-6030(97)00118-4).

NAÇÕES UNIDAS. Relatório Mundial das Nações Unidas sobre Desenvolvimento dos Recursos Hídricos 2018. Perúgia: Wwap, 2018. Disponível em: <<http://unesdoc.unesco.org/images/0026/002615/261594por.pdf>>. Acesso em: 23 set. 2018a.

NAÇÕES UNIDAS. Os 17 Objetivos de Desenvolvimento Sustentável. Disponível em: <<https://nacoesunidas.org/nacoes-unidas-pedem-avanco-do-tratamento-de-aguas-residuais-no-mundo/>>. Acesso em: 12 ago. 2018b.

NAÇÕES UNIDAS. ONU: 4,5 bilhões de pessoas não dispõem de saneamento seguro no mundo. Disponível em: <<https://nacoesunidas.org/onu-45-bilhoes-de-pessoas-nao-dispoem-de-saneamento-seguro-no-mundo/>>. Acesso em: 23 set. 2018c.

NAKATA, Kazuya, e Akira Fujishima. 2012. “TiO<sub>2</sub> Photocatalysis: Design and Applications”. *Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews* 13 (3): 169–89. <https://doi.org/10.1016/j.jphotochemrev.2012.06.001>.

NANOSCIENCE. How a Profilometer Works. Disponível em: <<https://www.nanoscience.com/technology/optical-profiler-technology/how-profilometer-works/>>. Acesso em: 12 jun. 2018.

NANOSCIENCE (Org.). Confocal Profilometry. Disponível em: <<https://www.nanoscience.com/technology/optical-profiler-technology/confocal-profilometry/>>. Acesso em: 13 jun. 2018.

NANOFOCUS (Org.). Uscan technology. Disponível em: <<http://www.nanofocus.com/technology/measurement-principles/uscan-technology/>>. Acesso em: 13 jun. 2018.

NADDEO, V. Alessandra Cesaro. 2013a. “Wastewater Treatment by Combination of Advanced Oxidation Processes and Conventional Biological Systems”. *Journal of Bioremediation & Biodegradation* 04 (08). <https://doi.org/10.4172/2155-6199.1000208>.

NEZAR, S., e LAOUFI, N. A. 2018. “Electron Acceptors Effect on Photocatalytic Degradation of Metformin under Sunlight Irradiation”. *Solar Energy* 164 (abril): 267–75. <https://doi.org/10.1016/j.solener.2018.02.065>.

NIEMUTH, N.J., & KLAPER, R. D. 2015. “Emerging Wastewater Contaminant Metformin Causes Intersex and Reduced Fecundity in Fish”. *Chemosphere* 135 (setembro): 38–45. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2015.03.060>.

OHTANI, B. 2010. “Photocatalysis A to Z—What We Know and What We Do Not Know in a Scientific Sense”. *Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews* 11 (4): 157–78. <https://doi.org/10.1016/j.jphotochemrev.2011.02.001>.

OI, Lee Eng, Min-Yee Choo, Hwei Voon Lee, Hwai Chyuan Ong, Sharifah Bee Abd Hamid, e Joon Ching Juan. 2016. “Recent Advances of Titanium Dioxide (TiO<sub>2</sub>) for Green Organic Synthesis”. *RSC Advances* 6 (110): 108741–54. <https://doi.org/10.1039/C6RA22894A>.

OLIVEIRA, T. F. Análise das incertezas da quantificação de fase pelo método de rietveld em análise de pó por difração de raios X. Tese do doutorado. Rio de Janeiro, 2005. Capítulo 2. Certificação digital 0116507/CA. Pontifícia Universidade Católica do Rio De Janeiro - PUC-Rio. Biblioteca Digital do Sistema Maxwell. Disponível em: [https://www.maxwell.vrac.puc-rio.br/6377/6377\\_3.PDF](https://www.maxwell.vrac.puc-rio.br/6377/6377_3.PDF). Acesso em 10.jun.2018

PUTZ, Holger. Match! Phase Identification from Powder Diffraction. Crystal Impact. 2003.

OLIVEIRA, César Rodnei de. Alteração das Propriedades Superficiais do Alumínio via Eletrolise a Plasma. 2010. 122 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Ciência dos Materiais, Universidade Estadual Paulista, Sorocaba, 2010.

ONO, Yosuke, e Hisashi Fujii. 2015. “Low-Temperature Synthesis of Cerium Oxide Nanorods and Their Suppressive Effect on Photocatalysis of Titanium Dioxide”. *Ceramics International* 41 (10): 15231–34. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2015.07.019>.

ONO, Sachiko, Shuichi Moronuki, Yoichi Mori, Akihiko Koshi, Jinsun Liao, e Hidetaka Asoh. 2017. “Effect of Electrolyte Concentration on the Structure and Corrosion Resistance of Anodic Films Formed on Magnesium through Plasma Electrolytic Oxidation”. *Electrochimica Acta* 240 (junho): 415–23. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2017.04.110>

OTURAN, Mehmet A., e Jean-Jacques Aaron. 2014. “Advanced Oxidation Processes in Water/Wastewater Treatment: Principles and Applications. A Review”. *Critical Reviews in Environmental Science and Technology* 44 (23): 2577–2641. <https://doi.org/10.1080/10643389.2013.829765>.

PAIRIS, S.. The Absorption correction for EPMA (WDS) and EDS (classic and historic zAf model). Disponível em: <[https://www.researchgate.net/publication/326551292\\_The\\_Absorption\\_correction\\_for\\_EPMA\\_WDS\\_and\\_EDS\\_classic\\_and\\_historic\\_zAf\\_model](https://www.researchgate.net/publication/326551292_The_Absorption_correction_for_EPMA_WDS_and_EDS_classic_and_historic_zAf_model)>. Acesso em: 15 jan. 2018a.

PAIRIS, S.. The fluorescence correction for EPMA (WDS) and EDS (zaF model)[1], [2]. Disponível em: <[https://www.researchgate.net/publication/326675929\\_The\\_fluorescence\\_correction\\_for\\_EPMA\\_WDS\\_and\\_EDS\\_zaf\\_model](https://www.researchgate.net/publication/326675929_The_fluorescence_correction_for_EPMA_WDS_and_EDS_zaf_model)>. Acesso em: 15 jan. 2018b.

- PARRA, B. S.; GENNARI, R. C. MELCHIADES, F. G, E BOSCHI, A. O. 2006. “Rugosidade Superficial de Revestimentos Cerâmicos”. *Cerâmica Industrial*, 4.
- PEREIRA, É A, M A Montanhera, E R Spada, e F R Paula. 2014. “preparação e caracterização de nanopartículas de TiO<sub>2</sub> nas fases anatase e rutila por uma nova rota química”.
- PETKOVIĆ, M., S. Stojadinović, R. Vasilić, e Lj. Zeković. 2011. “Characterization of Oxide Coatings Formed on Tantalum by Plasma Electrolytic Oxidation in 12-Tungstosilicic Acid”. *Applied Surface Science* 257 (24): 10590–94. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2011.07.055>.
- PETROVIĆ, S., S. Stojadinović, Lj. Rožić, N. Radić, B. Grbić, e R. Vasilić. 2015. “Process Modelling and Analysis of Plasma Electrolytic Oxidation of Titanium for TiO<sub>2</sub>/WO<sub>3</sub> Thin Film Photocatalysts by Response Surface Methodology”. *Surface and Coatings Technology* 269 (maio): 250–57. <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2014.12.026>.
- QUINTÃO, F. J. O., FREITAS, J. R. L., MACHADO, C. F., AQUINO, S. F., SILVA, S. Q., e AFONSO, R. J. C. F. 2016. “Characterization of Metformin By-Products under Photolysis, Photocatalysis, Ozonation and Chlorination by High-Performance Liquid Chromatography Coupled to High-Resolution Mass Spectrometry: Characterization of Metformin by-Products”. *Rapid Communications in Mass Spectrometry* 30 (21): 2360–68. <https://doi.org/10.1002/rcm.7724>.
- RAJESHWAR, K., M.E. Osugi, W. Chanmanee, C.R. Chenthamarakshan, M.V.B. Zaroni, P. Kajitvichyanukul, e R. Krishnan-Ayer. 2008. “Heterogeneous Photocatalytic Treatment of Organic Dyes in Air and Aqueous Media”. *Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews* 9 (4): 171–92. <https://doi.org/10.1016/j.jphotochemrev.2008.09.001>.
- REUSCH, William. UV-Visible Spectroscopy. Disponível em: <<https://www2.chemistry.msu.edu/faculty/reusch/virttxtjml/spectrpy/uv-vis/uvspec.htm#uv1>>. Acesso em: 13 jun. 2018.
- RIBEIRO, Ana R., Olga C. Nunes, Manuel F.R. Pereira, e Adrián M.T. Silva. 2015. “An Overview on the Advanced Oxidation Processes Applied for the Treatment of Water Pollutants Defined in the Recently Launched Directive 2013/39/EU”. *Environment International* 75 (fevereiro): 33–51. <https://doi.org/10.1016/j.envint.2014.10.027>.
- ROYAL SOCIETY OF CHEMISTRY (Inglaterra). Ultraviolet - Visible Spectroscopy (UV). Disponível em: <<http://www.rsc.org/learn->

chemistry/content/filerepository/CMP/00/001/304/UV-Vis\_Student resource  
pack\_ENGLISH.pdf>. Acesso em: 14 jun. 2018.

RUOKOLAINEN, Miina, Minna Valkonen, Tiina Sikanen, Tapio Kotiaho, e Risto Kostianen. 2014. “Imitation of Phase I Oxidative Metabolism of Anabolic Steroids by Titanium Dioxide Photocatalysis”. *European Journal of Pharmaceutical Sciences* 65 (dezembro): 45–55. <https://doi.org/10.1016/j.ejps.2014.08.009>.

SABAGHI Joni, Mahshid, e Arash Fattah-alhosseini. 2016. “Effect of KOH Concentration on the Electrochemical Behavior of Coatings Formed by Pulsed DC Micro-Arc Oxidation (MAO) on AZ31B Mg Alloy”. *Journal of Alloys and Compounds* 661 (março): 237–44. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2015.11.169>.

SACCO, O., et al. 2015. “Photocatalytic Removal of Atrazine Using N-Doped TiO<sub>2</sub> Supported on Phosphors”. *Applied Catalysis B: Environmental* 164 (março): 462–74. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2014.09.062>.

SANTACRUZ-CHÁVEZ, J. A. et al. 2015. “Photocatalytic Degradation of Atrazine Using TiO<sub>2</sub> Superficially Modified with Metallic Nanoparticles”. *Journal of Environmental Chemical Engineering* 3 (4): 3055–61. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2015.04.025>.

SALAHUDEEN, Nurudeen, Abdulkarim S. Ahmed, Ala’a H. Al-Muhtaseb, Mohammed Dauda, Saidu M. Waziri, e Baba Y. Jibril. 2015. “Synthesis of Gamma Alumina from Kankara Kaolin Using a Novel Technique”. *Applied Clay Science* 105–106 (março): 170–77. <https://doi.org/10.1016/j.clay.2014.11.041>.

SANIGER, José M. Al-O infrared vibrational frequencies of  $\gamma$ -alumina. *Materials Letters*. v. 22, p.109-113, jan. 1995.

SANTOS, P. Souza, H. Souza Santos, e S.P. Toledo. 2000a. “Standard Transition Aluminas. Electron Microscopy Studies”. *Materials Research* 3 (4): 104–14. <https://doi.org/10.1590/S1516-14392000000400003>.

SCHAFFER, F. R. Nanoestruturas de TiO<sub>2</sub>: Síntese, caracterização e aplicação. Trabalho de conclusão de curso de graduação. Instituto de Química. Universidade Federal do Rio Grande do Sul. Porto Alegre (2011).

SETTER, S. M., ILTZ, J. L., THAMS, J., e CAMPBELL, R. K. 2003. “Metformin hydrochloride in the treatment of type 2 diabetes mellitus: A clinical review with a focus on dual therapy”. *Clinical Therapeutics* 25 (12): 2991–3026. [https://doi.org/10.1016/S0149-2918\(03\)90089-0](https://doi.org/10.1016/S0149-2918(03)90089-0).

SHAN, Ang Ying, Tinia Idaty Mohd. Ghazi, e Suraya Abdul Rashid. 2010. “Immobilisation of Titanium Dioxide onto Supporting Materials in Heterogeneous Photocatalysis: A

Review”. *Applied Catalysis A: General* 389 (1–2): 1–8.  
<https://doi.org/10.1016/j.apcata.2010.08.053>.

SHIMADZU. UV-3600 Plus. Disponível em:  
[https://www.shimadzu.com/an/molecular\\_spectro/uv/uv-3600plus.html](https://www.shimadzu.com/an/molecular_spectro/uv/uv-3600plus.html). Acesso em: 16 out. 2019.

SIBILLA, John P. 2010. *Materials characterization and chemical analysis*. 2º ed.

SNIZHKO, L.O, A.L Yerokhin, A Pilkington, N.L Gurevina, D.O Misnyankin, A Leyland, e A Matthews. 2004. “Anodic Processes in Plasma Electrolytic Oxidation of Aluminium in Alkaline Solutions”. *Electrochimica Acta* 49 (13): 2085–95.  
<https://doi.org/10.1016/j.electacta.2003.11.027>.

SOBCZYK-GUZENDA, Anna, Witold Szymanski, Anna Jedrzejczak, Damian Batory, Witold Jakubowski, e Slawomir Owczarek. 2018. “Bactericidal and Photowetting Effects of Titanium Dioxide Coatings Doped with Iron and Copper/Fluorine Deposited on Stainless Steel Substrates”. *Surface and Coatings Technology* 347 (agosto): 66–75.  
<https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2018.04.067>.

SOBHANI, M., H.R. Rezaie, e R. Naghizadeh. 2008. “Sol–Gel Synthesis of Aluminum Titanate (Al<sub>2</sub>TiO<sub>5</sub>) Nano-Particles”. *Journal of Materials Processing Technology* 206 (1–3): 282–85. <https://doi.org/10.1016/j.jmatprotec.2007.12.023>.

SRINIVASAN, P., J. Liang, R.G. Balajee, C. Blawert, M. Störmer, e W. Dietzel. 2010. “Effect of Pulse Frequency on the Microstructure, Phase Composition and Corrosion Performance of a Phosphate-Based Plasma Electrolytic Oxidation Coated AM50 Magnesium Alloy”. *Applied Surface Science* 256 (12): 3928–35.  
<https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2010.01.052>.

SLIPPER, Ian J.. Can anyone tell me about the ZAF method application in the SEM? Disponível em:  
[https://www.researchgate.net/post/Can\\_anyone\\_tell\\_me\\_about\\_the\\_ZAF\\_method\\_application\\_in\\_the\\_SEM](https://www.researchgate.net/post/Can_anyone_tell_me_about_the_ZAF_method_application_in_the_SEM). Acesso em: 15 jan. 2018

STOJADINOVIĆ, S., N. Tadić, N. Radić, B. Grbić, e R. Vasilić. 2017. “TiO<sub>2</sub>/SnO<sub>2</sub> photocatalyst formed by plasma electrolytic oxidation”. *Materials Letters* 196 (junho): 292–95. <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2017.03.115>.

STOJADINOVIĆ, S., N. Tadić, N. Radić, B. Stojadinović, B. Grbić, e R. Vasilić. 2015. “Synthesis and Characterization of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/ZnO Coatings Formed by Plasma Electrolytic Oxidation”. *Surface and Coatings Technology* 276 (agosto): 573–79.  
<https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2015.06.013>.

- STOJADINOVIĆ, Stevan, Nenad Tadić, Nenad Radić, Boško Grbić, e Rastko Vasilić. 2018a. “Effect of  $Tb^{3+}$  doping on the photocatalytic activity of  $TiO_2$  coatings formed by plasma electrolytic oxidation of titanium”. *Surface and Coatings Technology* 337 (março): 279–89. <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2018.01.033>.
- STOJADINOVIĆ, S. et al. Influence of iron doping on photocatalytic activity of  $TiO_2$  coatings formed on titanium by plasma electrolytic oxidation. *Journal Of Materials Science: Materials In Electronics*, n. 29, p.9427-9434, nov. 2018. <https://doi.org/10.1007/s10854-018-8975-6>.
- STÜLP, Simone, e Leandro M. de Carvalho. 2015. “Application of Photolysis in Food Research”. *Revista Virtual de Química* 7 (1). <https://doi.org/10.5935/1984-6835.20150014>.
- SUNDARARAJAN, G, e L Rama Krishna. 2003a. “Mechanisms Underlying the Formation of Thick Alumina Coatings through the MAO Coating Technology”. *Surface and Coatings Technology* 167 (2–3): 269–77. [https://doi.org/10.1016/S0257-8972\(02\)00918-0](https://doi.org/10.1016/S0257-8972(02)00918-0).
- SWART, J. W. 2008. *Semicondutores: fundamentos, técnicas e aplicações*. 1º ed. Campinas: Editora da Unicamp.
- TADIĆ, Nenad, Stevan Stojadinović, Nenad Radić, Boško Grbić, e Rastko Vasilić. 2016. “Characterization and Photocatalytic Properties of Tungsten Doped  $TiO_2$  Coatings on Aluminum Obtained by Plasma Electrolytic Oxidation”. *Surface and Coatings Technology* 305 (novembro): 192–99. <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2016.08.045>.
- TARTE, P. Infa-red spectra of inorganic aluminates and characteristic vibrational frequencies of  $AlO_4$  tetrahedra and  $AlO_6$  octahedra. *Spectrochimica*. v. 28ª, p. 127-143. 1967.
- TISLER, S. & Zwiener, C. 2018. “Formation and Occurrence of Transformation Products of Metformin in Wastewater and Surface Water”. *Science of The Total Environment* 628–629 (julho): 1121–29. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2018.02.105>.
- TRAID, Hernán D., María L. Vera, Alicia E. Ares, e Marta I. Litter. 2015. “Porous Titanium Dioxide Coatings Obtained by Anodic Oxidation for Photocatalytic Applications”. *Procedia Materials Science* 9: 619–26. <https://doi.org/10.1016/j.mspro.2015.05.038>.
- VARAPRASAD, Kokkarachedu, Gownolla Malegowd Raghavendra, Tippabattini Jayaramudu, e Jongchul Seo. 2016. “Nano Zinc Oxide–Sodium Alginate Antibacterial Cellulose Fibres”. *Carbohydrate Polymers* 135 (janeiro): 349–55. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2015.08.078>.

VASCONCELOS, Daniela C.l.; NUNES, Eduardo H.m.; VASCONCELOS, Wander L. AES and FTIR characterization of sol–gel alumina films. *Journal Of Non-crystalline Solids*. v. 358, p.1374-1379, abr. 2012.

VASILYEVA, M. S., V. S. Rudnev, e D. A. Tarabrina. 2017. “Photocatalytic Properties of Zn- and Cd-Containing Oxide Layers on Titanium Formed by Plasma Electrolytic Oxidation”. *Protection of Metals and Physical Chemistry of Surfaces* 53 (4): 711–15. <https://doi.org/10.1134/S2070205117040232>.

VASILYEVA, M.S., V.S. Rudnev, A.A. Zvereva, K.N. Kilin, A.A. Sergeev, K.A. Sergeeva, A.V. Nepomnyaschiy, S.S. Voznesenskiy, e A.Yu. Ustinov. 2016. “Characterization and Photocatalytic Activity of SiO<sub>2</sub>, FeO<sub>x</sub> Coatings Formed by Plasma Electrolytic Oxidation of Titanium”. *Surface and Coatings Technology* 307 (dezembro): 1310–14. <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2016.06.022>.

VRUBLEVSKY, I. et al. Effect of anodizing voltage on the sorption of water molecules on porous alumina. *Applied Surface Science*. v. 258, p.5394-5398, 2012.

WANG, Jian Long, e Le Jin Xu. 2012. “Advanced Oxidation Processes for Wastewater Treatment: Formation of Hydroxyl Radical and Application”. *Critical Reviews in Environmental Science and Technology* 42 (3): 251–325. <https://doi.org/10.1080/10643389.2010.507698>.

WANG, W. 2016. “Photocatalytic Degradation of Atrazine by Boron-Doped TiO<sub>2</sub> with a Tunable Rutile/Anatase Ratio”. *Applied Catalysis B: Environmental* 195 (outubro): 69–76. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2016.05.009>.

YADAV, M. K., SHORT, M. D., ARYAL, R., GERBER, C., VAN DEN AKKER, B., e SAINT, C. P. 2017. “Occurrence of Illicit Drugs in Water and Wastewater and Their Removal during Wastewater Treatment”. *Water Research* 124 (novembro): 713–27. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2017.07.068>.

YAN, Zongcheng, Mingyue Wu, Honglei Qin, Yongyi He, Xiwen Yu, e Li Chen. 2017. “ZrO<sub>2</sub>/TiO<sub>2</sub> Films Prepared by Plasma Electrolytic Oxidation and a Post Treatment”. *Surface and Coatings Technology* 309 (janeiro): 331–36. <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2016.11.086>.

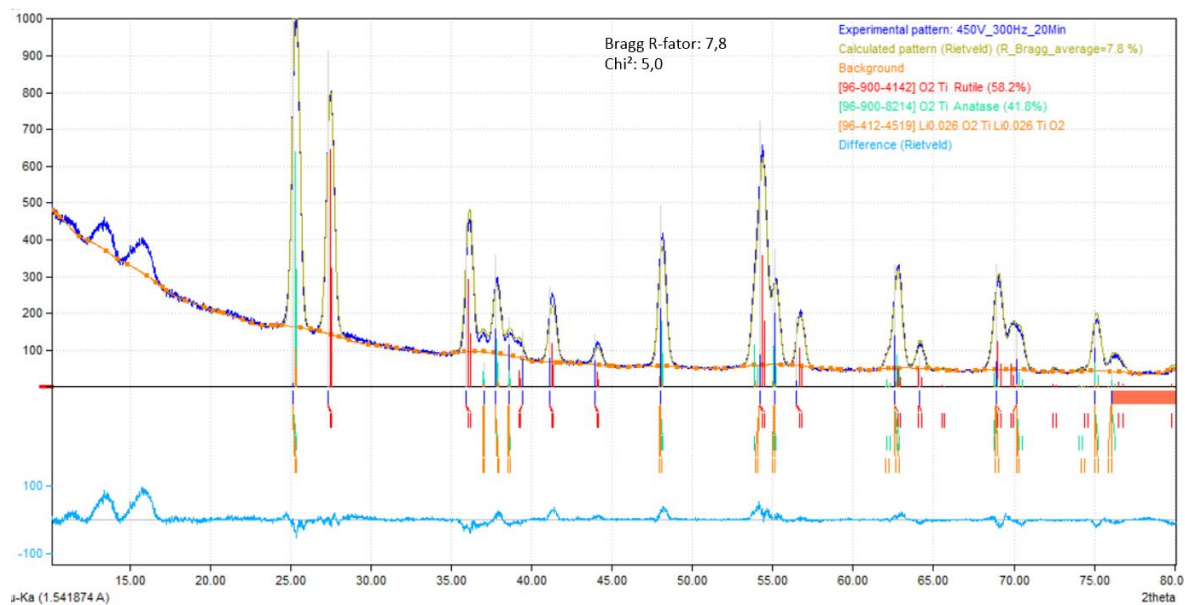
YANG, Wenbin, Qingbiao Li, Weimin Liu, Jun Liang, Zhenjun Peng, e Baixing Liu. 2017. “Characterization and Properties of Plasma Electrolytic Oxidation Coating on Low Carbon Steel Fabricated from Aluminate Electrolyte”. *Vacuum* 144 (outubro): 207–16. <https://doi.org/10.1016/j.vacuum.2017.08.003>.

- YANG, Hai, Shuolin Zhou, Huajie Liu, Weiwei Yan, Liping Yang, e Bing Yi. 2013. "Photocatalytic Degradation of Carbofuran in TiO<sub>2</sub> Aqueous Solution: Kinetics Using Design of Experiments and Mechanism by HPLC/MS/MS". *Journal of Environmental Sciences* 25 (8): 1680–86. [https://doi.org/10.1016/S1001-0742\(12\)60217-4](https://doi.org/10.1016/S1001-0742(12)60217-4).
- YEROKHIN, A L, L O Snizhko, N L Gurevina, A Leyland, A Pilkington, e A Matthews. 2003. "Discharge Characterization in Plasma Electrolytic Oxidation of Aluminium". *Journal of Physics D: Applied Physics* 36 (17): 2110–20. <https://doi.org/10.1088/0022-3727/36/17/314>.
- YEROKHIN, A.L., X. Nie, A. Leyland, e A. Matthews. 2000. "Characterisation of Oxide Films Produced by Plasma Electrolytic Oxidation of a Ti–6Al–4V Alloy". *Surface and Coatings Technology* 130 (2–3): 195–206. [https://doi.org/10.1016/S0257-8972\(00\)00719-2](https://doi.org/10.1016/S0257-8972(00)00719-2).
- YEROKHIN, A.L., X. Nie, A. Leyland, A. Matthews, e S.J. Dowey. 1999. "Plasma Electrolysis for Surface Engineering". *Surface and Coatings Technology* 122 (2–3): 73–93. [https://doi.org/10.1016/S0257-8972\(99\)00441-7](https://doi.org/10.1016/S0257-8972(99)00441-7).
- YEROKHIN, A.L., A. Shatrov, V. Samsonov, P. Shashkov, A. Pilkington, A. Leyland, e A. Matthews. 2005. "Oxide Ceramic Coatings on Aluminium Alloys Produced by a Pulsed Bipolar Plasma Electrolytic Oxidation Process". *Surface and Coatings Technology* 199 (2–3): 150–57. <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2004.10.147>.
- ZANGENEH, H., A.A.L. Zinatizadeh, M. Habibi, M. Akia, e M. Hasnain Isa. 2015. "Photocatalytic Oxidation of Organic Dyes and Pollutants in Wastewater Using Different Modified Titanium Dioxides: A Comparative Review". *Journal of Industrial and Engineering Chemistry* 26 (junho): 1–36. <https://doi.org/10.1016/j.jiec.2014.10.043>.
- ZHANG, Sam, Lin Li, e Ashok Kumar. 2009. *Materials Characterization Techniques*. 1<sup>o</sup> ed.
- ZHOU, S. et al. "A Novel Advanced Oxidation Process Using Iron Electrodes and Ozone in Atrazine Degradation: Performance and Mechanism". *Chemical Engineering Journal* 306 (dezembro): 719–25. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2016.08.001>.

## ANEXO

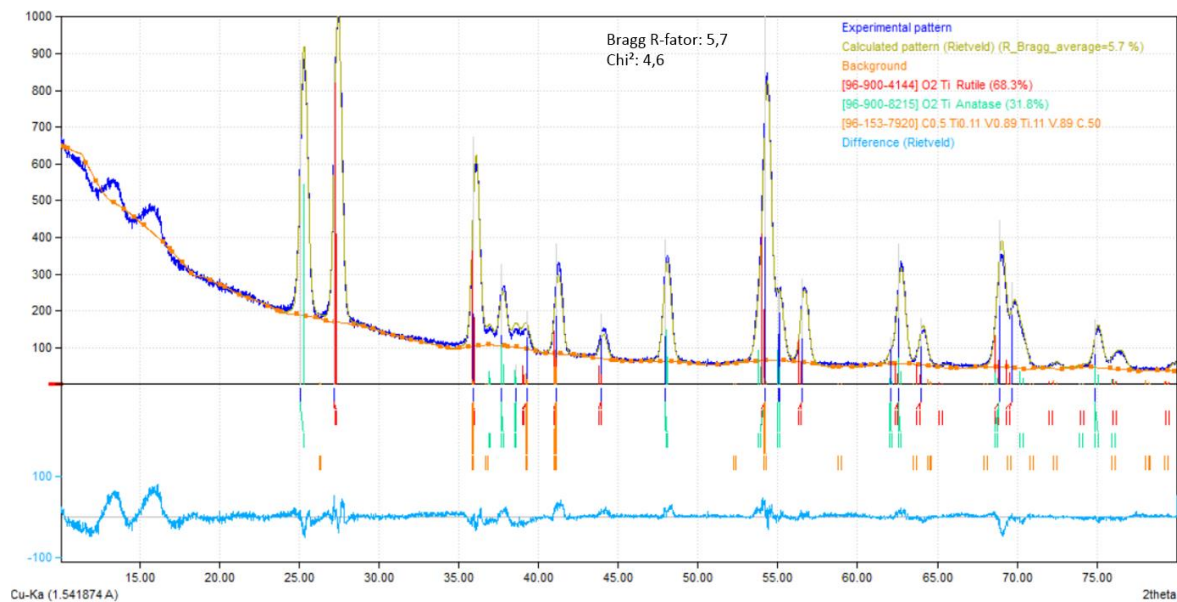
As figuras a seguir correspondem ao refinamento de Rietveld.

**Figura 8.A:** Refinamento de Rietveld encontrado para a amostra AF1-300.



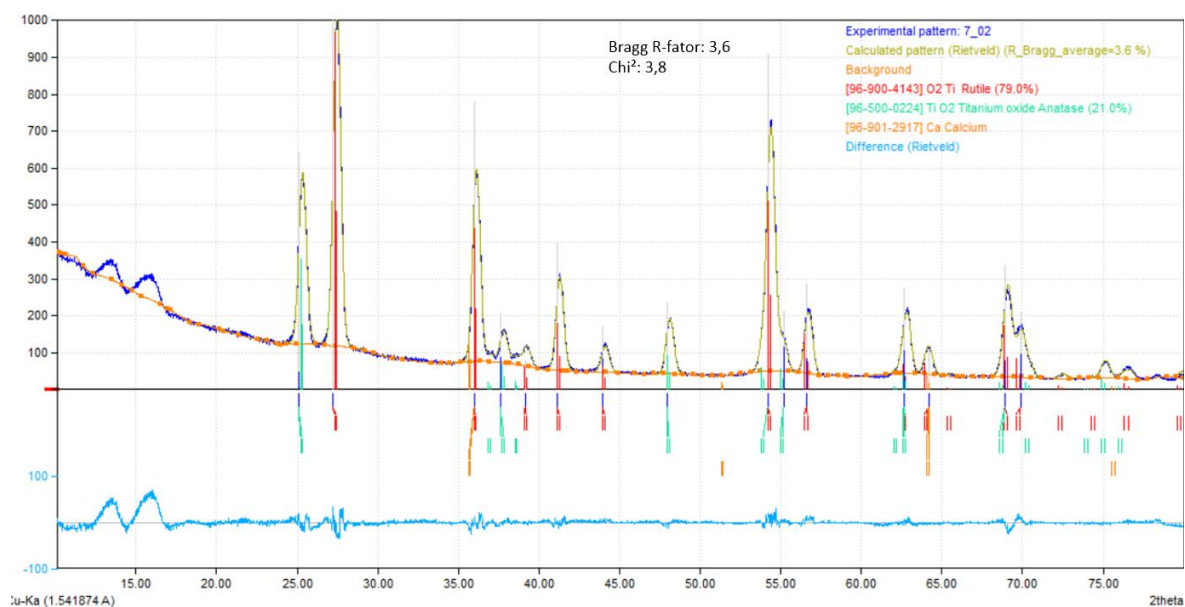
Fonte: O autor (2019).

**Figura 8.B:** Refinamento de Rietveld encontrado para a amostra AF2-300.



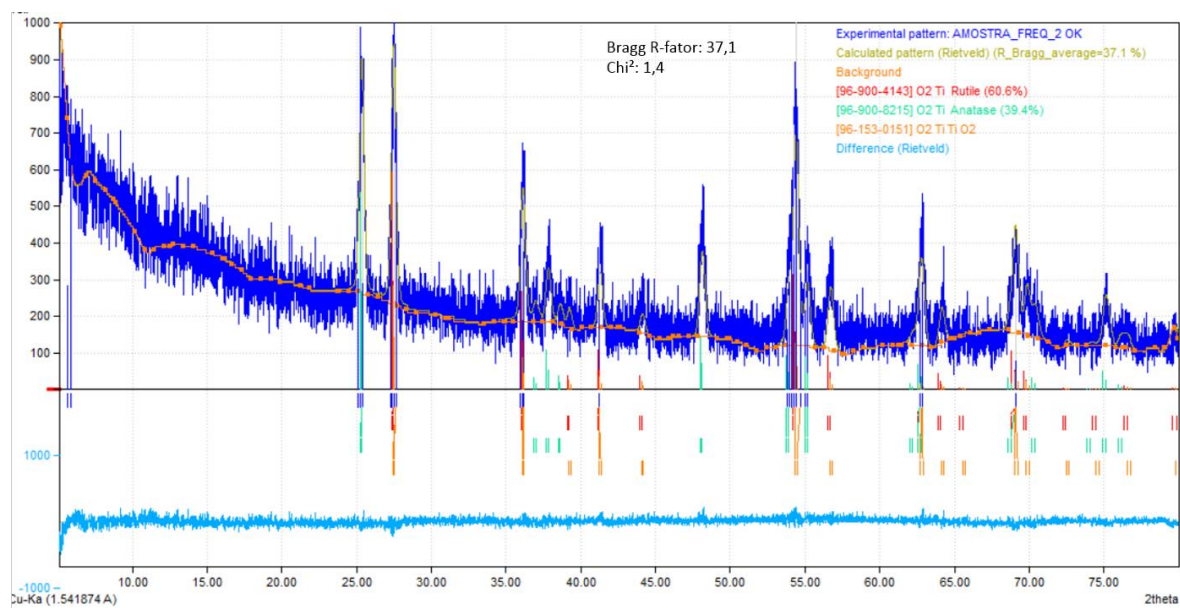
Fonte: O autor (2019).

**Figura 8.C:** Refinamento de Rietveld encontrado para a amostra AF1-900.



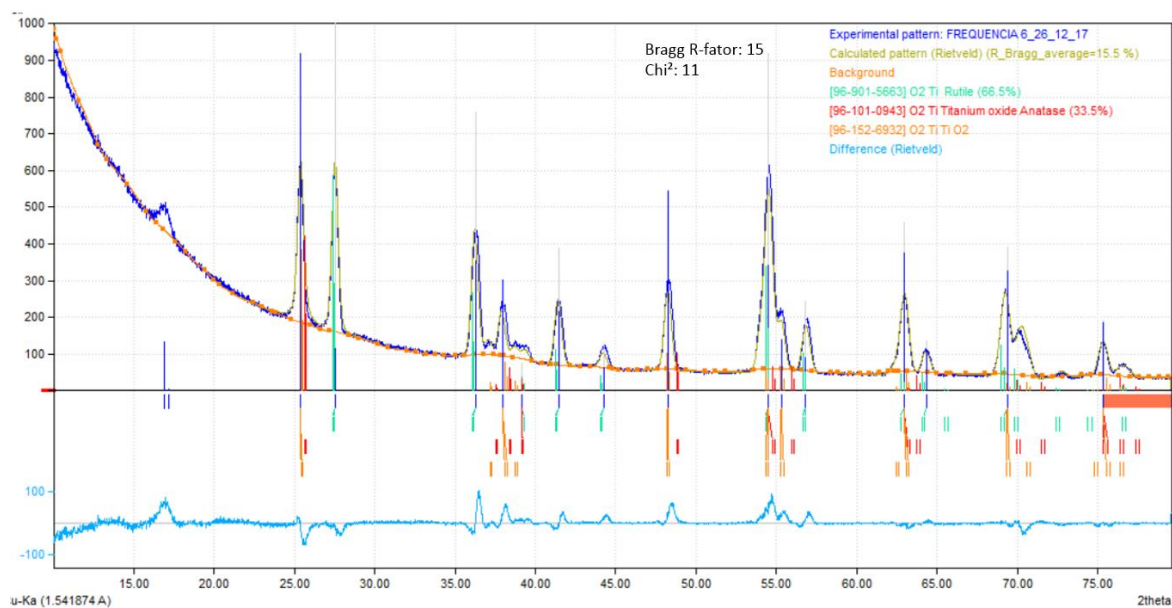
Fonte: O autor (2019).

**Figura 8.D:** Refinamento de Rietveld encontrado para a amostra AF1-700.



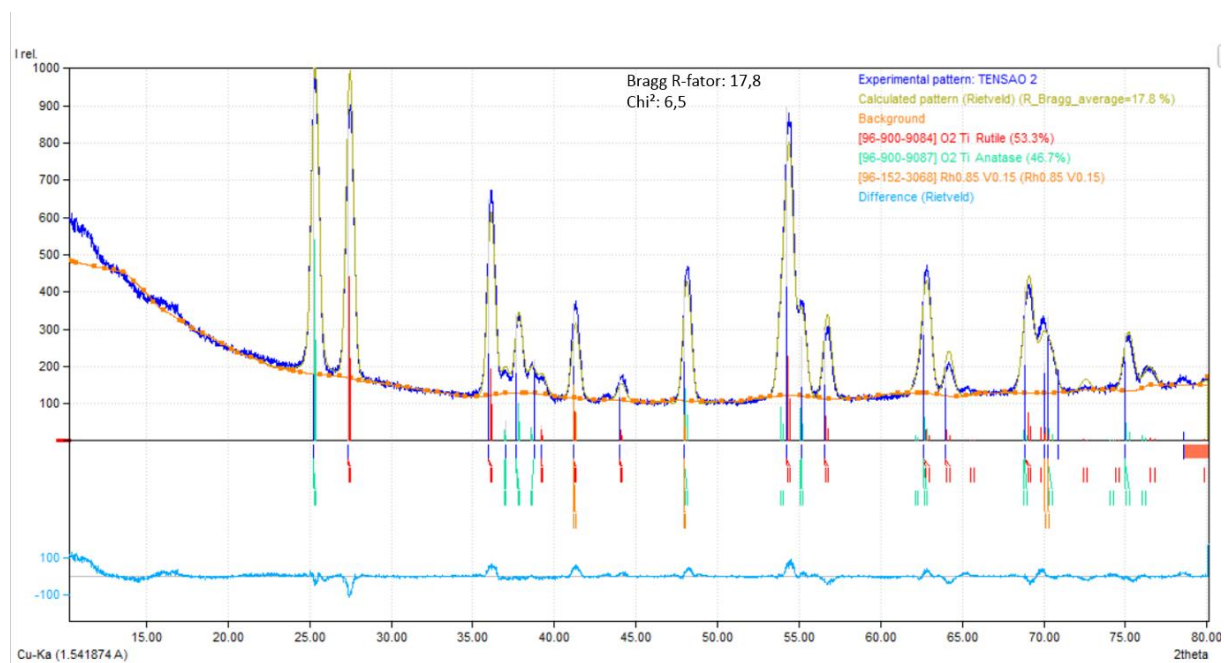
Fonte: O autor (2019).

**Figura 8.E:** Refinamento de Rietveld encontrado para a amostra AF2-700.



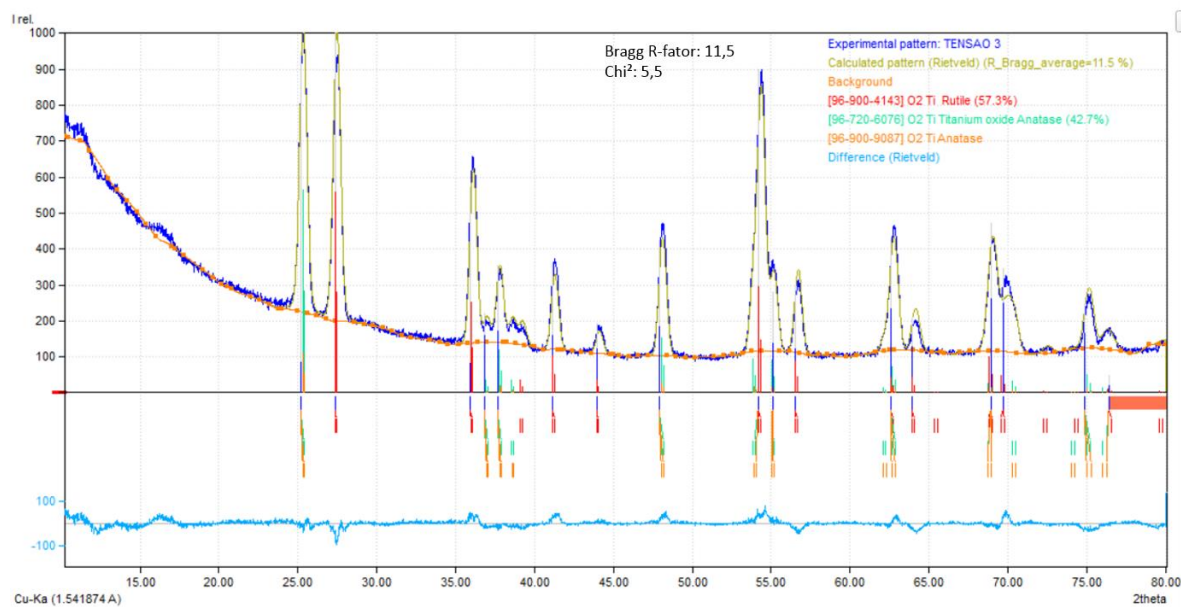
Fonte: O autor (2019).

**Figura 8.F:** Refinamento de Rietveld encontrado para a amostra GT450.



Fonte: O autor (2019)

**Figura 8.G:** Refinamento de Rietveld encontrado para a amostra GT475.



Fonte: O autor (2019).