

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS
CAMPUS DE SOROCABA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA DOS MATERIAIS

Patricia Monteiro Franci

**“SÍNTESE E FORMAÇÃO DE NANOESTRUTURAS E FILMES DE ALUMINA
ANÓDICA POROSA”**

Sorocaba
2014

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS
CAMPUS DE SOROCABA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA DOS MATERIAIS

Patricia Monteiro Franci

**“SÍNTESE E FORMAÇÃO DE NANOESTRUTURAS E FILMES DE ALUMINA
ANÓDICA POROSA”**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Ciência dos Materiais como requisito para a obtenção do título de Mestre em Ciência dos Materiais.

Orientador: Prof. Dr. Francisco Trivinho Strixino

Sorocaba
2014

F817s Franci, Patricia Monteiro.
Síntese e formação de nanoestruturas e filmes de alumina anódica porosa / Patricia Monteiro Franci. -- 2014.
89 f. : 28 cm.

Dissertação (mestrado)-Universidade Federal de São Carlos,
Campus Sorocaba, Sorocaba, 2014

Orientador: Francisco Trivinho Strixino

Banca examinadora: Fernando Henrique Cristovan, Tércio
Guilherme de Souza Cruz

Bibliografia

1. Materiais nanoestruturados – óxido de alumínio. 2. Filmes metálicos. 3. Metais – oxidação anódica. I. Título. II. Sorocaba-
Universidade Federal de São Carlos.

CDD 620.115

Ficha catalográfica elaborada pela Biblioteca do *Campus* de Sorocaba.

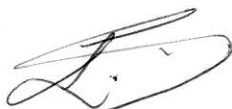
FOLHA DE APROVAÇÃO

PATRÍCIA MONTEIRO FRANCI

**“SÍNTESE E FORMAÇÃO DE FILMES NANOESTRUTURADOS DE ALUMINA
POROSA”**

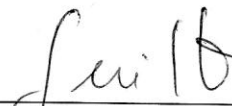
Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Ciência dos Materiais - PPGCM, para obtenção do título de mestre em Ciência dos Materiais. Área de concentração Nanociência e Nanotecnologia de Materiais, da Universidade Federal de São Carlos. Sorocaba, 30 de janeiro de 2014.

Orientador(a)



Prof (a). Dr. (a) Francisco Trivinho Strixino
UFSCar – Universidade Federal de São Carlos, campus Sorocaba

Examinador(a)



Prof (a). Dr. (a) Tércio Guilherme de Souza Cruz
UFSCar – Universidade Federal de São Carlos, campus Sorocaba

Examinador(a)



Prof (a). Dr. (a) Fernando Henrique Cristovan
Unifesp – Universidade Federal de São Paulo, campus São José dos Campos

Dedicatória

Aos meus pais Angela e Paulo pelo amor incondicional, dedicação e incentivo em todos os momentos da minha vida, a meu esposo e minha filha que sempre estiveram me apoiando mesmo nos meus momentos de ausência.

Agradecimentos

A Deus por todas as oportunidades que tem me proporcionado e pela fonte inesgotável de força e fé para vencer os obstáculos durante a caminhada;

Aos meus pais, Angela e José, a minha família pelo suporte oferecido sempre;

Ao meu esposo Esdras pelo amor, cumplicidade e dedicação que sempre tem me dado e pelo apoio no decorrer deste projeto.

Ao meu orientador Francisco pela oportunidade deste Mestrado, por toda a orientação apoio e confiança em mim depositada; que foi imprescindível para a conclusão desta dissertação.

Aos meus amigos amigas Ariane, Natália, Andressa, Mariana e Patrícia, Cristiane, Tiago, Carolina e Daniela pela amizade, colaboração durante meus projetos profissionais e por partilharem momentos marcantes na minha vida;

Ao Grupo de Pesquisa de Eletroquímica pela oportunidade de participar e trabalhar em equipe, especialmente à Leticia e Lory pela amizade e pela colaboração, experimentos e dados que muito contribuíram e enriqueceram meu trabalho;

Ao Técnica Manuela da Universidade de São Carlos pela realização das imagens de FEG que foram de suma importância para meu trabalho .

Aos professores Dr. Antônio Riul , Dr(a) Marystela e Dr. Fábio Yamaji pelo aparato nas disciplinas do mestrado;

À secretária de Pós-Graduação Dóris pela dedicação e suporte fornecido ao longo desses dois anos.

À equipe de bibliotecários da Biblioteca da UFSCar – campus Sorocaba (BSO) pela orientação e correção bibliográfica;

À Universidade Federal de São Carlos – campus Sorocaba e ao Programa de Pós-Graduação em Ciência dos Materiais pela oportunidade e apoio institucional;

A CAPES pela bolsa de mestrado concedida;

À FAPESP e ao CNPq;

A todos que de maneira direta ou indireta contribuíram na realização deste projeto.

“A mente que se abre a uma nova ideia jamais voltará ao seu tamanho original.”

Albert Einstein

RESUMO

Este trabalho apresenta metodologia para obtenção da alumina anódica porosa. A anodização do alumínio em eletrólitos especificamente ácidos pode resultar em diferentes tipos de filmes de óxido, como tipo barreira e tipo poroso. Forma-se alumina anódica com estrutura porosa regular em escala nanométrica quando se utiliza a técnica de anodização em duas etapas no modo galvanostático, onde a densidade de corrente aplicada é fixa e se observa a variação do potencial ao longo do processo. Neste estudo foi utilizado planejamento fatorial a fim de verificar os efeitos das variáveis nas respostas eletroquímicas e morfologia; a matriz de planejamento proposta permitiu mapear o sistema, verificando a influência das variáveis escolhidas em três respostas eletroquímicas distintas provenientes das curvas de anodização. Para este estudo foram escolhidos três parâmetros experimentais, sendo eles: temperatura, concentração do eletrólito e densidade de corrente, todos variando em dois níveis. Os parâmetros eletroquímicos de resposta escolhidos foram: inclinação da curva, o Potencial máximo e Potencial estacionário. Estas respostas eletroquímicas trazem informações sobre o mecanismo e cinética de crescimento dos filmes de óxido, sendo importantes na verificação de algumas propriedades finais do preparo. Como resultado obtido, e baseado em gráficos de Pareto, pode-se observar que a densidade de corrente foi a variável que mais influenciou na inclinação da curva por estar relacionada com a taxa de crescimento do óxido barreira que se forma inicialmente. Por outro lado, o Potencial máximo, relacionado aos processos iniciais da origem e abertura de poros, observou-se que as três variáveis influenciaram nesta resposta. Por fim, o potencial estacionário, importante parâmetro relacionado à taxa de dissolução e formação de óxido poroso em equilíbrio dinâmico notou-se que as três variáveis também foram relevantes no processo. Este estudo possibilitou visualizar a influência das variáveis de preparo independentes e suas interações cruzadas no crescimento do filme de alumina anódica porosa. Os filmes de AAP foram caracterizadas morfologicamente para verificar a homogeneidade das estruturas e a relação das variáveis no raio de poro de AAP.

ABSTRACT

This paper presents a methodology for obtaining the porous anodic alumina. Anodization of aluminum in acidic electrolytes may specifically result in different types of oxide films as a barrier type porous type. Anodic alumina is formed with a regular porous structure on the nanometer scale when using the technique of two-step anodizing in galvanostatic mode, where the applied current density is fixed and observing the variation of potential along the way. In this study, we used a factorial design to investigate the effects of variables on morphology and electrochemical responses, the planning matrix allowed mapping the proposed system, and the influence of the variables chosen in three different responses from electrochemical anodization curves. For this study three experimental parameters were chosen, as follows: temperature, electrolyte concentration and current density, all varying in two levels. The electrochemical response parameters chosen were: slope of the curve, the maximum potential and steady potential. These electrochemical responses provide information about the mechanism and kinetics of growth of oxide films, being important in the verification of some properties of the final preparation. As a result, and based on Pareto charts, it can be seen that the current density is the parameter most affected by the slope of the curve is related to the rate of growth of the oxide barrier formed initially. On the other hand, the maximum potential, early processes related to the source and opening pore was observed that the three variables influencing this response. Finally, the stationary potential important parameter related to the dissolution rate and the formation of porous oxide in dynamic equilibrium noted that all three variables were significant in the process. This study enabled to view the influence of independent variables and their cross-tillage on the growth of anodic alumina film. PLA films were characterized morphologically interactions to verify the homogeneity of the structures and relationships of the variables in the pore radius of AAP.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1: (A) Imagem de microscopia eletrônica de varredura de efeito de campo (MEV-FEG) realizada em um filme de alumina anódica porosa com barra de escala de um micrometro e (B) esquema gráfico idealizado de AAP.	13
Figura 2: Desenho esquemático de formação de AAP pelo método de nanoidentação.	14
Figura 3: Exemplo de curvas de anodização realizadas pelos métodos potencioestático e galvanostático.	15
Figura 4: Curva típica do comportamento da densidade de corrente com o potencial, apresentando as regiões ativa, passiva e transpassiva que podem estar presentes durante a polarização de metais.	17
Figura 5 :Curvas características de potencial em função do tempo para diferentes processos de anodização galvanostática.	18
Figura 6: Processos elementares que ocorrem em um sistema metal/óxido/eletrólito durante a anodização. 1, migração de espécies iônicas carregadas negativamente em direção à interface interna; 2, migração de espécies iônicas carregadas positivamente em direção à interface interna; 2, migração de espécies iônicas carregadas positivamente em direção à interface externa; 3, migração de elétrons injetados no óxido através da interface óxido/eletrólito; 4, geração de ânions de oxigênio na interface óxido/eletrólito pelo processo de decomposição da água; 5, intercalação de impurezas aniônicas do eletrólito; 6, dissolução do óxido e 7, novo crescimento de óxido na interface externa.	21
Figura 7: Estrutura idealizada de alumina com corte transversal, (A) células hexagonais e poro e (B), diâmetro de poro, espessura de poro, distância entre poros.	25
Figura 8: : Diagrama de potencial por tempo em anodização galvanostática de Al em solução neutra ilustrando o crescimento linear do potencial a medida que o óxido se torna mais espesso.	27
Figura 9: Esquema gráfico representando a base do poro com maior atividade, e as camadas envolvidas interna do poro (interface alumínio/óxido barreira), camada externa(camada de óxido barreira).	28
Figura 10: Esquema dos estágios envolvidos no processo de formação do filme de AAP, na curva de potencial em função do tempo, estão indicadas as principais regiões envolvidas.	29
Figura 11: Representação esquemática de uma célula hexagonal da alumina anódica porosa proposta por Patermarakis (Patermarakis and Papandreadis 1993), onde D_0 representa o diâmetro de poro.	30
Figura 12: Em (a), representa redução do valor de corrente no estado estável para diferentes tensões. Em (b), esquema representativo da concentração de íons Al^{+3} no eletrólito com e sem agitação mecânica	38
Figura 13:Esquema do processo realizado para formação de filmes de AAP.	48
Figura 14: Sistema de anodização de AAP.	49

Figura 15:: Esquema de dissolução para retirada da primeira camada de óxido formado.....	50
Figura 16: Esquema de anodização em duas etapas de AAP.....	51
Figura 17: Etapas envolvidas no processo de quantificação da área média de cada ..	54
Figura 18: Curva de Anodização para ilustração de regiões de interesse, A: Inclinação; B: Ponto Máximo da curva e C: Potencial estacionário.	59
Figura 19: Curvas de potencial em função da densidade de carga atravessando o sistema para a 1 ^o e 2 ^o anodização com ampliação na região inicial destacando a inclinação respectiva ao processo de formação da camada barreira de óxido.....	60
Figura 20: Curva de potencial em função quantidade de carga, densidade de corrente de 10 mA.....	61
Figura 21: Curva de potencial em função da quantidade de carga, densidade de corrente 5mA.....	62
Figura 22 : Representação em cubo para resposta de inclinação na curva de anodização. Onde M corresponde a média da resposta.	64
Figura 23: Representação em cubo para resposta de ponto máximo na curva, onde M corresponde a média da resposta obtida.	64
Figura 24: Representação para resposta de Potencial estacionário na curva. Onde M corresponde a média da resposta obtida.	65
Figura 25: Gráfico de Pareto de Efeito para Inclinação. A linha vermelha que corta o gráfica limita os efeitos significativos à sua direita.....	68
Figura 26: Gráfico de Pareto de Efeito no Potencial Máximo.	72
Figura 27: Gráfico de Pareto de Efeito para Potencial Estacionário.....	73
Figura 28: Esquema de estrutura de AAP idealizada e suas características.	75
Figura 29: Micrografia eletrônica de varredura das amostras de AAP para análises iniciais de morfologia obtidas nas condições de preparo dispostas nas Tabelas 1 e 2.76	
Figura 30: Curva de porcentagem de poro em função do raio médio de poro formado nas condições experimentais empregadas.....	77
Figura 31: Gráfico de Pareto para estudo dos efeitos das variáveis no raio de poro de AAP.....	80

LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Exemplo de Matriz fatorial de planejamento 2^3	45
Tabela 2: Matriz de coeficientes de contraste	46
Tabela 3: Matriz de Planejamento fatorial 2^3 completo, onde A é a variável densidade de corrente aplicada, B é a variável temperatura do eletrólito e C a variável da concentração do eletrólito utilizado.	55
Tabela 4: Parâmetros das variáveis utilizadas para matriz fatorial de experimentos..	56
Tabela 5: Valores das médias obtidas para cada resposta de interesse e seu erro global, onde A representa a densidade de corrente, B a temperatura do eletrólito e C a concentração do eletrólito. Fazer a leitura dessa tabela com o auxílio da Tabela 2 na página 46	63
Tabela 6: Efeitos principais e de interação entre as variáveis para as respostas estudadas. Valores em negrito demonstram efeitos maiores que seus respectivos erros.....	66
Tabela 7: Valor teórico da espessura total do óxido de AAP formado.	70
Tabela 8 : Tabela de raio de poro obtidos para cada condição experimental. Os dados foram retirados da faixa que apresentou uma maior concentração de poros em porcentagem (%) da Figura 30.....	78
Tabela 9: Tabela dos efeitos das variáveis sobre o raio de poro, efeitos com valor negativo estão em destaque.....	79

Lista de Equações

(I) Equação da relação do potencial de ruptura ao pH do eletrólito.....	36
(II) Equação para cálculo de efeito principal de uma variável.....	45
(III) Equação da Matriz de Contraste.....	46
(IV) Equação de cálculo de espessura teórica de alumina.....	69

SUMÁRIO

RESUMO	I
ABSTRACT	II
LISTA DE FIGURAS	3
LISTA DE TABELAS	5
SUMÁRIO	7
1. Introdução:	9
2. Fundamentos teóricos e Revisão Bibliográfica.....	11
2.1 Anodização do alumínio e estruturas de AAP.....	11
2.2 Metais Válvula.....	16
2.3 Aplicações de alumina anódica.....	23
2.4 Cinética de Crescimento de Alumina Anódica Porosa.....	25
2.5 Fatores que influenciam na formação de AAP.....	31
2.5.1 Eletropolimento.....	31
2.5.2 Temperatura.....	32
2.5.3 Densidade de Corrente.....	33
2.5.4 Efeito do eletrólito.....	34
2.5.4.1 Efeito de pH.....	36
2.5.4.2 Agitação do Eletrólito.....	38
Objetivos	41
Objetivos Específicos	41
3. Materiais e Métodos	41
3.1. Planejamento fatorial.....	42
3.1.1 Preparação de filmes de Alumina Anódica Porosa (AAP).....	46
3.1.2 Anodização do Alumínio.....	48
3.1.3 Caracterização Morfológica por microscopia de varredura eletrônica..	51
3.1.4. Tratamento de imagens e quantificação de poros.....	52
4. Resultados e Discussão	55
4.1 Planejamento Fatorial.....	55
4.2 Caracterização Eletroquímica.....	57
4.2.1 Estudo dos Efeitos.....	65

<i>4.3 Caracterização Morfológica de AAP</i>	75
<i>4.3.1 Estudo dos efeitos de Morfologia</i>	79
5. Conclusão	82
7. Referências Bibliográficas	85

1.Introdução:

A busca por novas tecnologias na área de nanociência tem crescido vertiginosamente e atraído profissionais de diversas áreas de atuação como químicos, físicos, engenheiros, medicina entre outras. A nanotecnologia é bastante atraente devido às suas características intrínsecas relacionados à interdisciplinaridade dos temas e a possibilidade de obtenção de novas propriedades. Com o advento da miniaturização dos sistemas exigindo o desenvolvimento de novos materiais que tenham multifunções, enormes desafios estão surgindo neste campo. Os nanomateriais tais como nanofios, nanoporos, nanotubos e etc., tem grande potencial para esta finalidade por apresentarem características específicas decorrente de sua escala reduzida(Matsui, Nishio et al. 2005).

Atualmente, muitos dos métodos de fabricação de materiais focam a preparação de sistemas nano estruturados ou, no mínimo, de microssistemas. Dentre estes métodos destacam-se as técnicas litográficas e, mais recentemente, os métodos eletroquímicos (Datta and Landolt 2000). A fabricação de estruturas, cujas dimensões são da ordem de centenas de nanômetros, é uma tarefa de alto custo utilizando os métodos litográficos convencionais e pouco práticos para a produção em grande escala. Por este motivo é natural a busca por outros métodos, não litográficos, que viabilizem a produção de materiais nano estruturados em grande escala e com custos reduzidos. Neste sentido, o método eletroquímico é bastante atraente para a indústria de micro e nanofabricação, decorrente de seu baixo custo e, principalmente, a alta precisão alcançada em muitos processos, uma vez que é possível controlar, em uma escala muito pequena, densidades de corrente e potencial, sobre uma região interfacial de apenas alguns ângstrons.

A microfabricação eletroquímica inclui processos catódicos, anódicos e de circuito aberto. Dentre os processos catódicos destacam-se: a eletrodeposição de metais, ligas e semicondutores; o eletrorevestimento através de máscaras, que consiste na eletrodeposição seletiva de micro ou nano estruturas utiliza a litografia como técnica complementar para definir formas específicas sobre um substrato. Entre os processos anódicos merece destaque o eletropolimento e a anodização, sendo o último consistindo no

crescimento de um filme de óxido do metal anodizado através da polarização anódica.

Dentre os métodos eletroquímicos citados acima, utilizamos a anodização para preparar filmes de óxido de alumínio poroso, que serão descritos com mais detalhes no decorrer da introdução. Atualmente, a anodização do alumínio é um dos temas explorados dentro da indústria eletroquímica, isto porque este método, em determinadas condições, leva à formação da alumina anódica porosa (AAP) que é um sistema altamente ordenado, onde sua estrutura pode ser utilizada como "template" para a preparação de novos materiais em escala nanométrica. Comparados com os métodos convencionais de litografia, a flexibilidade faz da utilização de membranas de alumina anódica uma ferramenta favorável para a preparação de múltiplos materiais nano estruturados. Entretanto, tem-se que considerar o importante papel da eletroquímica na compreensão da formação destes sistemas tão complexos, tais como a alumina anódica. Nesse sentido, várias questões ainda permanecem controversas e em estudo.

Do ponto de vista de ciência dos materiais, existem dois tipos de abordagem completamente distintos para a fabricação de materiais: "top-down" e "bottom-up". A palavra "top-down" geralmente é empregada em métodos tradicionais para a microfabricação, onde é usado ferramentas com alto grau de controle para dar forma aos materiais, normalmente ocorrendo um "desgaste do material" no sentido de cima para baixo de forma a gerar as estruturas desejadas. Já a palavra "bottom-up" utiliza-se as propriedades químicas intrínsecas das moléculas individuais para formação de sistemas moleculares e alguns componentes para ação pontual. Nesse caso, os sistemas são construídos no sentido de baixo para cima em relação a um substrato. Nanotubos, nanofios e nanoporos podem ser descritos como os principais nanomateriais auto-organizados fabricados pelo método "top-down". As técnicas experimentais normalmente envolvidas nesse processo são as técnicas litografia de raio-X e litografia de feixe de elétrons, gerando materiais com estruturas de poucos nanômetros e com boa resolução, porém limitado ao alto custo de implantação. Já o "bottom-up", além de apresentar alternativas

viáveis de fabricação de nanoestruturas tem como característica o baixo custo de fabricação.

2. Fundamentos teóricos e Revisão Bibliográfica.

2.1 Anodização do alumínio e estruturas de AAP.

A história da oxidação eletroquímica do alumínio se inicia muito antes do começo do século XX (Diggle, Downie et al. 1969). O tratamento anódico do alumínio foi fortemente investigado para obter camadas protetoras e decorativas sobre sua superfície (Diggle, Downie et al. 1969). Mais recentemente, aplicações da Al_2O_3 com alta área superficial e uma distribuição de tamanho de poros relativamente pequena têm sido exploradas (Itaya, Sugawara et al. 1984). Muitas tentativas para fabricar membranas inorgânicas foram relatadas (Itaya, Sugawara et al. 1984; Kyotani, Xu et al. 2002). Isso torna a alumina porosa (AAP) um dos "templates" mais promissores para a síntese de nanofios e/ou nanotubos com um diâmetro controlado (Sauer, Brehm et al. 2002). Além disso, suas características de estruturas regulares e repetitivas com boas propriedades ópticas possibilitam a utilização como cristal fotônico bidimensional (Mikulskas, Juodkazis et al. 2001).

Muitas patentes foram apresentadas antes de 1950 com relação à anodização do alumínio. Desde então, processos anódicos em alumínio são baseados em meios aquosos contendo ácidos crômico, sulfúrico e oxálico como eletrólitos e vem sendo cuidadosamente explorados. Uma patente britânica registrada em 1923, em nome de Bengough e Stuart (Bengough 1923) é reconhecida como a primeira sobre o uso de tratamento anódico para proteger o alumínio e suas ligas contra corrosão. Outras invenções relacionadas em aplicações decorativas do alumínio, como sua coloração, apresentam processos eletroquímicos contínuos e também estão protegidos por patentes.

O desenvolvimento da técnica de microscopia eletrônica levou a uma maior compreensão da estrutura da alumina anódica porosa. Como suas estruturas são da ordem de nanômetros, muito abaixo dos comprimentos de

onda na região do visível, somente com estes equipamentos foi possível uma melhor investigação desses materiais. Em um trabalho clássico publicado em 1953 por Keller (Keller, Hunter et al. 1953) et al. é apresentado um estudo descrevendo a estrutura da alumina anódica porosa como um arranjo de células hexagonais consistindo de uma camada barreira e uma porosa (Sulka 2008). Ainda neste trabalho, foi evidenciada a relação entre o potencial aplicado e as características geométricas da estrutura porosa, tais como a espessura da parede do poro. Este modelo serviu de base para os estudos iniciais visando um melhor entendimento das propriedades químicas e físicas do sistema da alumina porosa. No entanto, devido à limitação das técnicas da época, grandes desafios para a comunidade científica ainda estavam presentes.

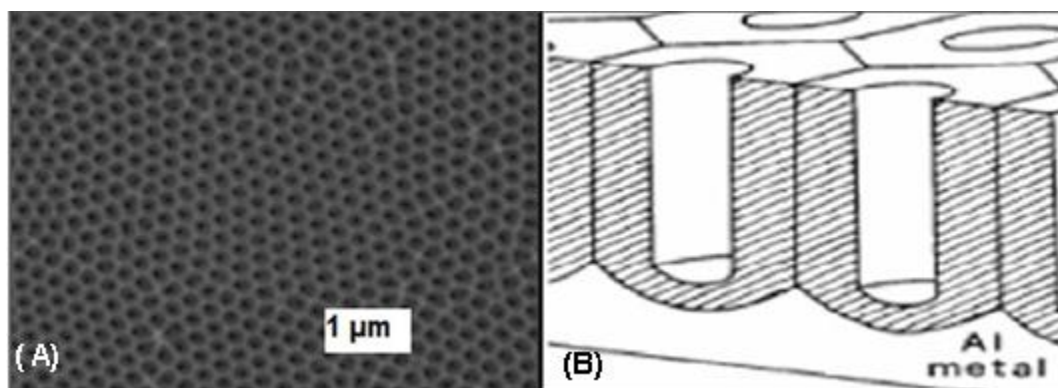
Em 1969, um artigo de revisão descrevendo filmes de óxidos anódicos de alumínio foi publicado por Diggle (Diggle, Downie et al. 1969). Certos aspectos teóricos dos mecanismos de formação do óxido do tipo barreira e do tipo poroso estão escritos em detalhes neste trabalho. Recentemente, Sulka apresentou uma extensa revisão sobre a formação de alumina anódica porosa (Sulka 2008). Entre 1970 e 1990, destacam-se vários trabalhos do grupo de pesquisa liderado por Thompson e Wood (Thompson and Wood 1983) sobre o mecanismo de crescimento de filmes de alumina utilizando Microscopia Eletrônica de Transmissão (TEM). Os autores empregaram métodos de marcação com radio isótopos para a determinação do número de transporte dos íons Al^{3+} e O^2 e inferir sobre a distribuição e movimento destes íons no interior do filme de óxido ao longo da anodização. Um dos trabalhos resultante destas investigações, publicado por O'Sullivan e Wood, é um dos artigos mais citados sobre anodização de alumínio para obter alumina porosa (O'Sullivan 1970).

Vários grupos de pesquisa estudaram paralelamente o mecanismo de formação da estrutura porosa da alumina anódica (Parkhutik and Shershulsky 1992), onde, de uma maneira mais abrangente, pode-se dizer que a instabilidade na interface do óxido/ metal pode ser o responsável pela formação do óxido barreira. Outros autores se basearam em modelos teóricos comparativos a outros óxidos porosos, como silício poroso que também podem

ser obtidos por meio de tratamentos anódicos utilizando alumina como *template*.(Fratila- Apachitel 2004).

Masuda e Fukuda firmaram um marco na formação da alumina por sua inovadora técnica de formação de filmes altamente ordenados e com multidomínios e parâmetros específicos como diâmetros de poro muito pequenos, com a realização da anodização em duas etapas(Masuda and Fukuda 1995). Este trabalho norteou muitos grupos de pesquisa, onde a alumina ganhou lugar de destaque na ciência, aumentando os estudos que a utilizam como "template" para fabricação de outros materiais.

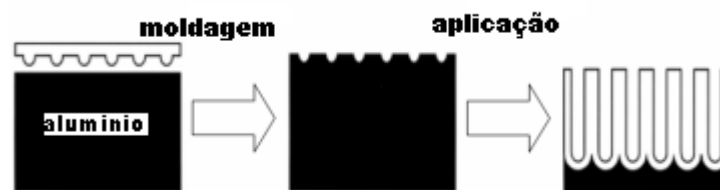
Figura 1: (A) Imagem de microscopia eletrônica de varredura de efeito de campo (MEV-FEG) realizada em um filme de alumina anódica porosa com barra de escala de um micrometro e (B) esquema gráfico idealizado de AAP.



Os filmes de AAP com geometria de poros distinta podem ser obtidos com o auxílio da técnica de nanoidentação, que permite a formação de poros quadrados ou triangulares dependendo do formato do nanoidentador. Neste caso os autores utilizaram a técnica de nucleação fazendo uso de um nanoidentador marcando previamente o substrato de alumínio antes de iniciar o processo de anodização de forma a diversificar os formatos de poros (Figura 2)(Masuda, Yamada et al. 1997). De acordo com Choi (Choi, Nielsch et al. 2003) o formato do poro no filme não é determinada pela impressão feita na superfície do substrato utilizado. Com as técnicas utilizadas de marcação se obtém grande regularidade, no entanto poucos estudos mostram diferentes tipos de arquitetura da AAP, pois em sua grande maioria os trabalhos focam no

controle da geometria e regularidade porosa como mostram os trabalhos de Sulka (Sulka, Stroobants et al. 2002; Grzegorz 2008). Contudo, a técnica de obtenção de nanoestruturas de AAP utilizando a nanoidentação é bastante cara e necessita um aparato experimental sofisticado, sem contar o tempo despendido para marcar os substratos(Grzegorz 2008).

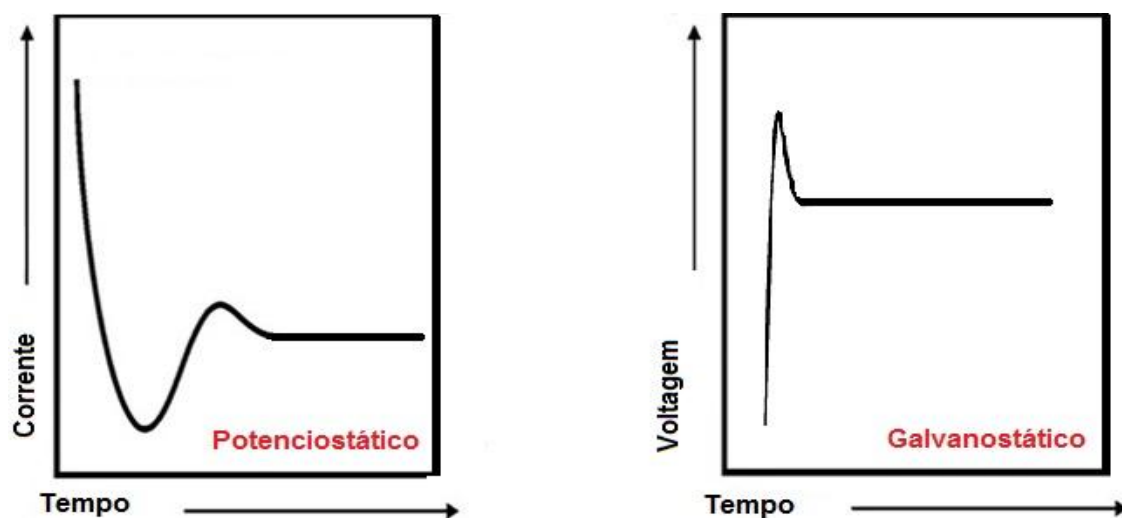
Figura 2: Desenho esquemático de formação de AAP pelo método de nanoidentação.



Fonte:Retirado da referência (Masuda 2005).

A AAP pode ser obtida por dois regimes de crescimento, potencioestática e galvanostática. Na Figura 3 as curvas de anodização exemplificam as diferenças observadas entre as anodizações no modo galvanostático e potencioestático. Pelo método galvanostático, o crescimento do óxido é formado pela aplicação de uma densidade de corrente constante onde a curva de potencial versus tempo é tida como resposta. É possível monitorar a formação do óxido observando os processos que ocorrem no decorrer de sua síntese, onde a velocidade deste processo se mantém constante e o sistema fica livre para alcançar o estado estacionário, que se caracteriza pelo patamar na curva de potencial versus tempo. Já no modo potencioestático, aplica-se uma voltagem constante e registra-se a corrente versus tempo de anodização. O início do processo da formação de óxido é indicado por um aumento na corrente elétrica relacionada à oxidação do metal, porém na medida em que a espessura do óxido aumenta, a corrente diminui até atingir um valor estacionário. Nesse regime de anodização, a energia do sistema se mantém constante o que implica que os processos de formação de óxido tendem a se manter limitados pelo potencial aplicado variando-se a velocidade dos processos que estão ocorrendo.

Figura 3: Exemplo de curvas de anodização realizadas pelos métodos potencioestático e galvanostático.



Nos últimos anos o interesse da comunidade científica vem aumentando para este tipo de material pelo fato de sua grande versatilidade de aplicações decorrente de suas características químicas, físicas e estruturais. A utilidade da AAP é imensa, sobretudo como "templates". Por exemplo, Kobayashi (Kobayashi) iniciou estudo sobre um possível tipo de código de barras em nano escala, utilizando alumina porosa como substrato. Já Santos (Santos, Balderrama et al. 2012) *et al.*, verificaram que a modificação na geometria dos poros de AAP visando a utilização como sensor óptico influencia na resposta óptica de luminescência da mesma, gerando assim oscilações únicas no espectro de PL, tornando-a assim um código de barras exclusivo e de grande utilidade na área biomédica. Outros autores abordaram o potencial de utilização de AAP por apresentar características de luminescência no segmento de sensores ópticos (Trivinho-Strixino, Guerreiro et al. 2010). No entanto, o campo de aplicação da alumina anódica porosa não se limita apenas às aplicações como "template" e com propriedades ópticas interessantes. Um exemplo das possibilidades de aplicação da alumina anódica é a sua utilização em implantes, conforme descrito por Karlsson, no qual relata um novo método de preparar um material compósito para ser utilizado como implante ósseo e com boa biocompatibilidade. Esse material consiste na AAP formada sobre titânio a partir da oxidação do alumínio previamente evaporado na base de

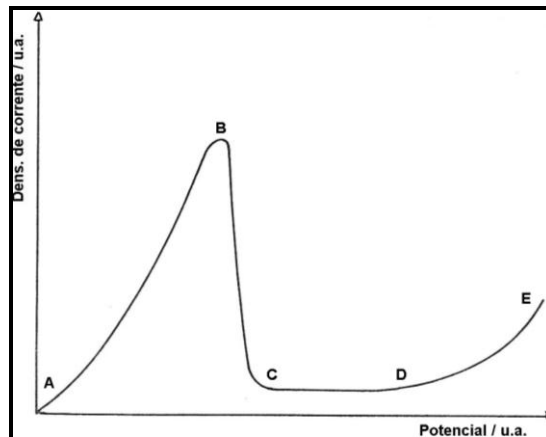
titânio. Estudos *in vitro* identificaram que a AAP tem elevada aderência ao substrato de titânio e que suporta as células de osteoblastos e permite sua proliferação. Nesta mesma linha de aplicações da alumina também podemos observar a sua utilização como cristal fotônico, como citado por Marsal (Marsal, Vojkuvka et al. 2009), no qual a alumina anódica porosa pode ser usada para criar cristais fotônicos bidimensionais quando formada em condições em que a razão área/ comprimento seja grande o suficiente (Masuda, Ohya et al. 2000).

2.2 Metais Válvula.

O Alumínio assim como os metais Tântalo, Nióbio, Titânio, Zircônio e Háfnio são conhecidos como metais válvula. A denominação "metal válvula" é empregada há muito tempo e acabou gerando confusão na nomenclatura em distinção aos diodos conhecidos como "válvulas termiônicas". Essa nomenclatura vem do fato destes metais possuírem uma característica comum de permitir a passagem de corrente em apenas um sentido de polarização (catódica), em analogia a uma válvula hidráulica, onde há escoamento de fluido em apenas um sentido.

Nesse metais, quando polarizados anodicamente a corrente cai até se tornar estacionária, enquanto que quando sofre polarização catódica a corrente flui com certa facilidade, isto em solução eletrolítica específica. É possível identificar na Figura 4, quatro regiões distintas observadas na polarização anódica em metais (Vetter 1967).

Figura 4: Curva típica do comportamento da densidade de corrente com o potencial, apresentando as regiões ativa, passiva e transpassiva que podem estar presentes durante a polarização de metais.



As regiões identificadas na curva apresentada são as seguintes.

- Região AB é chamada de ativa onde ocorre a dissolução do material.
- Região BC é onde ocorre a queda de corrente de corrosão.
- Região CD onde ocorre o espessamento do filme chamado de região passiva.
- Região DE chamada de transpassiva.

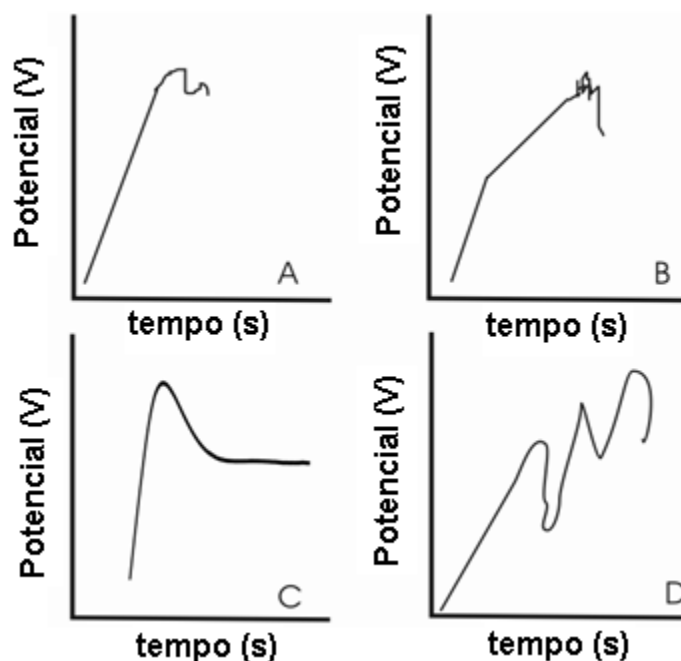
A transição ativa/passiva não é notada no decorrer da polarização dos metais válvulas. Possivelmente, devido ao filme de óxido já existente, o potencial de circuito aberto do sistema encontra-se acima daquele correspondente à região passiva.

Alguns metais só permitem o espessamento de alguns nanômetros como o caso de Ni e Fe, que têm como características comuns serem bons condutores eletrônicos. Porém, alguns metais permitem um maior espessamento desse óxido, chamados de válvula (Pringle 1980) através da polarização anódica destes metais, levando à formação de filmes de óxido espessos, sendo que a espessura final do filme pode chegar a alguns micrômetros dependendo do metal e das condições de anodização. O crescimento do óxido pode ser interrompido pelo fenômeno de ruptura eletrolítica. Este fenômeno não deve ser confundido com ruptura filamentar que ocorre quando o óxido é parte integrante de um dispositivo eletrônico, exemplo:

um capacitor. No caso dos filmes de óxido o termo mais correto é ruptura dielétrica ou eletrolítica e pode acontecer durante o crescimento do óxido segundo Parkhutik et al., (Parkhutik, Albella et al. 1992).

Este fenômeno foi pouco estudado no meio acadêmico apesar de suas implicações nas propriedades dos filmes de óxidos. A primeira tentativa de desenvolver alguma teoria para explicá-la foi criada por Ikonopisov, (Ikonopisov 1977) e posteriormente, por Albella et al. 1987 (Albella, Montero et al. 1987). Em um amplo trabalho de revisão sobre a ruptura eletrolítica em filmes de óxidos anódicos, Parkhutik et al. 1992 (Parkhutik, Albella et al. 1992) abordam tais modelos e teorias, e mais, mostram como a ruptura está associada à cinética de crescimento do óxido. A partir da análise das curvas de potencial em função do tempo (em regimes galvanostáticos) é possível observar a presença dos processos de ruptura eletrolítica. A Figura 5 apresenta quatro curvas típicas da variação de potencial em função do tempo no caso de anodizações realizadas no modo galvanostático.

Figura 5 :Curvas características de potencial em função do tempo para diferentes processos de anodização galvanostática.



A análise dessas curvas de anodização revela que a **curva A** mostra o aumento linear do potencial até um valor máximo onde ocorre a ruptura eletrolítica quando a anodização é realizada em eletrólito que não dissolvia facilmente o óxido formado. Na **curva B**, pode-se considerar um caso particular da cinética apresentada na **curva A**, com uma mudança na velocidade de crescimento do filme (região linear da curva) até atingir o potencial de ruptura. Na **curva C** demonstra-se o aumento de potencial até chegar a um valor estacionário. Neste caso, a ruptura eletrolítica não ocorre, o eletrólito dissolve parte do óxido formado, sendo este muitas vezes poroso. O processo segue registrando um potencial estacionário que é gerado em função de dois processos eletroquímicos ocorrendo em regime estacionário: dissolução ativa do e crescimento anódico do óxido. Esse é o caso normalmente observado em na anodização do alumínio com a formação de nanoporos, ou seja, não há a ruptura eletrolítica.

Podem ser observados também sistemas oscilatórios durante a anodização de metais válvula como é o caso da **curva D** onde se verifica a oscilação do potencial após atingir o potencial de ruptura normalmente observado em sistemas de anodização com Si em eletrólitos ácidos ou outros metais válvula em condições de anodização específicas. Acredita-se que estes processos oscilatórios estejam relacionados com a taxa de crescimento e dissolução do óxido simultaneamente além dos processos de passivação e destruição local do óxido (Parkhutik and Shershulsky 1992). É interessante ressaltar que vários metais só atuam como um metal válvula em um eletrólito específico. Por isso, é difícil formar uma definição precisa, visto que o metal e o eletrólito devem ser considerados. Um outro fato interessante é que a polarização catódica de um eletrodo de metal válvula não reduz o filme de óxido superficial já existente e, portanto, o seu produto majoritário é a evolução de hidrogênio. O desenvolvimento de um filme poroso pode também ocorrer em um eletrólito que contém espécies agressivas (fluoretos ou cloretos) ou pelo aumento da solubilidade devido ao aumento do pH ou da temperatura. Mesmo em condições de polarização anódica pode-se observar passagem de corrente eletrônica através do filme de óxido.

A maneira como cada variável envolvida experimental influencia na anodização é motivo de controvérsias na literatura, e uma consequência disso

se mostram em diferentes modelos propostos para se explicar o fenômeno. Um desses modelos é o proposto por Ikonopisov (Ikonopisov 1977), no qual na formação do filme na interface óxido/metálico, propõem-se a ocorrência de injeção de elétrons na banda de condução do óxido aonde determinados elétrons são acelerados pelo alto campo elétrico associado deslocando outros elétrons e ocasionando colisões sucessivas entre si. Esse modelo é conhecido como teoria da “avalanche de elétrons”.

2.2.1 Mecanismos de crescimento e de dissolução de filmes anódicos de óxidos de metais válvulas.

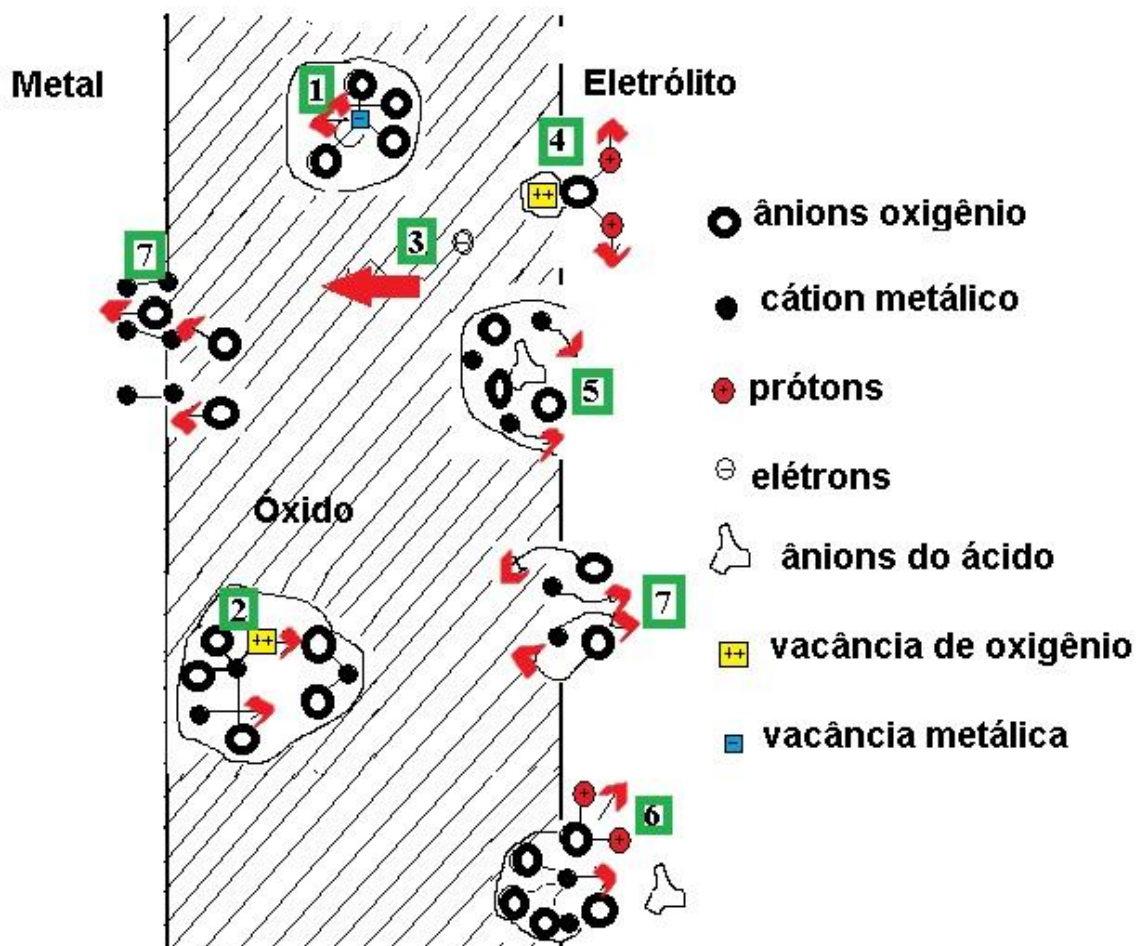
Os processos envolvidos no crescimento e dissolução de filmes anódicos de metais válvulas foram revisados por Parkhutik e estão esquematizados na Figura abaixo. Fundamentalmente, tem-se em mente que todos os processos envolvidos ocorrem nas interfaces metal/óxido, óxido/eletrólito e no volume do filme de óxido. O mais importante processo no volume do óxido é a migração de defeitos iônicos influenciados pelo alto campo elétrico que é aplicado para o crescimento do óxido.

As espécies iônicas móveis podem ser carregadas negativamente (vacâncias catiônicas e oxigênio intersticial) e se movem através do volume do óxido, em direção à interface metal/óxido, interagindo com cátions metálicos e formando novas quantidades de óxidos (processo 1). Ao contrário, o movimento das espécies carregadas positivamente (cátions intersticiais e vacâncias de oxigênio) contribui para o crescimento do óxido na interface filme/eletrólito (processo 2).

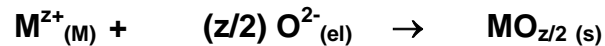
Na interface óxido/eletrólito, os principais processos são: a geração de ânions de oxigênio, provavelmente decorrente da decomposição da água (processo 4), os quais são incorporados no óxido; a adsorção de impurezas do eletrólito (processo 5) e a dissolução do óxido (processo 6). Segundo Uchida e Toshima citado por Parkhutik (Parkhutik, Albella et al. 1992) et al., os ânions de oxigênio gerados na interface óxido/eletrólito são consumidos na formação do óxido, enquanto que no decorrer do processo de ruptura do filme, ocorre a evolução do oxigênio. As reações que descrevem tais processos podem ser

simplificadas por: Na Figura 6 seguido pelas reações que a seguem e esta apresentado na ilustração dos processos elementares que ocorrem em uma sistema metal/óxido/eletrólito durante a anodização.

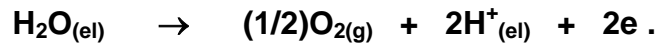
Figura 6: Processos elementares que ocorrem em um sistema metal/óxido/eletrólito durante a anodização. 1, migração de espécies iônicas carregadas negativamente em direção à interface interna; 2, migração de espécies iônicas carregadas positivamente em direção à interface interna; 2, migração de espécies iônicas carregadas positivamente em direção à interface externa; 3, migração de elétrons injetados no óxido através da interface óxido/eletrólito; 4, geração de ânions de oxigênio na interface óxido/eletrólito pelo processo de decomposição da água; 5, intercalação de impurezas aniônicas do eletrólito; 6, dissolução do óxido e 7, novo crescimento de óxido na interface externa.



Fonte:Retirada da referência(Sul 2001)



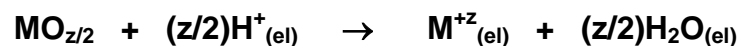
OU,



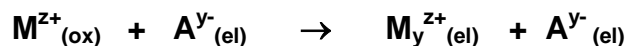
A dissolução do óxido ocorre de duas maneiras:

- Pela dissolução de natureza eletroquímica;
- Pela dissolução química.

A dissolução eletroquímica é aquela originada pela a ação do campo elétrico aplicado, envolvendo ao menos dois estágios: a decomposição do óxido por um mecanismo de transferência de prótons, representado por:



e a formação de um sal solúvel pela combinação dos íons metálicos com os ânions do eletrólito:



onde M^{z+} e A^{y-} representam o cátion metálico e o ânion do eletrólito, respectivamente.

Já a dissolução de natureza química ocorre devido à ação de ânions, tais como, fluoretos, cloretos e nitratos quando eles estão presentes na solução. Assim sendo, pode ocorrer a dissolução tanto do metal como do óxido, dependendo das condições experimentais. Com relação à adsorção de impurezas na superfície do filme pode-se sublinhar: os ânions do ácido, grupos hidróxidos em eletrólitos alcalinos e os sais formados pela interação de ânions do eletrólito com os cátions metálicos. Estes ânions são primeiramente adsorvidos na superfície do óxido e, e incorporados no seu volume contribuindo para o aumento de sua espessura. Dessa forma, fica claro que estas impurezas exercem um papel importante na determinação das propriedades dos óxidos formados(Albella, Montero et al. 1984).

2.3 Aplicações de alumina anódica

Várias aplicações de AAP podem ser observadas na literatura. Aqui será feita uma breve revisão sobre algumas de suas aplicações. As membranas de alumina porosa estão sendo testadas também em baterias de segunda geração de Li, onde elas servem como membranas de separação entre os eletrodos. Embora os separadores destas baterias não tenham recebido um estudo mais aprofundado, sabe-se que eles também afetam o desempenho das mesmas. Comercialmente, os separadores para as baterias de Li são membranas poliméricas, como o polipropileno. A maior deficiência desses separadores se deve a sua baixa resistência mecânica e estabilidade térmica insuficiente, de modo que eles podem ser destruídos pelos dendritos de Li formados no funcionamento, ou decompostos pelo calor gerado devido às reações exotérmicas que podem ocorrer entre os componentes da célula. As membranas de alumina oferecem uma maior estabilidade termo-mecânica, e mostraram também suprimir a formação de dendritos que diminuem a eficácia da bateria (Mozalev, Magaino et al. 2001).

A AAP vem sendo investigada quanto a uma aplicação inovadora relacionada à liberação controlada de fármacos. O número de pessoas que apresentam obstrução em vasos sanguíneos é considerável, e em vários casos é necessário recorrer à implantação de dispositivos chamados "stent" através de um procedimento cirúrgico. Contudo, muitos pacientes exibem um quadro de rejeição a estes implantes. Uma alternativa para diminuir os problemas de biocompatibilidade e reduzir os índices de rejeição, novos materiais constituintes dos "stents" passaram a ser investigados. Estes novos dispositivos apresentam as propriedades de carregar um fármaco na sua estrutura superficial que pode ser liberado no local onde será implantado para diminuir os efeitos da rejeição. O medicamento pode estar quimicamente ligado à superfície do "stent", ou estar preso a um filme polimérico que vai liberar de maneira controlada o fármaco. Entretanto, reações inflamatórias causadas pelo próprio polímero impõem uma série de obstáculos ao procedimento. Neste estudo, os autores propõem um novo sistema para a liberação do medicamento

através do recobrimento do dispositivo com o óxido de alumínio anódico poroso. Conforme os resultados obtidos pelos autores, o controle no diâmetro e tamanho dos poros é quem determina a velocidade com que o medicamento é liberado(Kang 2006).

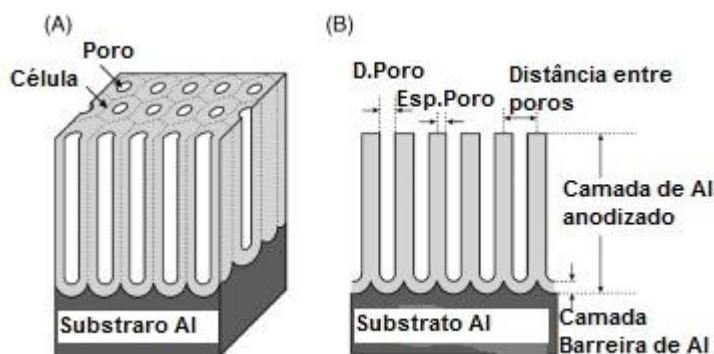
Trivinho et AL. (Trivinho-Strixino, Guerreiro et al. 2010) realizaram um estudo sobre as propriedades ópticas da alumina, observando que a mesma apresentou efeito de guia de onda , sendo então possível sua aplicação como sensor óptico. Neste trabalho foram realizados testes analíticos em pesticidas de uso comercial.

Inúmeros trabalhos continuam a ser publicados, não apenas pelo enfoque quanto às distintas aplicações possíveis para o filme de alumina anódica, mas ainda continuam os esforços para se elucidar os aspectos mais fundamentais envolvidos neste processo de crescimento e dissolução dos poros de AAP por são inúmeras as aplicações e possibilidades.

2.4 Cinética de Crescimento de Alumina Anódica Porosa.

A alumina auto organizada formada na anodização do substrato de alumínio pode ser representada por um arranjo de células hexagonais compactas, onde existem poros no centro destas células. O alto grau de ordenamento destas nanoestruturas formadas e a sua morfologia têm como característica o diâmetro de poro, espessura de camada barreira e a distância entre poros, conforme ilustrado na Figura 7. O diâmetro de poro pode variar bastante de acordo com os parâmetros experimentais aplicados, onde este diâmetro pode variar de poucos nanômetros á centenas, sendo esta característica uma das mais desejadas na alumina porosa, juntamente com a densidade elevada de poros (Figura 7).

Figura 7: Estrutura idealizada de alumina com corte transversal, (A) células hexagonais e poro e (B), diâmetro de poro, espessura de poro, distância entre poros.



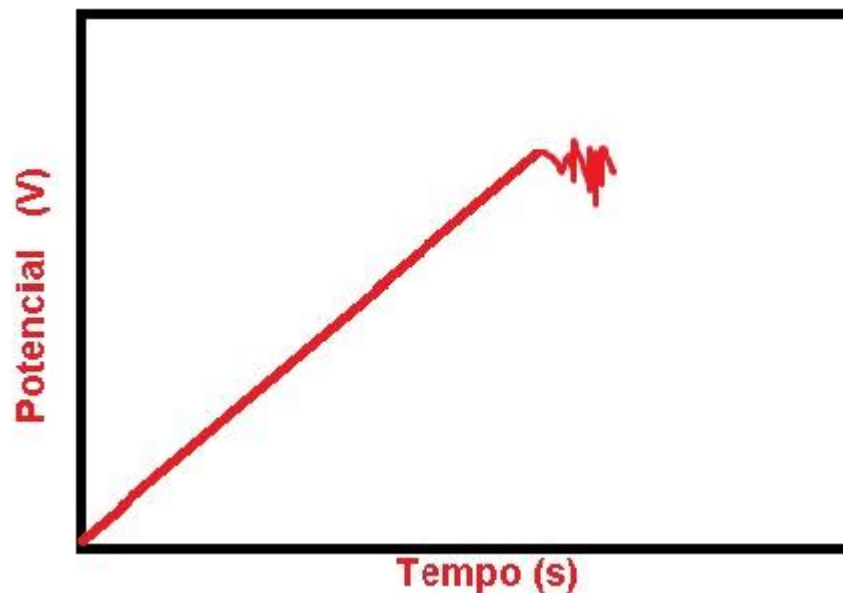
A superfície do alumínio está sempre coberta por um filme de óxido por causa da elevada afinidade do metal com o oxigênio do ar. Devido às características passivantes destes filmes, tradicionalmente, eles são utilizados como camadas protetoras resistentes à corrosão. Esse filme é chamado de camada de óxido barreira. Idealmente os filmes barreiras de qualquer metal são filmes finos de óxido, sendo relativamente compactos e uniformes, tendo como característica apresentar boa condução iônica e eletrônica em altos campos elétricos. Abaixo de um determinado valor de campo elétrico a condução iônica é desprezível, e a condução eletrônica se torna o modo de transporte de carga predominante (Diggle, Downie et al. 1969)(Diggle, Downie et al. 1969) .A intensidade desta corrente eletrônica é governada pela condutividade eletrônica do filme de óxido. Os filmes de óxido de alumínio

apresentam baixa condutividade eletrônica e alta condutividade iônica, portanto, sob altos campos elétricos, a condução iônica ficará como modo de transporte de carga predominante.

No decorrer da anodização do Al, e levando-se em consideração as condições experimentais, nem todo íon metálico Al^{3+} que se formou na interface metal/óxido está na forma de óxido. Parte dos íons formados irão para a solução diretamente ou por dissolução do óxido formado. A razão entre quantidade de óxido formado e a que deveria ser formada teoricamente com a corrente consumida nos dá a eficiência da corrente no crescimento do óxido. Filmes do tipo barreira se formam em condições de alta eficiência de corrente, pois praticamente toda a corrente é consumida na forma de produzir óxido. Por outro lado, em condição de baixa eficiência formam-se também filmes do tipo poroso, pois nesse caso há a corrente de dissolução ativa do óxido que dão origem aos poros. O mecanismo de formação do filme barreira e as propriedades características são importantes para o entendimento da formação da AAP.

No modo de anodização galvanostático à medida que o filme se torna mais espesso, o potencial deve também aumentar para conseguir assim manter o campo elétrico constante. Isto é caracterizado por um aumento linear do potencial do eletrodo em função do tempo, conforme esquematizado na Figura 8.

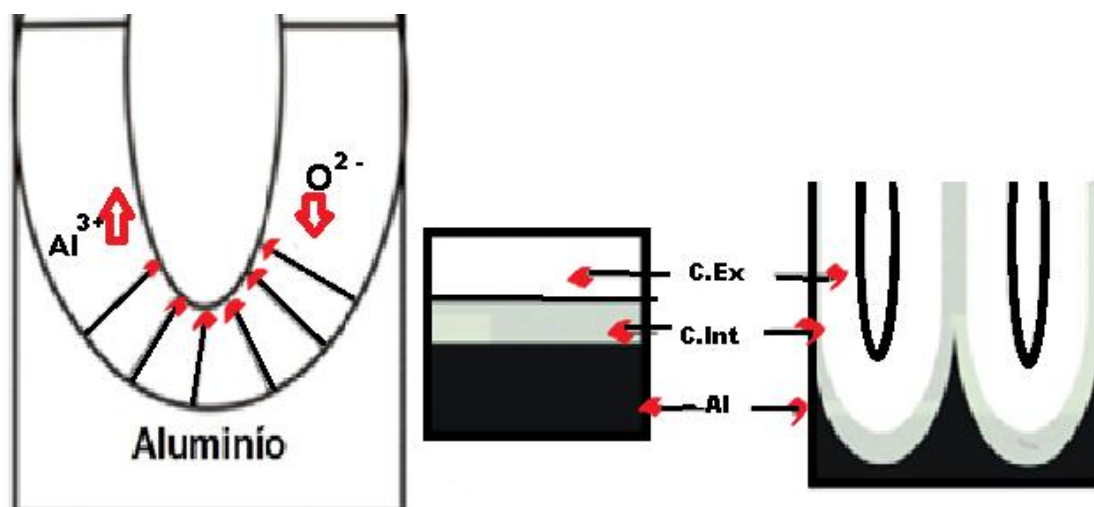
Figura 8: : Diagrama de potencial por tempo em anodização galvanostática de Al em solução neutra ilustrando o crescimento linear do potencial a medida que o óxido se torna mais espesso.



No crescimento anódico onde existe presença de campo elétrico externo, os processos eletroquímicos envolvidos são decorrentes da migração de ânions na direção ao eletrodo de alumínio e de cátions na direção oposta. Assim que foi formada a camada de óxido, tais reações acontecem em regiões distintas do sistema separadas entre “alumínio/óxido” e “óxido/eletrólito”. Em determinadas regiões do filme de AAP iniciam-se processos de dissolução, chamados de caminhos de penetração, onde há o início da formação dos poros. Esse crescimento de poro caminha da interface eletrólito/óxido em direção à interface óxido/metal, e simultaneamente a camada de óxido continua se formando nesta última interface, aumentando assim de espessura, porém até um valor limite que permanece constante após um determinado período. O interior destes poros formados apresenta uma maior atividade de processos eletroquímicos, onde a resistividade e a espessura do óxido são menores, por isso as reações de dissolução se intensificam nesses locais.

Na Figura 9 estão demonstradas as linhas de campo formadas com a aplicação de campo elétrico externo que se dirigem ao centro do poro, indicado pelas setas, favorecendo assim a oxidação ativa nesta região.

Figura 9: Esquema gráfico representando a base do poro com maior atividade, e as camadas envolvidas interna do poro (interface alumínio/óxido barreira), camada externa (camada de óxido barreira)



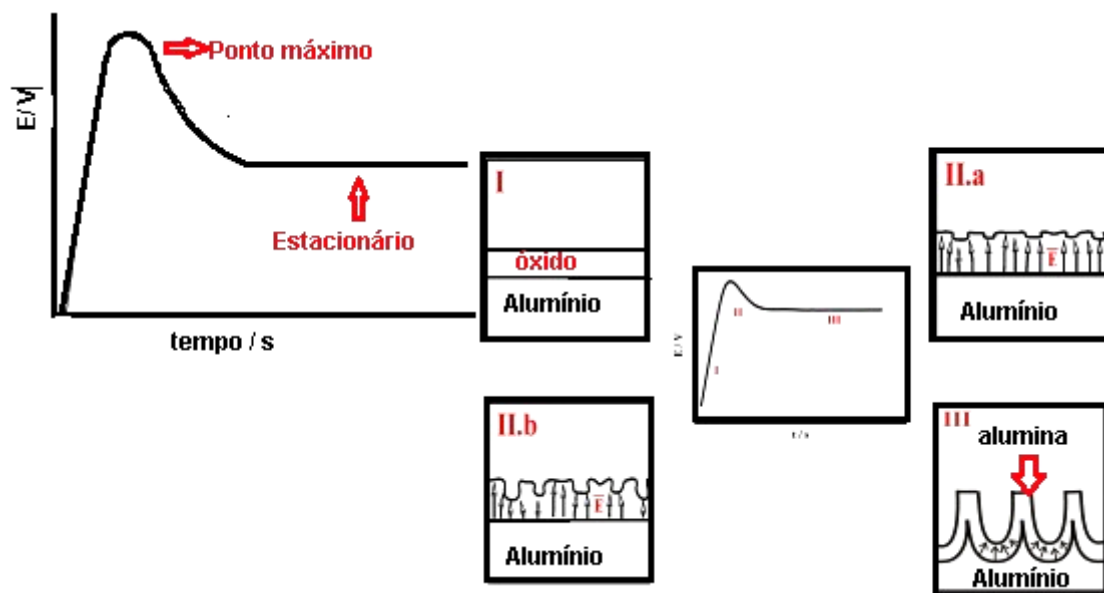
A formação do filme de alumina anódica porosa, AAP, pode ser fortemente influenciada pelas condições envolvidas na anodização anódica como temperatura, regime de anodização (potenciostático ou galvanostático) e concentração do eletrólito. Estes filmes porosos de alumina podem ser formados com estrutura e morfologia semelhantes independente do regime de anodização utilizado, galvanostático ou potenciostático.

Observando a curva de crescimento do filme de óxido poroso, pode-se verificar uma região linear que segue até a região de transição onde o potencial atinge um máximo e posteriormente se estabiliza em uma região estacionária, conforme consta na Figura 10, onde pode se verificar as principais características observadas durante a anodização. Na anodização galvanostática podemos observar três regiões típicas onde estão os principais estágios envolvidos no crescimento do filme de óxido de alumínio poroso,

conforme citado por diversos autores (Patermarakis, Lenas et al. 1991) sendo eles: formação e crescimento do filme de óxido do tipo barreira (região I), início da formação de caminhos de penetração (região IIa) e desenvolvimento destes caminhos (região IIb) e crescimento do poro (região III).

Na curva de anodização no modo galvanostático observa-se inicialmente o aumento do potencial onde é verificada a taxa de formação de óxido barreira de acordo com a inclinação da curva, seguida do potencial máximo da anodização, onde se inicia a formação dos poros do óxido e que depende das condições utilizadas. Em seguida, o potencial estacionário é atingido onde ocorre a dissolução ativa do óxido poroso formado simultaneamente à formação contínua do óxido na interface metal/óxido, ou seja, onde o sistema atinge equilíbrio dinâmico e as taxas de dissolução ativa e formação do óxido se tornam constantes.

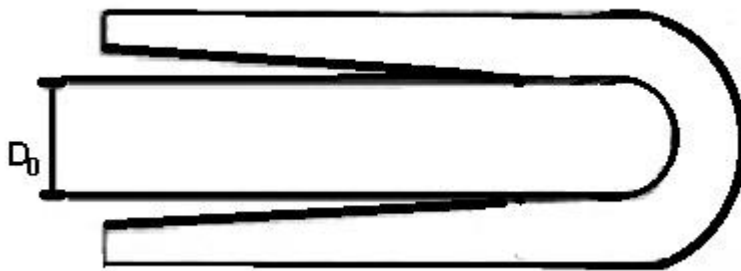
Figura 10: Esquema dos estágios envolvidos no processo de formação do filme de AAP, na curva de potencial em função do tempo, estão indicadas as principais regiões envolvidas.



Fonte: Figura Baseada em Parkhutik, (Parkhutik, Albella et al. 1992).

Dentre as várias propostas descritas a respeito do mecanismo de formação dos nanoporos de alumina podemos encontrar a proposta de Patermarakis (Patermarakis and Papandreadis 1993) que foi baseada partindo-se de resultados experimentais de crescimento pelo modo galvanostático da AAP em eletrólito de ácido sulfúrico. Sua proposta consiste na descrição da variação da espessura do filme e a sua massa em diferentes condições de anodização, alterando a densidade de corrente e temperatura e associando-a com características estruturais de filmes porosos. O formato geométrico da célula porosa, segundo o modelo proposto por Patermarakis (Patermarakis, Lenas et al. 1991; Patermarakis and Papandreadis 1993), é apresentado na Figura 11.

Figura 11: Representação esquemática de uma célula hexagonal da alumina anódica porosa proposta por Patermarakis (Patermarakis and Papandreadis 1993), onde D_0 representa o diâmetro de poro.



Em seu modelo, Patermarakis afirma que a dissolução da parede do poro provoca o alargamento do mesmo em direção à superfície externa, de modo que o diâmetro superior é maior que o diâmetro interno, levando a um poro com formato côncavo desconsiderando sua base hemisférica. Um ponto importante é que, segundo este modelo, esta é a geometria esperada para a condição de anodização em solução não agitada. Isto significa que a concentração do eletrólito na base do poro difere da concentração no seio da solução, havendo assim um gradiente de concentração que ativa a difusão de íons para o exterior dos poros em direção à solução. Entretanto, segundo o autor, a concentração dos íons no interior do poro não tem variação relevante.

Resumidamente, este estudo identifica a variação da espessura do filme e sua massa em diversas condições de anodização, variando densidade de

corrente e temperatura e correlacionando com características estruturais dos filmes porosos (Patermarakis and Papandreadis 1993). Os principais resultados, nos quais o modelo se baseia, são os seguintes:

- a espessura total do filme de óxido tem um aumento linear em função do tempo de anodização;
- após este período esta espessura se torna constante e atinge um valor de máximo.
- este valor máximo depende da temperatura e da densidade de corrente aplicada.

2.5 Fatores que influenciam na formação de AAP.

2.5.1 Eletropolimento.

Alguns autores em estudos feitos visando melhorar a homogeneidade das estruturas dos filmes de AAP identificaram que é possível aumentar a regularidade do óxido formado incorporando tipos de pré-tratamentos nos substratos de Al. Um destes pré-tratamentos utilizados seria o polimento do substrato que pode ser mecânico ou químico (Vrublevsky, Jagminas et al. 2008).

O pré-tratamento que é feito de forma manual chamado de polimento mecânico, é realizado de forma rústica, utilizando-se de lixas d'água de diversas gramaturas. Este tratamento é eficaz na retirada das imperfeições mais aparentes e grossas do substrato que são geradas no corte e no processo de laminação do mesmo. Como desvantagens, este tratamento gera riscos e deixa certa rugosidade na superfície influenciando desse modo o crescimento dos poros no filme de óxido (Landolt 1987).

O eletropolimento é um tipo de polimento químico no qual consiste na retirada de uma camada superficial do metal através da oxidação eletroquímica do metal, reduzindo assim sua rugosidade e retirando riscos mais superficiais, tendo como característica uma superfície lisa e quase especular na peça. Este pré tratamento pode gerar peças com padrões de poros mais reprodutíveis quando associados com o polimento mecânico prévio, podendo contribuir para

uma melhor regularidade de crescimento de poros no óxido (Tousek 1977). Para garantir uma melhora na resposta óptica nos filmes de AAP, o pré-tratamento eletroquímico se torna indispensável para obtenção de melhores resultados na formação do filme de AAP (Beck and Petrikowski 2008), pois na anodização pode-se esperar filmes com maiores regiões homogêneas com nanoporos mais regulares, diminuindo regiões com poros sobrepostos ou ramificados.

2.5.2 Temperatura

A temperatura do eletrólito é uma variável que influencia no processo de formação dos nanoporos de alumina durante a anodização. As anodizações administradas em baixas temperaturas levam à formação de filmes porosos mais espessos que àqueles formados a altas temperaturas (Diggle, Downie et al. 1969)(Diggle, Downie et al. 1969). Em temperaturas muito elevadas pode-se atingir a condição de eletropolimento, na qual a dissolução do óxido é tão rápida quanto à sua formação, prejudicando a formação dos poros auto-organizados.

Um estudo feito sobre influência da temperatura no crescimento do filme de AAP em ácido fosfórico e com densidades de corrente entre 4 e $8\mu\text{A}/\text{cm}^2$, identificou que em baixas temperaturas a região de transição do potencial máximo para a de potencial estacionário apresentou relevante oscilação de corrente, o que caracteriza um crescimento acelerado do óxido e também está associado a processos de corrosão localizada no substrato de alumínio (Oliveira 2006).

Verificou-se também que o potencial máximo das curvas diminui consideravelmente com o aumento de temperatura no eletrólito, pois com este aumento o processo de dissolução do óxido é acelerado tendo como consequência filmes menos espessos (Parkhutik 1986). Qualquer variação de temperatura pode influenciar expressivamente os parâmetros de ruptura do óxido de acordo a mudanças na taxa de dissolução do material, levando-se em conta o tipo de eletrólito utilizado, no caso de filmes que podem sofrer a ruptura eletrolítica (Diggle, Downie et al. 1969).

2.5.3 Densidade de Corrente

A densidade de corrente é um dos fatores que influenciam a formação dos filmes anódicos em metais válvula (El-Mahdy and Mahmoud 1998). A taxa de variação de potencial (dE) em função do tempo (dt), dE/dt , no início da anodização, é influenciada pela variação da densidade de corrente aplicada em experimentos de anodização galvanostática. Assim, a mobilidade iônica na interface do eletrodo, a formação de estresse no interior do filme e na estrutura do óxido são exemplos de parâmetros que podem sofrer com a alteração da densidade de corrente aplicada.

A densidade de corrente está diretamente relacionada com modificações nos mecanismos de crescimento e, conseqüentemente, na obtenção de filmes de óxidos com propriedades inteiramente diferentes (Parkhutik 1986) (Parkhutik 1986) (Parkhutik 1986). Os principais parâmetros que são influenciados pela densidade de corrente são a taxa de crescimento de filme (dE/dt) (Yahalom and Zahavi 1970), a oscilação de potencial estacionário (Ikonopisov, Girginov et al. 1979), o surgimento de tensões no interior do filme de óxido (Archibald and Leach 1977), o campo elétrico aplicado e a espessura do filme formado (Di Quarto, Piazza et al. 1984).

Segundo Thompson (Thompson 1997), a velocidade da elevação do potencial no decorrer da anodização galvanostática a 5 mAcm^{-2} é de $2,3 \text{ Vs}^{-1}$ ou $0,46 \text{ mF/cm}^2$ quando a eficiência de corrente é máxima. A eficiência da corrente cai com o aumento da temperatura, uma vez que o processo de dissolução do óxido é acelerado, diminuindo assim a quantidade de íons Al^{3+} que contribuem para a formação do óxido. Outro fator que pode causar um desvio de linearidade da curva de potencial no início da anodização (formação do óxido barreira) é a diminuição de tensões no interior do filme, quando ela rompe a resistência do filme de óxido (Di Quarto, Piazza et al. 1986), iniciando os caminhos de penetração para formação de poros e beneficiando a dissolução de camadas mais superficiais do filme, o que dará a origem da formação dos nanoporos.

Assim, de um modo geral, a densidade de corrente em sistemas anódicas em regime galvanostático, influencia na cinética dos processos associados a formação e dissolução do óxido. A viscosidade do eletrólito, a

condutividade iônica, a densidade de defeitos, a geometria e a intensidade das linhas de campo são componentes que sofrerão influência direta da densidade de corrente aplicada.

2.5.4 Efeito do eletrólito

Na literatura há vários trabalhos indicando a dependência do eletrólito no tipo de estrutura de óxido de alumínio formado, juntamente com outros parâmetros já descritos (Abd-Elnaiem, Mebed et al. 2013). Montero et al. (Montero, Albella et al. 1985) mostraram, por meio de estudos sobre a influência da concentração de ácidos fosfórico e oxálico nas características de crescimento de óxido de tântalo, que a taxa de crescimento (dE/dQ), a razão entre a corrente eletrônica primária e a corrente iônica (j_o/j_i), o coeficiente de ionização por impacto (α) e o campo elétrico (\hat{E}), aumentam com o aumento da concentração de ácido fosfórico. Todos esses efeitos são atribuídos à incorporação de fosfatos no filme, sendo que os átomos de fósforo atuam como centros doadores de elétrons para a banda de condução do óxido levando à multiplicação da avalanche eletrônica, nos casos em que a ruptura eletrolítica está presente.

Leach e Pearson, 1984, estudaram o efeito de íons estranhos (íons diferentes do oxigênio) sobre as características elétricas de filmes anódicos de ZrO_2 em soluções eletrolíticas de borato de amônio ($NH_4HB_4O_7$), carbonato e bicarbonato de sódio. O principal objetivo deste trabalho foi a verificação da dependência do campo elétrico com a densidade de corrente aplicada, sendo, o campo determinado através de medidas de capacitância e a eficiência do ganho de massa do óxido correspondente à região linear da elevação do potencial com o tempo em uma curva galvanostática. Dessa forma, foi possível constatar que impurezas provenientes do eletrólito pode alterar a eficiência de formação do óxido. Ainda segundo os autores, em soluções ácidas, a incorporação é significativamente alta independentemente da densidade de corrente aplicada, e o valor do campo elétrico é alto comparado com soluções fortemente básicas. Em eletrólito neutro ou ligeiramente alcalino, o pH da superfície e a incorporação de eletrólito podem ser influenciados pela

densidade de corrente anódica. Em uma densidade de corrente crítica, a superfície anódica pode se tornar ácida e a incorporação pode se tornar maior, sendo que, abaixo deste valor crítico o campo elétrico é menor enquanto que acima o campo elétrico é maior (Leach and Pearson 1984). Os autores sugerem também que as espécies que são incorporadas ao filme de óxido são cátions, tais como, C^{4+} , B^{3+} , S^{6+} da decomposição dos carbonatos, dos boratos e dos sulfatos quando presentes no eletrólito. Estes íons, por serem relativamente menores e para manter a eletroneutralidade, são intercalados na rede do óxido, reduzindo a concentração de vacâncias de oxigênio e dificultando a difusão de íons oxigênio. Então o campo elétrico aumenta no sentido de manter a densidade de corrente constante. Isso afeta a densidade de defeitos gerados no óxido e altera suas propriedades elétricas finais.

Em outro trabalho desenvolvido por Montero, sobre a influência da concentração de ácidos fosfórico e oxálico sobre as características da anodização e ruptura de filmes anódicos Ta_2O_5 , fica evidenciado que o tamanho do íon tem efeito significativo nas propriedades do óxido (Montero, Albella et al. 1985). Por exemplo, os íons fosfatos são menores do que os íons oxalatos, portanto, a probabilidade de incorporação de fosfato é muito maior do que oxalato. Os autores mostraram que a razão entre a corrente eletrônica e iônica, j_0/j_i (baseado no modelo da avalanche eletrônica proposto por eles), o coeficiente de ionização por impacto e o campo elétrico aumentam com o aumento da concentração de ácido fosfórico, enquanto que permanece praticamente constante com a concentração de ácido oxálico. Eles reforçaram, então, a ideia de que o principal fator que leva à ruptura do filme é a incorporação de ânions do eletrólito dentro do óxido e a sua habilidade em liberar elétrons para a banda de condução.

Ainda que filmes anódicos de óxido de alumínio não sofram necessariamente ruptura dielétrica durante a anodização, como no caso da formação dos nanoporos em alumina, a presença do eletrólito, sua natureza e concentração, afetarão as propriedades finais da matriz de óxido formado. Por exemplo, vários estudos indicam que a presença de impurezas de oxalato geram centros de defeitos na matriz do óxido alterando significativamente as propriedades luminescentes do óxido de alumínio formado por anodização. O mesmo alumínio anodizado em outros eletrólitos, como ácido fosfórico ou ácido

oxálico, não apresentam luminescência. Assim, é importante frisar que o óxido formado em determinado eletrólito estará "contaminado" com os seus constituintes ou resíduos de degradação e que a distribuição destas impurezas no interior do óxido é maior nas regiões mais próximas à interface eletrólito/óxido alterando as propriedades de energia de superfície desses materiais.

2.5.4.1 Efeito de pH.

Vários dos efeitos já descritos estão relacionados com o pH da solução eletrolítica e do pH interfacial gerado durante a anodização. Kato et al, citado por Parkhutik et al., analisaram a dependência do potencial de ruptura com o pH da solução de adpato de amônio variando entre 5 e 7,5. Observaram que, o potencial de ruptura decresce linearmente com o acréscimo do pH da solução e depois torna-se independente. Por outro lado, Parkhutik citado por Parkhutik et al. mostrou que o potencial de ruptura aumenta com o pH do eletrólito conforme a equação empírica:

(I)

$$E_R = A - B \exp(-pH)$$

Esta dependência foi interpretada em termos do decréscimo, na corrente de dissolução, com o decréscimo no conteúdo de prótons do eletrólito. Visto que ambos os grupos de pesquisa trabalharam com o mesmo metal, Al (alumínio), o efeito do pH, então, depende do tipo de filme que é formado, o qual, por sua vez, depende do eletrólito no qual foi anodizado.

Leach e Pearson investigaram o efeito do pH nos processos de oxidação do zircônio em eletrólito $\text{NH}_4\text{B}_4\text{O}_7$ (borato de amônio) com a adição de KOH (hidróxido de potássio). Eles observaram um aumento significativo do potencial de ruptura com o aumento do pH. Esse efeito foi atribuído a uma mudança na distribuição do nível de impurezas dentro do filme. Isso pode estar relacionado com a mudança no mecanismo de formação de filme poroso (flúor concentrado

na interface metal/óxido) para a formação de filme do tipo barreira (flúor concentrado na interface óxido/eletrólito). Leach e Pearson (Leach and Pearson 1984) têm proposto que existe uma relação entre certos valores críticos de densidade de corrente anódica e pH. Acima desses valores críticos, o mecanismo de inserção dos íons na matriz do óxido se altera drasticamente.

Em baixos valores de pH da solução, a incorporação iônica no óxido é alta em qualquer valor de densidade de corrente. Por outro lado, quando a anodização é realizada em solução neutra ou ligeiramente alcalina (pH 9-10), a variação da densidade de corrente pode alterar drasticamente as propriedades do eletrólito na interface óxido/solução. Segundo Leach e Pearson (Leach and Pearson 1984), um aumento na densidade de corrente anódica pode provocar mudanças no pH da superfície do óxido, de básico para ácido. Isso estimula a incorporação de ânions no volume do óxido, levando ao favorecimento da ruptura eletrolítica e na alteração das propriedades finais do material formado. Resumidamente, pode-se dizer que: um aumento no pH causa uma transição na cinética de formação do filme passando de uma estrutura porosa, que é acompanhada pela dissolução do óxido, para uma estrutura barreira que, com a ruptura, ocasiona à formação de trincas e cristalização do filme de óxido.

Takahashi (Takahashi, Fujimoto et al. 1988) et al. apresentaram um estudo mais detalhado da influência do pH do eletrólito na preparação de óxido anódico de alumínio. Os experimentos foram realizados em eletrólito fosfato de amônio em concentração de ânions constante (0,1N) e pH variando entre 1,7 e 9,3. Os autores mostraram que o pH influencia significativamente na distribuição de ânions no filme de óxido, na taxa de dissolução e na eficiência da corrente do processo de crescimento do óxido.

Por outro lado, de acordo com Skeldon, quando a anodização do Al (alumínio) é realizada em meio básico, o óxido formado não contém ânions do eletrólito. Portanto, esse óxido resiste a altas tensões sem sofrer ruptura, quando comparado com seu comportamento em meio ácido. Segundo os autores, a ruptura ocorre evidentemente por meio de um mecanismo de concentração de corrente em canais condutores fornecido por regiões de coalescência dos núcleos do óxido (Skeldon, Thompson et al. 1987).

Takahashi, por meio de medidas de capacitância dos filmes anódicos de óxido de alumínio em eletrólito fosfato, constataram a formação de camada

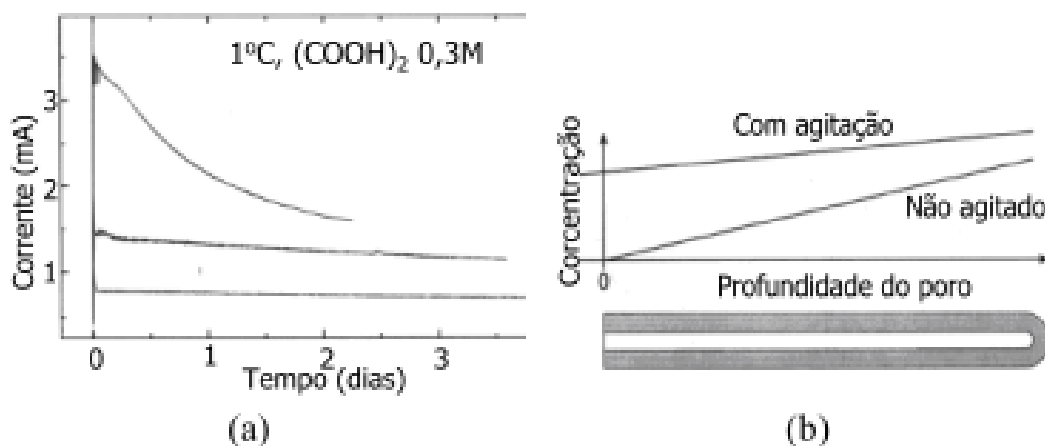
com dupla distribuição de íons. As espessuras das camadas mudam com o pH. Em baixo pH, a camada interna é espessa e a camada externa é fina. Em pH alto, a camada interna é fina e a camada externa é grossa. Em geral, a camada externa é mais espessa do que a camada interna. A incorporação de fosfato é muito maior na camada externa (Takahashi, Fujimoto et al. 1988).

Salih et al. mostraram que o efeito de fluoreto sobre a taxa de crescimento e ruptura do filme anódico do óxido de háfnio crescido sobre Hf depende do pH, isto é, o aumento da acidez da solução aumenta a taxa de dissolução do óxido pela formação de um complexo solúvel $\text{HfF}_4(\text{H}_2\text{O})$ (Salih, Khalek et al. 1991).

2.5.4.2 Agitação do Eletrólito

Em regime potencioestático, durante a anodização a corrente decai mais rapidamente para valores de potenciais mais altos. Segundo Gösele e colaboradores (Jessensky, Muller et al. 1998), este comportamento é justificado pelas rápidas mudanças na composição do eletrólito no fundo dos poros, que sofre aumento da concentração de prótons devido ao seu consumo para formação da alumina, recebendo íons Al^{3+} provenientes de alumina dissolvida, e perdendo ânions de sua composição (por exemplo, oxalatos no ácido oxálico) que são incorporados à alumina em formação.

Figura 12: Em (a), representa redução do valor de corrente no estado estável para diferentes tensões. Em (b), esquema representativo da concentração de íons Al^{3+} no eletrólito com e sem agitação mecânica.



Fonte: Extraída da referência.(Jessensky, Muller et al. 1998)

A Figura 12 (b) esquematiza a relação entre a profundidade dos poros e a concentração de íons Al^{3+} extraídos da alumina e lançados na solução. Conforme pode ser notado do gráfico, a solução tem concentração máxima de íons alumínio no fundo dos poros, e mínima na entrada. Com agitação do líquido, a concentração torna-se nula na entrada do poro, mas continua alta no fundo dos poros. A estabilidade desses íons no interior dos poros também dificulta o fluxo de corrente iônica, causando uma redução no valor da corrente de estado estável presentes nas curvas de transiente (Jessensky, Muller et al. 1998; Patermarakis 1998). Isso altera o perfil das curvas de anodização evidenciado pela alteração do potencial estacionário observado com a agitação do eletrólito. Sem agitação, a região do eletrólito que recebe íons Al^{3+} não é removida da superfície do anodo, e forma-se uma camada líquida, rica em alumínio, sobre a alumina. A alta concentração de alumínio no interior dos poros pode interferir na migração de ânions do eletrólito para formação de mais óxido. Isto implica na redução da corrente para prolongados intervalos de tempo, com interrupção da agitação. Após reativada a agitação, a corrente retorna ao caminho original (Jessensky, Muller et al. 1998). Os resultados de Li e colaboradores, mostram que com a interrupção da agitação ocorre aumento na corrente. Vários fatores estão associados a esse efeito, entre eles, à dificuldade de dissipação do calor gerado por efeito joule na formação do filme anódico (o calor contribui para o aumento dos processos de dissolução e de formação do óxido).

O aumento da corrente devido ao aquecimento ocorre até que seja atingido o estado de equilíbrio térmico, mas após longos intervalos de tempo, o efeito prevaiente é o de redução da corrente pela diminuição da concentração do eletrólito no fundo dos poros. A agitação também é importante, pois evita a adsorção e o aprisionamento de bolhas macroscópicas e microscópicas de hidrogênio sobre a alumina. Estas bolhas, quando em contato com a superfície dos poros ainda em formação, impossibilitam a

distribuição homogênea de corrente e prejudicam qualquer regularidade na estrutura dos poros formados(Jessensky, Muller et al. 1998).

Objetivos

Este projeto está dividido em duas frentes: o estudo relacionado às condições de preparo empregando técnicas eletroquímicas para síntese de alumina nanoporosa e sua caracterização; e o estudo da morfologia destes óxidos nanoestruturados e a possibilidade da aplicação com base no tipo de estrutura formada. A etapa fundamental deste trabalho é fundamentar a influência dos parâmetros experimentais com relação ao raio de poro do filme de AAP para cada condição realizada.

Objetivos Específicos

- Sintetizar as matrizes de Alumina Anódica Porosa (AAP) com alto controle de tamanho e geometria de poros.
- Caracterizar morfologicamente a AAP utilizando técnicas de análise de superfície (MEV-FEG) e processamentos de imagens;
- Mapear os efeitos dos parâmetros experimentais nas respostas eletroquímicas e no raio de poro dos filmes de AAPs.

3. Materiais e Métodos

Apesar do grande desenvolvimento de métodos de síntese nos últimos anos, a compreensão de muitas das propriedades em nanomateriais ainda dependem de avanços na tecnologia atual e da qualidade dos materiais empregados na sua preparação. Por este motivo é importante caracterizar detalhadamente os materiais preparados neste projeto para que se possa controlar e compreender melhor suas propriedades estruturais.

O estudo das propriedades de compósitos do tipo “hóspede/hospedeiro” em função de distintos parâmetros físico e químicos aplicados durante sua preparação fornece a base para o entendimento de propriedades obtidas desses

materiais. Além de serem indispensáveis para a viabilidade técnica da proposta, as técnicas de preparo, a caracterização morfológica e eletroquímica, atuam como protagonistas na busca por caminhos alternativos para a otimização das propriedades adequadas para a criação de AAPs funcionais.

3.1. Planejamento fatorial.

Para estudo da influência das variáveis de preparação dentro do sistema de formação do filme de AAP nas respostas eletroquímicas e morfológicas utilizou-se o planejamento fatorial que é um método quimiométrico que permitiu otimizar os experimentos e quantificar os efeitos das variáveis de preparação sobre o sistema.

O planejamento fatorial é um tipo de planejamento experimental empregado quando se espera analisar o efeito de mais de uma variável (fator) ao mesmo tempo nas respostas experimentais. Normalmente, quando se estuda as variáveis que influenciam a resposta de um determinado sistema se fixa uma determinada variável e varia as outras. Esse método é denominado "método univariado". O problema em se fazer este tipo de procedimento é que se pode encontrar falsos positivos de respostas, ou perder a variável que mais influencia sobre ela. Além disso, neste procedimento não é possível verificar a interação cruzada dos efeitos das variáveis nas respostas estudadas além de se despendem um grande esforço e tempo para se encontrar todos os resultados. Por exemplo, observando-se valores obtidos durante um estudo verifica-se qual destes apresenta melhor resposta e a partir disto este valor é então fixado, iniciando assim um estudo dos valores restantes obtidos (análise univariada). É relevante dizer que este tipo de análise univariada não fornece valores ideais de respostas do sistema, pois quando se opta por este tipo de análise estatística não se atenta a uma possível influência de outras variáveis envolvidas umas sobre as outras, ignorando assim a dependência de uma variável sobre a outra.

O fenômeno que considera que uma variável influencia a outra é utilizado frequentemente e deve ser levado em conta em todo estudo de um sistema com várias variáveis. O planejamento fatorial é o método mais adequado para sanar este tipo de problema e verificar todos os fatores variando-os todos ao mesmo

tempo através da execução de múltiplos experimentos planejados previamente.

Para dar início a um planejamento fatorial necessita-se empregar algumas etapas de trabalho, onde inicialmente especificam-se os níveis onde os fatores (variáveis) irão ser estudados, e posteriormente identificar quais das respostas que serão obtidas serão classificadas como significativas no sistema em estudo.

Um planejamento fatorial requer a execução de experimentos para todas as prováveis combinações dos níveis dos fatores escolhidos. O planejamento em dois níveis é muito utilizado, pois em análises preliminares desempenham bom rendimento para poder observar se determinados fatores influenciam ou não nas respostas de interesse. No caso de um sistema estudado conter um número elevado de fatores ou variáveis, pode-se fazer uma seleção dos fatores mais importantes, empregando um planejamento fatorial incompleto, comumente chamado de fracionário (Box, Hunter et al. 1978)(Box, Hunter et al. 1978). É importante deixar claro que os níveis que serão escolhidos podem ser não somente valores numéricos, mas também qualitativos (ou categóricos).

Para se observar os efeitos de todo e qualquer fator sobre a resposta obtida é necessário fazê-lo variar. Para conseguir isto é necessário que os ensaios sejam feitos em pelo menos dois níveis deste fator sendo estes planejamentos considerados os mais simples (Barros-Neto, Sacramínio et al. 2001). Por exemplo, se K fatores forem estudados, o planejamento de dois níveis vai necessitar de 2^k experimentos distintos sendo assim chamado de um planejamento fatorial 2^k , ou planejamento fatorial completo. Comumente os níveis dos fatores quantitativos são indicados pelos sinais negativo e positivo, ou seja, (-) para nível mais baixo, e (+) para nível mais alto, porém o que é relevante é a relação inicial entre o sinal emitido e o efeito resultante.

Depois do planejamento fatorial desenhado para o estudo de um sistema, é possível estimar efeitos da variável investigada nas respostas de interesse, apontado como efeito principal. O efeito principal de um determinado fator Z é a média de efeitos deste fator nos outros dois níveis de outro fator W . Uma definição é que o efeito principal de um fator é a diferença entre a resposta média no nível superior e resposta média no nível inferior deste mesmo fator no cálculo do efeito dos fatores em uma determinada resposta.

O cálculo de efeito de interação é utilizado para medidas de interação entre as variáveis de um sistema em estudo. Os sinais para os efeitos de interação de

2ª ordem, e de outras ordens superiores, dentre as variáveis estudadas pelo planejamento, são obtidos pelos sinais de origem das variáveis investigadas. Dessa maneira é possível construir as colunas de sinais para todas as interações, o que direciona a uma matriz de coeficientes de contraste. Assim, o planejamento fatorial possibilita avaliar a influência das variáveis de preparação sobre determinada resposta, permitindo um melhor planejamento dos experimentos para análise. Esse tipo de planejamento permite quantificar os efeitos de uma variável sobre a resposta obtida, e também calcular os efeitos de interação entre uma ou mais variáveis se existir dependência entre elas, melhorando a confiabilidade dos resultados.

Para executar um planejamento fatorial se faz necessário optar por algumas variáveis e respostas de interesse e a partir disto apontar valores (níveis) em que os fatores deverão ser investigados. Em um planejamento fatorial completo os experimentos deverão ser realizados com todas as combinações possíveis (k) e em níveis (n), assim o número de experimentos a serem realizados é representado por n^k . Ao menos dois níveis para cada fator k são indispensáveis para se realizar o planejamento. Assim, um planejamento fatorial com dois níveis é composto por 2^k experimentos. Este tipo de planejamento é indicado quando o número de variáveis investigadas é pequeno ($2 < k < 4$), como no caso desse trabalho. Neste trabalho optou-se por realizar planejamento fatorial 2^3 , ou seja, três variáveis experimentais investigadas variando em dois níveis, o que resultou em 8 experimentos ($2^3 = 8$ ensaios). Contudo, como todos os experimentos foram realizados em duplicatas, o número final de ensaios realizados foi 16 experimentos.

Em uma matriz de planejamento todas as combinações possíveis de experimentos podem ser apresentadas. Na Tabela 1 pode-se observar um exemplo de uma matriz de planejamento fatorial completo 2^3 , com três variáveis investigadas em dois níveis. O sinal de menos (-) será sempre utilizado para o menor nível, e sinal de mais (+) para o maior nível de cada variável.

Tabela 1: Exemplo de Matriz fatorial de planejamento 2^3

<i>Condição</i>	<i>Variável A</i>	<i>Variável B</i>	<i>Variável C</i>	<i>Resposta</i>
1	-	-	-	y_1
2	+	-	-	y_2
3	-	+	-	y_3
4	+	+	-	y_4
5	-	-	+	y_5
6	+	-	+	y_6
7	-	+	+	y_7
8	+	+	+	y_8

Após a definição das variáveis utilizadas e as respostas de interesse, partindo da matriz de planejamento (Tabela 1), e seus efeitos de interação entre as variáveis, é possível estudar a influência das variáveis sobre as respostas calculando os efeitos a partir da matriz de planejamento e os efeitos de interação entre as variáveis. O efeito principal de uma variável escolhida é determinado como a média dos efeitos desta variável nos dois níveis utilizados, de acordo com a equação:

(II)

$$\text{Efeito}(A) = y^+ + y^-$$

Para calcular o efeito da interação entre as variáveis A e B, que ocorre quando uma variável depende de outra, utiliza-se o mesmo princípio da equação acima. No entanto, é necessário primeiro construir uma matriz de coeficientes de contraste, para definir os sinais das respostas de cada experimento para depois utilizá-los nos cálculos conforme a equação que segue na tabela 2 , matriz de contraste, abaixo.

Tabela 2: Matriz de coeficientes de contraste .

Média	Variáveis			Interações entre as variáveis				Resposta
	A	B	C	A X B	A X C	B X C	A X B X C	
+	-	-	-	+	+	+	-	y_1
+	+	-	-	-	-	+	+	y_2
+	-	+	-	-	+	-	+	y_3
+	+	+	-	+	-	-	-	y_4
+	-	-	+	+	-	-	+	y_5
+	+	-	+	-	+	-	-	y_6
+	-	+	+	-	-	+	-	y_7
+	+	+	+	+	+	+	+	y_8

(III)

$$Efeito (A) = \frac{(\bar{y}_2 + \bar{y}_4 + \bar{y}_6 + \bar{y}_8) - (\bar{y}_1 + \bar{y}_3 + \bar{y}_5 + \bar{y}_7)}{4}$$

É de suma importância destacar que devido as características empíricas, os resultados obtidos a partir de um planejamento fatorial são verdadeiros apenas para o intervalo de valores investigados, não apresentando significado estatístico fora da região de análise das variáveis em questão. Outras formas de expandir os resultados dessa análise podem ser empregadas através da simulação de modelos, porém não será utilizado neste trabalho.

3.1.1 Preparação de filmes de Alumina Anódica Porosa (AAP).

Inicialmente neste trabalho antes da efetiva preparação de filmes de AAP, uma série de etapas foi seguida:

- Escolha do substrato de Alumínio com alta pureza.
- Limpeza adequada deste substrato para retirada de impurezas.
- Controle das irregularidades superficiais do substrato através de processos de pré-tratamento da superfície.

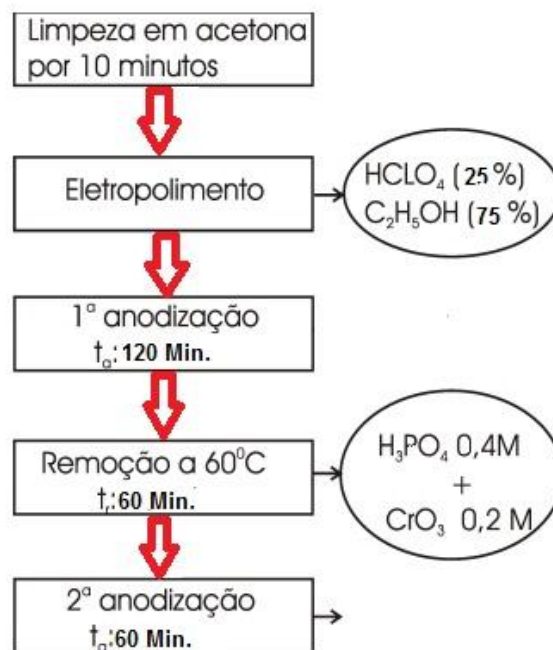
A chapa de Al escolhida para servir como substrato têm pureza de 99,99% e espessura 0,05 cm (Alfa-Aesar®, "annealed"). Esta chapa foi cortada nas dimensões de 0,7cm de largura e 2 cm de comprimento .Posteriormente foi feito o polimento mecânico das folhas de alumínio para retirar as imperfeições mais grosseiras e para esta etapa foram utilizadas lixas 600 e 1200, , as amostras retangulares foram fixadas sobre uma superfície plana de vidro liso e as lixas foram movimentadas paralelamente às superfícies das amostras (sob água corrente). A pressão de aplicação foi controlada de forma a evitar surgimento de riscas mais profundas.

A pós o lixamento as peças passaram por uma limpeza desengordurante, na qual as amostras foram fervidas em água deionizada (Direct-5, Milipore®) juntamente com algumas gotas de detergente de uso doméstico por cerca de 30 minutos. Em seguida a amostra foi colocada em um béquer com acetona pura (Synth®, Brasil) para lavagem um ultrassom por cerca de 10 minutos.. Em seguida, com o objetivo de retirar micro-imperfeições na superfície da amostra foi realizado o processo de eletropolimento.

O eletropolimento da peça é feito em uma cuba eletrolítica que têm como contra eletrodos placas de Titânio platinados acoplados paralelamente a peça de Al. A cuba possui uma camisa externa que utiliza o termostato agregado (Tecnal®,T.E, 2005 Brasil) para o controle da temperatura em 0°C. O eletrólito utilizado no eletropolimento consiste em uma mistura de ácido Perclórico P.A (Cinética®, Brasil) e Álcool Etílico Absoluto (Qhemis®, Brasil) na proporção de 25% e 75% respectivamente. O eletropolimento foi realizado sob agitação constante utilizando uma barra magnética mergulhada na solução.

Este sistema é ligado a uma fonte de corrente (Minipa®, modelo MPL 1303M), no qual é aplicado um potencial constante de 15 V no eletrodo de trabalho por um minuto. Isto proporciona diminuição das irregularidades da superfície, resultando em brilho especular nas peças e, como descrito na literatura, pode contribuir para uma melhor homogeneidade morfológica de AAPs que serão sintetizadas posteriormente. A Figura 13 esquematiza parte do processo para formação de filmes de AAP realizada.

Figura 13: Esquema do processo realizado para formação de filmes de AAP.

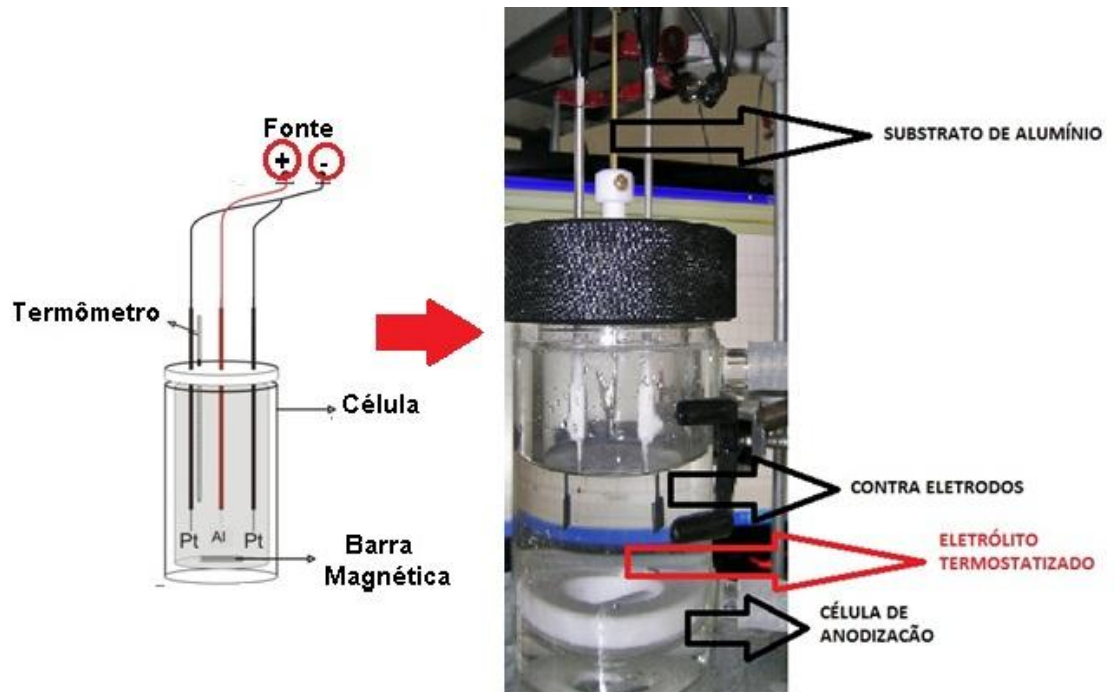


3.1.2 Anodização do Alumínio.

Os filmes de AAPs podem ser preparados com potencial ou corrente anódica constantes. Neste projeto, propõe-se a utilização de corrente constante com objetivo de estudar as melhores condições de preparo no controle da geometria e tamanho de poros. As anodizações serão realizadas em soluções de ácido oxálico sob vigorosa agitação em uma célula eletroquímica convencional termostaticada, representada na Figura 14. Como contra-eletrodos serão utilizados duas placas de Titânio platinizado nos extremos das hastes dos eletrodos e envoltos em fita teflon colocados paralelamente ao contra eletrodo de trabalho que será anodizado. A célula estará previamente termostaticada para controle de temperatura do eletrólito em contato com o eletrodo de trabalho (alumínio). A anodização é realizada aplicando-se uma corrente constante com fonte de corrente estabilizada (Kethley®, modelo 2410, USA) acoplada a computador onde o software E-Chart (Edaq®, Austrália) permite acompanhar todo o processo de formação do filme de óxido se formando pela curva de

anodização. Este software permite o registro da variação de potencial no circuito em anodização em função do tempo.

Figura 14: Sistema de anodização de AAP.

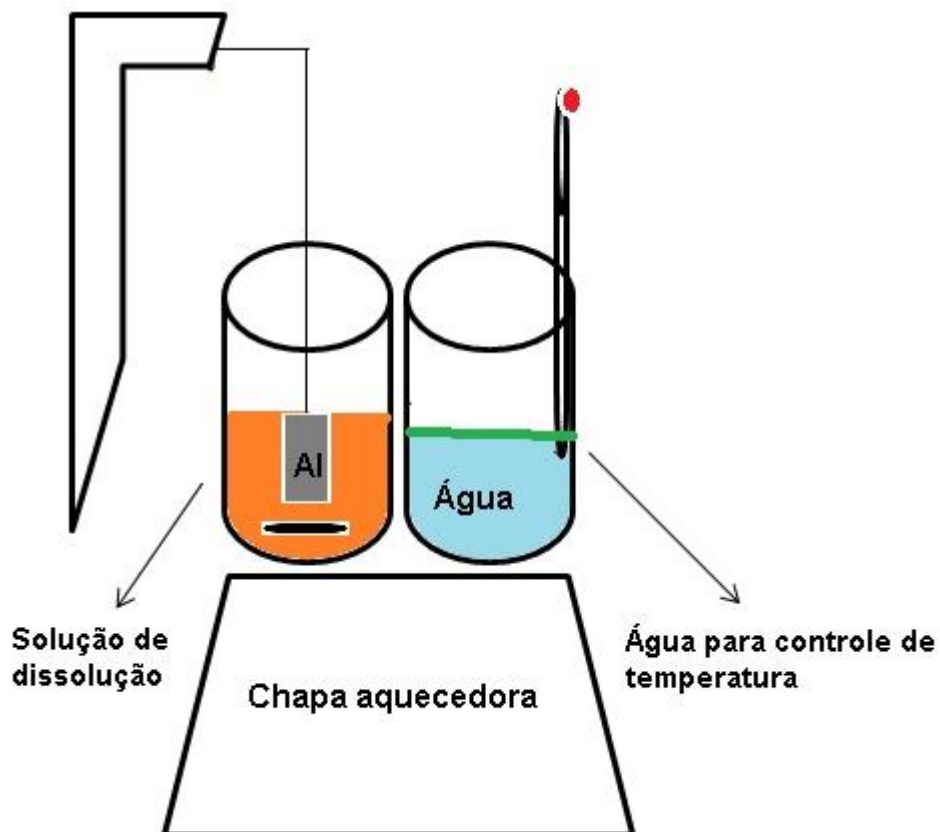


Isto permitirá obter estruturas de AAPs muito mais bem organizadas com poros mais profundos, com a vantagem de possibilitar a anodização do alumínio e em grandes áreas.

Conforme ilustrado na Figura 13, o processo de obtenção das AAPs segue inúmeras etapas. A primeira etapa consiste na anodização do substrato de alumínio com duas horas de duração e posteriormente a remoção do óxido formado, onde a camada de óxido formada é retirada de cima do alumínio por um processo de dissolução química com solução de CrO_3 0,2 mol/L (Synth®, Brasil) e H_3PO_4 0,4 mol/L (Qhemis®, Brasil) concentração a temperatura de 60°C com agitação constante, monitorando sempre a variação da temperatura com um béquer contendo água deionizada e com termômetro, colocado em cima da chapa aquecedora, ao lado da solução de dissolução, após uma hora de retirada do óxido o substrato é lavado com água deionizada (Milli-Q®). Abundantemente para retirada de qualquer resíduo de Cr, onde se observa se

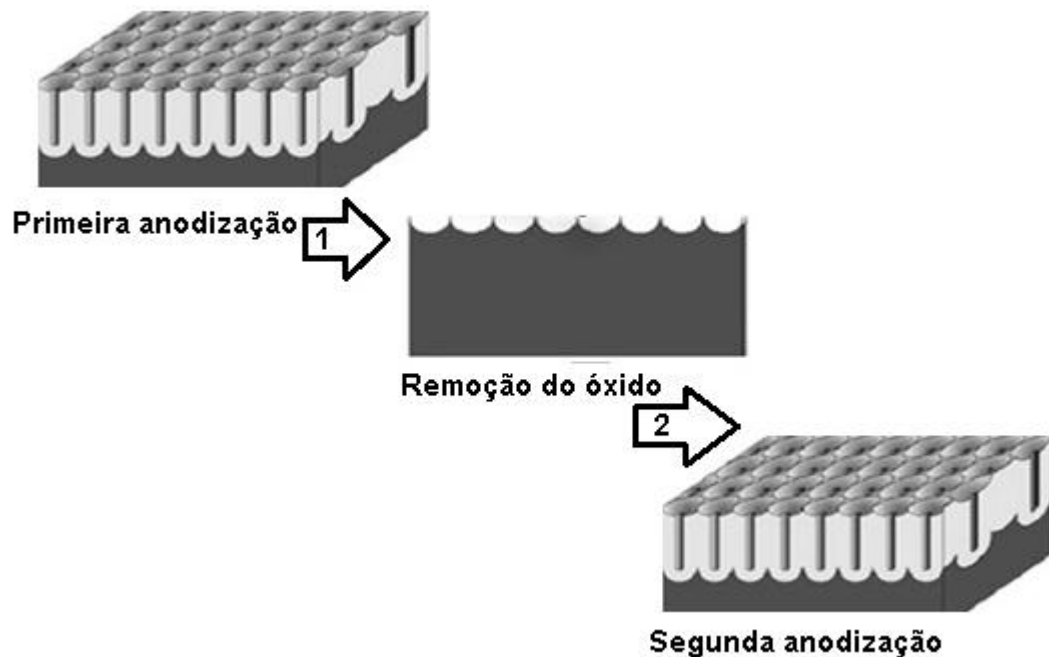
há alguma mancha na superfície do substrato sinalizando algum resíduo. conforme ilustrado na figura abaixo.

Figura 15:: Esquema de dissolução para retirada da primeira camada de óxido formado.



Posteriormente é feita uma segunda anodização, com as mesmas condições experimentais da primeira, porém com tempo de anodização reduzido. Esse processo favorece o arranjo e a homogeneidade dos poros formados, evitando a utilização do processo dispendioso conhecido como nanoidentação, conforme ilustrado na figura abaixo.

Figura 16: Esquema de anodização em duas etapas de AAP.



A caracterização morfológica dos filmes de AAP foi feita a partir das imagens obtidas por FEG, seguido de tratamento destas imagens obtidas com o image J® e analisando assim os efeitos das variáveis escolhidas de preparo com relação a resposta de interesse para morfologia que neste trabalho é o tamanho de raio de poro relacionado a cada condição experimental realizada.

3.1.3 Caracterização Morfológica por microscopia de varredura eletrônica.

A microscopia eletrônica de varredura permite obter imagens da superfície da amostra estudada com alta resolução de profundidade e foco, e possibilita o estudo combinado de análise química e estrutural. Esta propriedade permite uma visão 2D da superfície das amostras, permitindo assim uma melhor compreensão estrutural da superfície de amostras de AAP (Velciu, Grigore et al. 2012).

Em um microscópio eletrônico de varredura, o canhão de elétrons envia um feixe fino de elétrons de alta energia através de uma série de lentes magnéticas que controlam a sua localização na superfície da amostra e a medida que o feixe de elétrons primários vai varrendo a amostra se produz

elétrons secundários e retroespalhados, que são coletados e amplificados para fornecer um sinal elétrico. Os elétrons secundários fornecem uma imagem da superfície da amostra e são os responsáveis pela obtenção das imagens de alta resolução. Por outro lado, os elétrons retroespalhados fornecem uma imagem característica da variação de composição pela análise química. A resolução da imagem pode ser controlada variando a distância no qual o feixe está sendo varrido em relação à amostra. Além disso, para examinar objetos pequenos localizados perto da superfície da amostra, tais como nanopartículas ou sistemas nanométricos, pode-se aumentar a profundidade de penetração do feixe aumentando a sua voltagem de aceleração. No entanto, dependendo de sua natureza química, essa quantidade de energia extra pode danificar ou modificar a superfície da amostra, como no caso de materiais orgânicos.

Geralmente a resolução do equipamento está determinada pelo diâmetro do feixe de elétrons, ou seja, quanto menor for seu feixe, maior será a resolução alcançada, tendo como limite o valor teórico imposto pelas lentes objetivas e ao fato que se diminui o diâmetro do feixe, diminui-se simultaneamente a sua corrente, produzindo-se imagens com ruído muito alto. Isto pode ser minimizado com o uso de canhões de elétrons por emissão de campo (MEV-FEG), que produzem um feixe com alta corrente e com diâmetros entre 5-10 nm, por consequência a combinação de um canhão de elétrons por emissão de campo com uma lente objetiva de maior desempenho proporciona uma resolução extremamente alta. As micrografias realizadas nesse trabalho foram realizadas neste tipo de equipamento.

3.1.4. Tratamento de imagens e quantificação de poros.

A quantificação dos poros a partir das imagens de microscopia eletrônica de varredura foi realizada com o software Image J®. As etapas envolvidas no processo de tratamento das imagens estão representadas na Figura 17.

Inicialmente, a imagem tem o brilho e contraste ajustados para que os poros fiquem mais definidos (Cardoso 2005) pois pode haver sombras na imagem

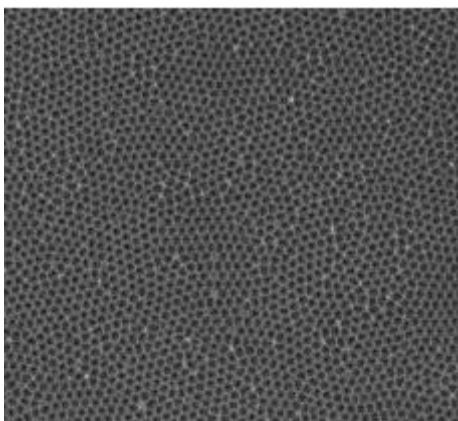
feita em FEG que dificulta a identificação da região de cada poro que foi formado na anodização. Ao definir o brilho e o contraste se pode ver mais claramente a região a ser quantificada, em seguida a região dos poros é separada, delimitando a área com melhor definição e clareza de poros, onde então a imagem é binarizada (Figura 18.c), pela ferramenta Threshold.

A binarização transforma matematicamente a matriz da imagem de 256 cores em uma matriz binária de cores branco e preto, 0 e 1, respectivamente, definindo todas as cores em 2 escalas, sem tons de cinza que podem confundir na hora da contagem dos poros que se formaram. Após a binarização, é feita a quantificação da área de cada poro (Figura 18.d). A imagem é escalonada de acordo com o valor fornecido durante a aquisição das imagens no microscópio.

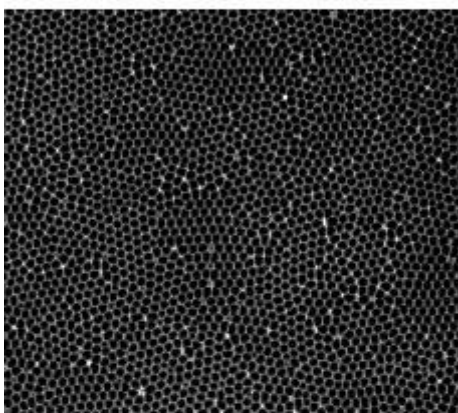
Os poros que tocam as bordas da imagem não são contabilizados pois podem conter erros para a contagem final pois a imagem de FEG não pega a superfície como um todo do filme de AAP e sim apenas alguns pontos desta superfície, além disso a área mínima e máxima são consideradas como sendo de um poro, onde se mede horizontalmente com ajuda da ferramenta “straight” do image J[®], a distância em micrometros do menor e do maior poro de cada imagem definindo uma margem de contagem de poros dentro destes valores encontrados, para evitar que possíveis “resíduos” da imagem sejam contabilizados erroneamente.

Os poros são contados da esquerda para a direita e cima para baixo, em linha, como indicam as setas na Figura 17. d. Ao final do processo de quantificação tem-se uma tabela com a área de cada poro contabilizado, a qual é exportada para que o valor do raio seja analisado em função do número de poros medidos. O raio de cada poro é calculado considerando que a área dos poros é 100% circular.

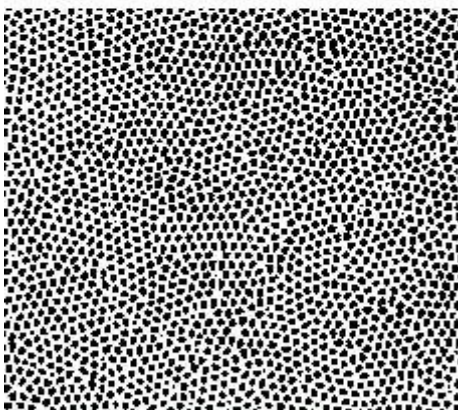
Figura 17: Etapas envolvidas no processo de quantificação da área média de cada



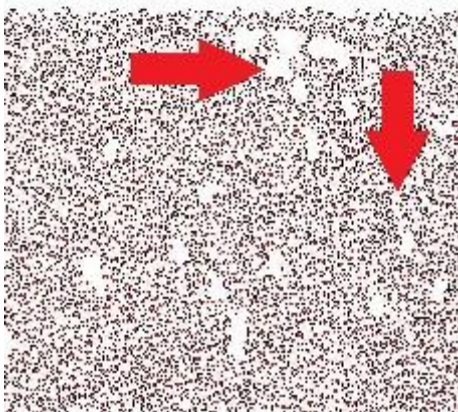
(a) Imagem de microscopia eletrônica sem barra de escala.



(b) Imagem de microscopia com ajustes de sombra para determinação dos tons de cinza que determinam o poro.



(c) Imagem Binarizada da área selecionada.



(d) Contagem dos poros pelo image J® na imagem.

4. Resultados e Discussão

Nesta seção serão apresentados os principais resultados do trabalho de formação de AAP abrangendo a análise dos dados obtidos na anodização e os resultados das caracterizações eletroquímicas e morfológicas e seus efeitos nas condições realizadas. Inicialmente será apresentada a análise do planejamento fatorial, com a escolha das variáveis estudadas e a montagem da matriz de experimentos. Em seguida, será dada a explicação da análise das respostas eletroquímicas estudadas e o cálculo do efeito das variáveis sobre elas. Por último será abordado a análise do planejamento fatorial na resposta morfológica das AAPs e cálculo dos efeitos das variáveis experimentais sobre ela.

4.1 Planejamento Fatorial.

O planejamento fatorial é uma ferramenta estatística que permite planejar experimentos. O método consiste em investigar a influência de vários parâmetros ao mesmo tempo e em uma determinada resposta. Uma das vantagens é que, além da obtenção dos efeitos principais (efeito de uma variável sobre a resposta), o método permite também determinar os efeitos das variáveis estudadas cruzados, ou seja, o efeito de interação entre duas ou mais variáveis sobre uma determinada resposta. Na Tabela 3 está ilustrada a matriz de planejamento fatorial completo 2^3 utilizada neste trabalho, com as três variáveis investigadas em dois níveis. O sinal de menos (-) será sempre utilizado para o menor nível estudado, e sinal de mais (+) para o maior nível. Foram escolhidas três variáveis para este estudo: densidade de corrente aplicada (Variável A), temperatura do eletrólito (Variável B) e concentração do eletrólito (Variável C). Estas variáveis foram escolhidas por ficarem entre as mais utilizadas na formação de AAP com boa reprodutibilidade por alguns autores. Os níveis e variáveis determinados para este trabalho estão apresentados na Tabela 4. Todos os experimentos foram realizados em duplicata para se avaliar a reprodutibilidade do sistema e obter-se um erro global confiável.

Tabela 3: Matriz de Planejamento fatorial 2^3 completo, onde A é a variável densidade de corrente aplicada, B é a variável temperatura do eletrólito e C a variável da concentração do eletrólito utilizado.

Experimento	Variável A	Variável B	Variável C
1	+	+	-
2	+	+	+
3	+	-	+
4	-	+	-
5	-	-	-
6	-	+	+
7	+	-	-
8	-	-	+

Tabela 4: Parâmetros das variáveis utilizadas para matriz fatorial de experimentos.

Variável	Nível (+)	Nível (-)	Unidade
A-Densidade de corrente	10	5	(mA/cm²)
B-Temperatura	20	5	(°C)
C-Concentração eletrólito	0,3	0,1	(mol/ L)

Para se entender a importância que um bom planejamento fatorial trás sobre a análise, tomemos, por exemplo, a mudança na inclinação observada durante a formação do óxido barreira, dE/dt . Essa taxa se altera com a variação da densidade de corrente aplicada, o que implica em uma alteração de vários processos que ocorrem durante a anodização, como mobilidade iônica na interface do eletrodo, formação de estresse no interior do filme, estrutura e morfologia do óxido formado e cinética de formação em cada condição estudada, demonstrando que as variáveis escolhidas para este trabalho influenciam de maneiras distintas e simultaneamente todas as respostas eletroquímicas, ou seja, cada condição têm seu próprio comportamento frente as variáveis. Dessa maneira, o planejamento fatorial proporciona uma análise multivariada, mapeamento do sistema e permitindo avaliar todos os efeitos simultâneos das variáveis sobre as respostas eletroquímicas de interesse.

4.2 Caracterização Eletroquímica.

O crescimento dos filmes de AAP realizado pelo modo galvanostático pode ser acompanhado por curvas de anodização que permitem verificar ao longo do tempo de anodização a variação de potencial no substrato e os processos eletroquímicos associados com o mecanismo de formação dos poros (Masuda, Mizuno et al. 1994).

Em geral, as curvas apresentam três regiões de respostas importantes. Estas regiões sinalizam as respostas de interesse do sistema no crescimento do filme de AAP com cada condição empregada levando-se em conta que todos os experimentos realizados formaram filmes porosos com morfologias distintas. Na Figura 18 as três respostas para análise estão indicadas no gráfico.

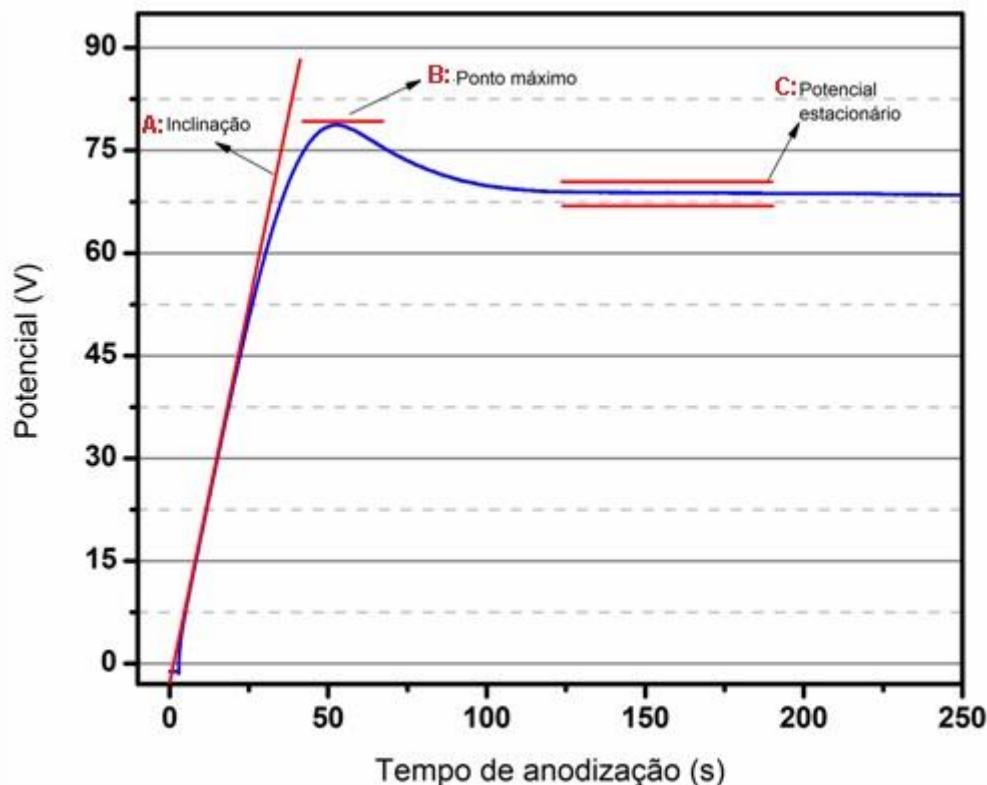
Avaliar apenas as características das curvas de anodização não nos permite prever a estrutura morfológica dos filmes de AAP formados, sendo somente uma forma de avaliar o processo de formação eletroquímica dos filmes anódicos. Por exemplo, estudos citam que anodizações realizadas a baixas temperaturas podem formar filmes mais espessos do que os formados em regime de altas temperaturas (Diggle, Downie et al. 1969) (Diggle, Downie et al. 1969), podendo não formar poros auto organizados. Por este motivo é indispensável a análise morfológica utilizando a microscopia eletrônica de varredura para se verificar o grau de alto ordenamento do poros e sua regularidade.

Nas curvas de anodização obtidas foram escolhidas três regiões de interesse para análise. As respostas escolhidas para a análise do efeito das variáveis na AAP foram baseadas entre as diferenças notadas em cada curva e podem ser classificadas como:

- **(A) Inclinação:** Representa a taxa de variação do potencial em função do tempo de anodização ou carga que está atravessando o filme de óxido barreira que está sendo formado. Uma variação constante dessa taxa indica que a cinética de formação da camada barreira é constante e o processo é regido majoritariamente por corrente iônica sendo proporcional a espessura da camada de óxido. Assim, essa região ilustra a taxa de crescimento do óxido barreira e como o mesmo está sendo formado sob a influência das variáveis estudadas;

- **(B) Potencial Máximo:** Representa o máximo de potencial que o sistema chega antes de atingir o equilíbrio dinâmico. Do ponto de vista do mecanismo de formação dos poros representa o momento no qual os processos de dissolução assistida pelo campo aplicado se tornam mais importantes e a corrente iônica que passa no sistema diminui podendo haver aumento da corrente eletrônica até se atingir o equilíbrio entre as duas. Nesse estágio são encontrados os primeiros canais de penetração do eletrólito na camada barreira e que irá originar os primeiros poros (Parkhutik 1986).
- **(C) Potencial Estacionário:** Representa o momento que o sistema atinge o equilíbrio dinâmico de formação dos poros. Este potencial está relacionado com a taxa do processo de dissolução ativa do óxido poroso assistida pelo campo e a taxa do processo de formação de óxido na interface metal/óxido (Sulka 2008). Quando ambas as taxas se igualam espera-se poucas flutuações nesse potencial e não alteração na espessura da camada barreira.

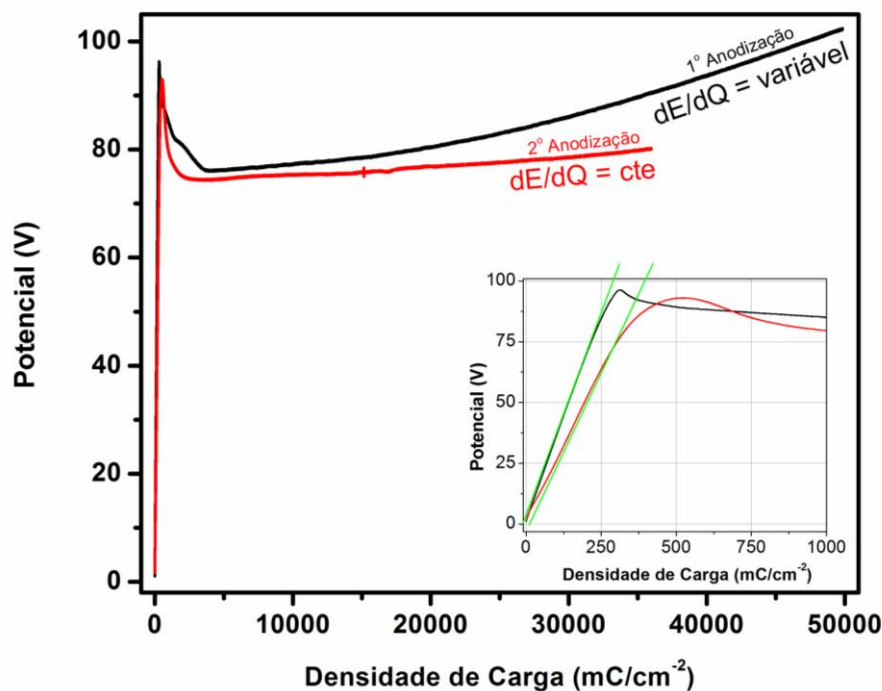
Figura 18: Curva de Anodização para ilustração de regiões de interesse, A: Inclinação; B: Ponto Máximo da curva e C: Potencial estacionário.



Nesse trabalho foi utilizada a técnica de duas etapas de anodização que consiste em realizar uma primeira anodização com determinadas condições experimentais por um longo período com o intuito de demarcar o substrato de alumínio com as bases dos poros. Em seguida, esta camada de óxido poroso é removida quimicamente e uma segunda anodização é executada com as mesmas condições da primeira, porém com um tempo menor de anodização. Embora demande mais tempo para o preparo, filmes de AAPs com alto grau de ordenamento são obtidos com esse método. A Figura 19 uma condições utilizadas com as duas etapas descritas acima. As características apresentadas nessa figura aparecem somente em algumas condições (condições 1, 3 e 7). Ambas as curvas apresentam um crescimento linear da camada barreira até aproximadamente 300 mCcm^{-2} de anodização. Em seguida se observa o ombro característico revelando o máximo do potencial atingido demonstrando que a estrutura porosa está se originando. Contudo, é possível observar um crescimento ascentuado do potencial com o carga na primeira anodização (curva preta) na região onde se espera uma taxa constante de potencial em função do

carga. Isto se deve a cinéticas de processo distintas entre a taxa de dissolução assistida pelo campo do óxido e a formação do mesmo. Esse resultado sugere um crescimento acelerado na camada barreira abaixo dos poros e um crescimento lento da camada porosa. Por outro lado, na segunda anodização esse efeito está bem menos acentuado e uma taxa quase constante de potencial em função da carga é observada indicando uma cinética balanceada entre a taxa de dissolução do óxido e a formação do mesmo. Esse efeito foi observado na maioria dos resultados e possivelmente tenha implicada na morfologia final observada da camada porosa. Isso será explicado mais adiante.

Figura 19: Curvas de potencial em função da densidade de carga atravessando o sistema para a 1^o e 2^o anodização com ampliação na região inicial destacando a inclinação respectiva ao processo de formação da camada barreira de óxido.



Nas Figuras 20 e 21 estão apresentadas as curvas de anodização para cada condição experimental realizada, destacando duas condições específicas, de maior e menor densidade de corrente aplicada. Conforme fora indicado na Figura 18, para análise de dados das regiões de respostas escolhidas (inclinação, potencial máximo e potencial estacionário) os parâmetros foram encontrados e determinados. De um modo geral, as curvas obtidas em regime galvanostático apresentaram as três principais regiões características de formação de AAP. A

partir dos dados coletados foi possível traçar um perfil da influência de cada variável e sua significância nas respostas. Embora seja sutil, é possível observar diferentes inclinações na taxa de variação de potencial em função da carga para todas as condições estudadas, ou seja, diferentes cinéticas de formação da camada barreira. Por outro lado, o potencial de máximo e o potencial estacionário apresentaram alterações mais significativas entre as condições estudadas. Desta forma conclui-se que todas as curvas tiveram regiões de transição diferentes, mesmo todas elas possuindo os perfis típicos esperados em curvas de anodização com formação de AAP (Parkhutik and Shershulsky 1992).

Figura 20: Curva de potencial em função quantidade de carga, densidade de corrente de 10 mA

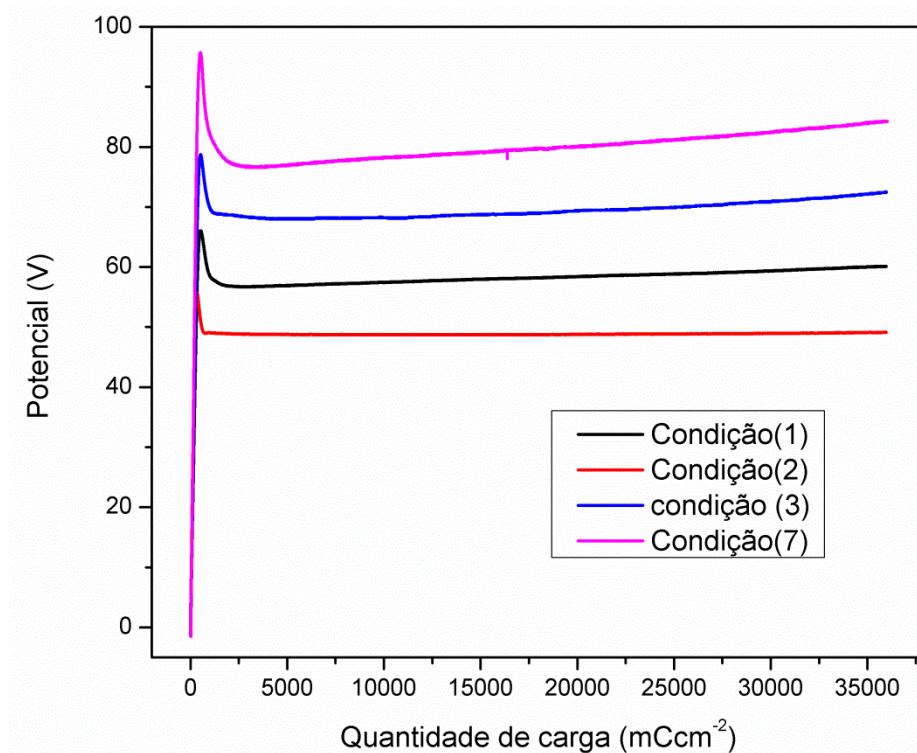
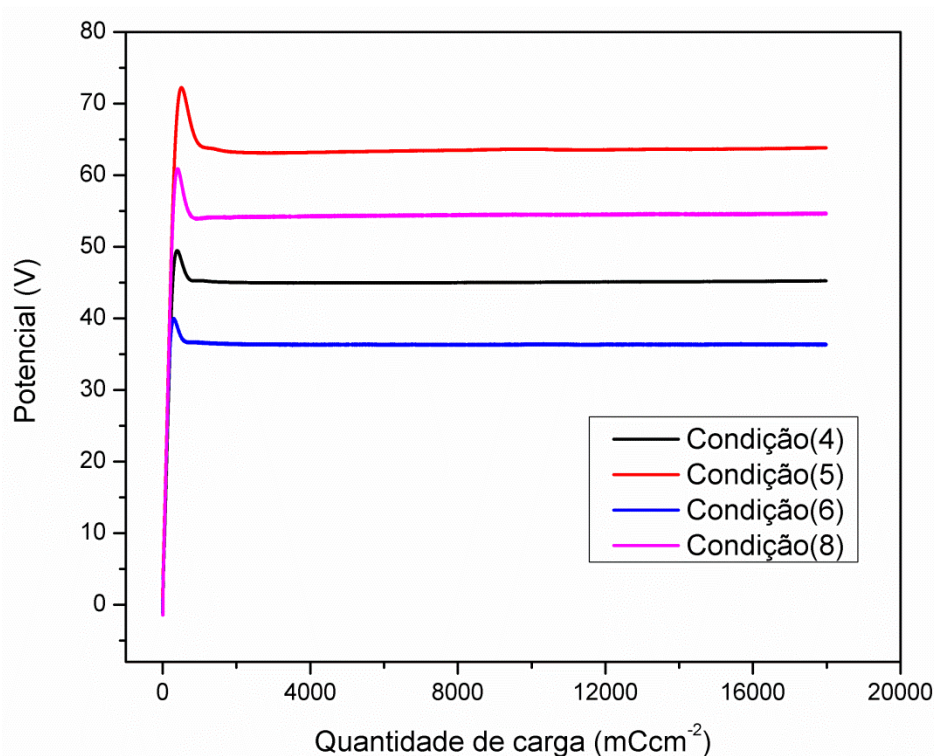


Figura 21: Curva de potencial em função da quantidade de carga, densidade de corrente 5mA.



As respostas de interesse podem ser representadas utilizando os respectivos níveis (+) e (-) para as variáveis “Densidade de corrente”, “Temperatura do eletrólito” e “Concentração do eletrólito” utilizados. Todos os experimentos foram realizados em duplicata para obter um erro global para cada resposta estudada. Estas respostas foram distribuídas de acordo com o planejamento fatorial previamente aplicado apresentados nas Tabelas 1 e 2. Na Tabela 5 estão os valores das médias das duplicatas para cada resposta de interesse e seu respectivo erro global, que é o erro global da amostragem considerando a variância global das amostras. É importante destacar que até o momento só estão sendo apresentados os resultados dos experimentos. A análise dos efeitos das variáveis sobre as respostas eletroquímicas será apresentada no tópico seguinte.

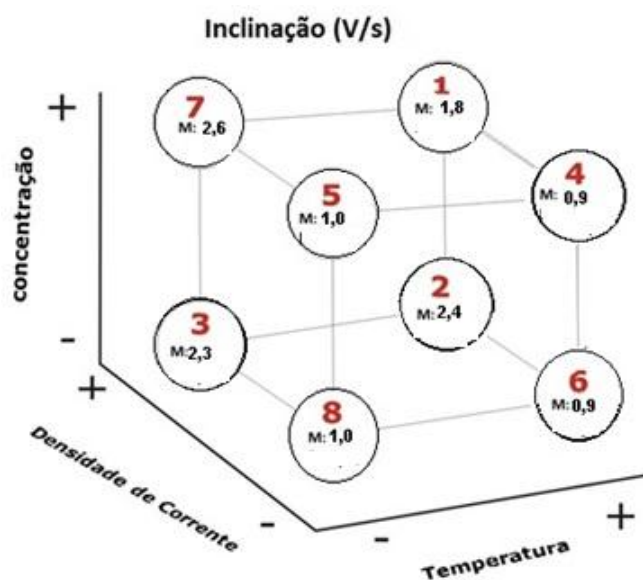
Tabela 5: Valores das médias obtidas para cada resposta de interesse e seu erro global, onde A representa a densidade de corrente, B a temperatura do eletrólito e C a concentração do eletrólito. Fazer a leitura dessa tabela com o auxílio da Tabela 2 na página 46.

Exp.	Matriz fatorial 2 ³ (Variáveis)			Resposta de inclinação	Resposta de P.Máx	Resposta de Patamar
	A	B	C	(V/s)	(V)	(V)
1	+	+	-	1.8 ± 0.1	66.2±1.8	62.4±3.7
2	+	+	+	2.4 ± 0.1	55.7±1.8	49.6±3.7
3	+	-	+	2.3 ± 0.1	78.3±1.8	71.2±3.7
4	-	+	-	0.9 ± 0.1	51.1±1.8	46.7±3.7
5	-	-	-	1.0 ± 0.1	73.4±1.8	64.8±3.7
6	-	+	+	0.9 ± 0.1	39.3±1.8	36.3±3.7
7	+	-	-	2.6 ± 0.1	95.6±1.8	82.0±3.7
8	-	-	+	1.0 ± 0.1	59.3±1.8	52.7±3.7

A Tabela 5 nos permite verificar os valores das médias obtidas para cada resposta de interesse. Os experimentos 1, 2, 3 e 7 foram os que obtiveram um valor mais elevado da taxa de inclinação da curva que foi do menor valor 1.8 ± 0.1 V/s para o maior valor de 2.6 ± 0.1 ou V/s. Estes experimentos foram realizados com uma maior densidade de corrente (Figura 21). Para melhor visualização desta variável os resultados apresentados na Tabela 3 foram dispostos utilizando a representação geométrica do planejamento fatorial 2³ em forma de cubo, ilustrada na Figura 22, onde as arestas correspondem às variáveis investigadas e seus respectivos níveis e os vértices, às respostas dE/dQ de cada experimento. De acordo com a Figura 22, o resultado dos experimentos realizados utilizando o menor valor de densidade de corrente (experimentos 4, 5, 6 e 8) obtiveram valores inferiores desta resposta em comparação aos realizados com maior densidade de corrente (experimentos 1, 2, 3 e 7). Por exemplo, se a temperatura e a concentração utilizadas forem mantidas constantes com o aumento da densidade de corrente aplicada a resposta de inclinação observada será maior. Neste tipo de representação geométrica das

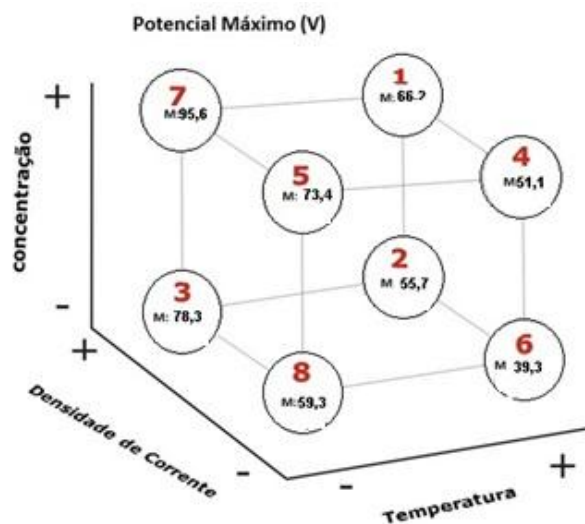
respostas é possível analisar melhor as tendências do sistema estudado, ressaltando como as respostas são modificadas quando as variáveis do sistema passam de um nível para outro.

Figura 22 : Representação em cubo para resposta de inclinação na curva de anodização. Onde M corresponde a média da resposta.



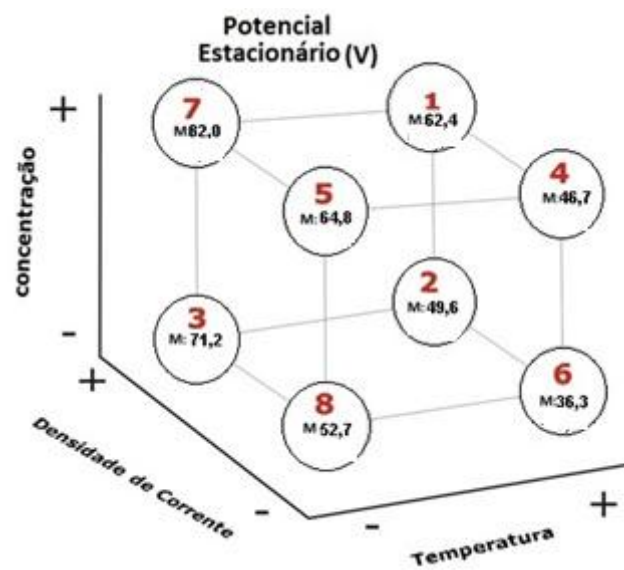
Observando os resultados obtidos na Tabela 5 para a resposta de potencial máximo foi possível verificar que as condições 7, 3, 5 e 1 exibem os maiores valores. Na Figura 23 estão dispostos os valores das respostas de potencial máximo da Tabela 3 utilizando a representação geométrica para melhor visualização.

Figura 23: Representação em cubo para resposta de ponto máximo na curva, onde M corresponde a média da resposta obtida.



Seguindo a mesma linha de raciocínio, para a resposta de potencial estacionário, as condições 7, 3, 5 e 1 foram as com maior valor observado. Na Figura 24 estão dispostos os valores da Tabela 3 utilizando a representação geométrica para melhor visualização. Em seguida será feita a análise dos efeitos em que será possível discutir algumas causas observadas nas respostas em função das variáveis estudadas.

Figura 24: Representação para resposta de Potencial estacionário na curva. Onde M corresponde a média da resposta obtida.



4.2.1 Estudo dos Efeitos.

O cálculo dos efeitos das variáveis foi realizado a partir das respostas obtidas na Tabela 3 mostrada anteriormente. O efeito principal de uma variável é por definição, a média dos efeitos desta mesma variável nos dois níveis usados, enquanto que os efeitos de interação são calculados levando-se em conta os produtos das outras variáveis (Barros-Neto, Sacramínio et al. 2001). Assim sendo, pela análise estatística estimam-se os efeitos de acréscimo ou decréscimo nos valores das variáveis sobre a resposta quando o sistema é modificado entre os níveis. Na Tabela 6 é apresentado o resultado dos efeitos da densidade de corrente, temperatura e concentração do eletrólito e também os efeitos de interação entre duas e três destas variáveis que foram calculados para as respostas. Um efeito de interação expressivo indica uma dependência entre as

variáveis e mostram que elas podem afetar a resposta investigada ao mesmo tempo, ou seja, uma variável sozinha pode não apresentar um efeito sobre uma determinada resposta quando ela é modificada, porém alterada simultaneamente com outra variável, ambas podem apresentar efeito sobre a resposta escolhida.

Tabela 6: Efeitos principais e de interação entre as variáveis para as respostas estudadas. Valores em negrito demonstram efeitos maiores que seus respectivos erros.

Resposta de interesse	Estimativas dos efeitos de interação das variáveis nas respostas escolhidas		
	Inclinação (V/s)	Ponto máximo (V)	Potencial Estacionário (V)
Efeitos Principais			
Densidade de corrente (A)	1.30 ± 0.14	18.10 ± 2.13	16.20 ± 4.24
Temperatura (B)	-0.24 ± 0.14	-23.59 ± 2.13	-18.92 ± 4.24
Concentração (C)	0.10 ± 0.14	-13.40 ± 2.13	-11.50 ± 4.24
Efeitos cruzados entre 2 variáveis			
A x B	-0.16 ± 0.14	-2.41 ± 2.13	-1.69 ± 4.24
A x C	0.10 ± 0.14	-0.50 ± 2.13	-0.30 ± 4.24
B x C	0.20 ± 0.14	2.30 ± 2.13	-0.10 ± 4.24
Efeitos cruzados entre 3 variáveis			
A x B x C	0.20 ± 0.14	1.10 ± 2.13	-1.00 ± 4.24

De acordo com a Tabela 6, percebe-se que os resultados apresentados em negrito são os que possuem significância estatística. Dessa forma, observa-se que para a resposta “Inclinação” as variáveis “Densidade de Corrente” e “Temperatura” tiveram efeito significativo nas respostas dos experimentos. Além disso, algumas dessas variáveis cruzadas também tiveram o seu efeito significativo. A Densidade de Corrente teve o maior efeito positivo, ou seja, quando se alterou entre o nível (-) para o nível (+) observou um aumento na taxa de crescimento do óxido barreira. Por outro lado, para a Temperatura do eletrólito o efeito foi negativo, ou seja, quando se alterou entre o nível (-) para o nível (+)

observou um decréscimo na taxa de crescimento do óxido barreira. Para as variáveis cruzadas também foram observados efeitos significativos, porém em menor intensidade em função de seus valores serem muito próximos aos erros globais.

Todos os efeitos principais observados para o “Potencial Máximo” e o “Potencial Estacionário” tiveram significância estatística dentro da amostragem estudada, enquanto que somente algumas variáveis cruzadas foram significativas. Para estas duas respostas, a variável “Densidade de Corrente” teve efeito positivo, enquanto as demais tiveram efeito negativo. Além disso, os efeitos cruzados entre as variáveis tiveram efeito menos significativos em função de seus valores serem próximos ao erro global calculado.

Outra forma de visualizar os efeitos é através do gráfico de Pareto. Este gráfico indicará qual tipo de efeito, se negativo ou positivo, influenciou nas respostas de interesse e avaliar qual a variável foi mais significativa no ponto de vista estatístico, ou qual combinação de variáveis se mostrou determinante. A vantagem de representar os resultados dessa maneira é a possibilidade de comparação direta entre todos os efeitos, pois os valores são normalizados estatisticamente. Para este cálculo utiliza-se por definição a média dos efeitos das variáveis nos níveis utilizados (Barros-Neto, Sacramínio et al. 2001), e uma linha atravessando verticalmente o gráfico limita o que é estatisticamente confiável à sua direita, considerando-se uma distribuição t de Student com 95% de confiabilidade estatística.

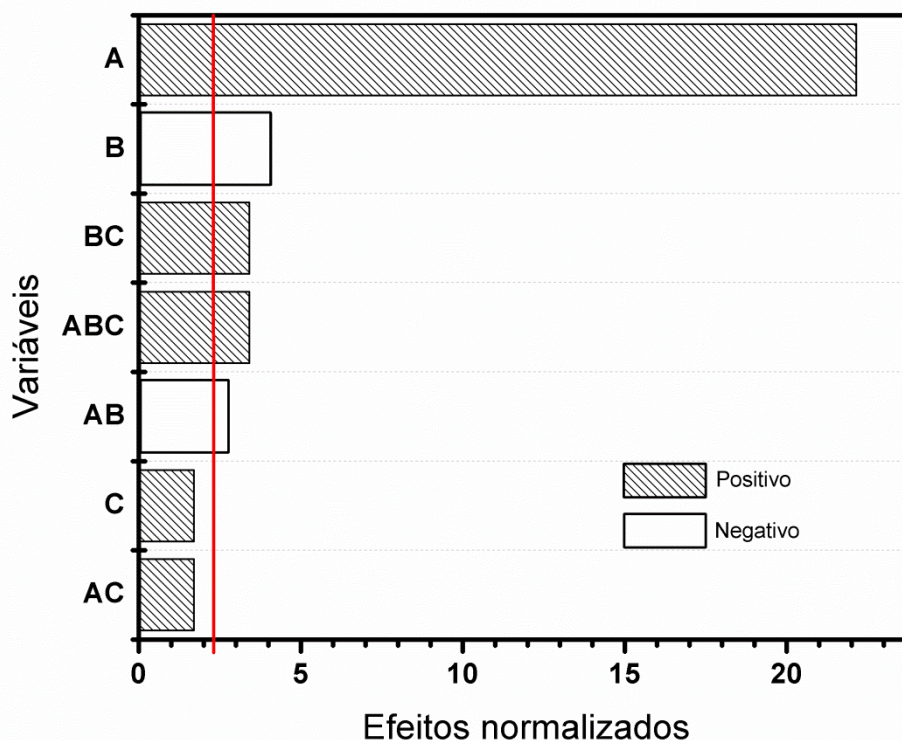
Dentro dos gráficos, as variáveis foram classificadas da seguinte maneira:

- ✓ A-Densidade de corrente;
- ✓ B-Temperatura do Eletrólito;
- ✓ C-Concentração do Eletrólito;
- ✓ A/C-Combinação de Densidade de corrente e Concentração;
- ✓ A/B-Combinação de Densidade de corrente e Temperatura;
- ✓ B/C-Combinação de Temperatura e Concentração do eletrólito;
- ✓ A/B/C-Combinação de Densidade, Temperatura e Concentração do eletrólito;

A Figura 25 apresenta o gráfico de Pareto resultante dos efeitos globais na resposta de Inclinação da curva de anodização, ou seja, qual variável foi mais relevante para a taxa de formação de óxido barreira.

Figura 25: Gráfico de Pareto de Efeito para Inclinação. A linha vermelha que corta o gráfica limita os efeitos significativos à sua direita.

Efeito normalizado da taxa de crescimento do óxido barreira



De acordo com o gráfico de Pareto acima, para a resposta de “inclinação” da curva, o efeito mais relevante foi observado com a variável “Densidade de Corrente”, sendo seu efeito positivo, e que a “Temperatura do eletrólito” e a “Concentração do eletrólito” combinadas apresentaram-se efeito positivo menos significativas. O fato do efeito de densidade de corrente ter sido positivo indica que houve um aumento da taxa de crescimento do óxido barreira quando se aumentou o nível da variável.

A variação da densidade de corrente está diretamente relacionada com modificações nos mecanismos de crescimento do óxido, conseqüentemente, na obtenção de filmes de óxidos com propriedades completamente diferentes. De acordo com a literatura, a taxa de crescimento do filme, dE/dt , aumenta com o aumento da densidade de corrente (Patermarakis 1991; Patermarakis 1993;

Oliveira 2006). Este é um efeito esperado visto que, para experimentos realizados em diferentes densidades de corrente, a quantidade de carga que atravessa a amostra por um intervalo de tempo também é distinta e, portanto, a variação do potencial em função do tempo também varia. A importância desta variável para o crescimento de óxido barreira também foi observada por outros autores, em condições galvanostáticas, no estudo de outros metais válvula(Adams and Vanrysselberghe 1955; Yahalom and Hoar 1970; Gomes, Onofre et al. 1991).

Nos tempos iniciais da anodização, assumindo que a formação do óxido é o único processo anódico durante a formação do filme de AAP, dE/dt representa a taxa de crescimento do filme de óxido(Gomes, Onofre et al. 1991; El-Mahdy and Mahmoud 1998; Sul, Johansson et al. 2001). Assim, entende-se que a espessura da camada barreira é influenciada por essa taxa. Dessa forma, foi realizado um estudo teórico para estimar a espessura total do óxido formado nas oito condições experimentais.

É possível encontrar uma grande variedade de métodos utilizados para mensurar a espessura da camada de óxido formada por anodização do alumínio. Recentemente, técnicas ópticas e microscópicas, MET ou MEV-FEG, estão sendo utilizadas para medir a espessura deste tipo de óxido. Com a inviabilidade de se utilizar essas técnicas para a determinação da espessura do óxido, para este trabalho adotou-se uma abordagem teórica que leva em consideração a fórmula de Nagayama e Takashi(Takahashi and Nagayama 1978) baseada no método “*pore filling method*”, que considera a fórmula abaixo para o cálculo de espessura:

(IV)

$$h = 10^{-7} \cdot B_u \cdot V_p - \frac{i \cdot t_p M_{Al}}{n \cdot F \cdot k \cdot d} (1 - T_{Al}^{3+})$$

onde B_u é a espessura da camada de óxido barreira por volt (nm V^{-1}), i é densidade de corrente, M_{Al} seria o peso atômico do Alumínio, n seria o número de elétrons do Al associado ao número de oxidação do alumínio. F é a constante de Faraday, k é a fração de alumínio na alumina, d é a densidade de

poros na alumina T é o numero de transporte de ions de alumínio, e V_p e t_p são voltagem e tempo, respectivamente, no ponto onde as duas partes retas da curva se cruzam.

Os valores de espessura calculados encontram-se dispostos na Tabela 7.

Tabela 7: Valor teórico da espessura total do óxido de AAP formado.

Exp.	Matriz fatorial			Espessura teórica do Oxido Total (μm)
	2^3 (Variáveis)			
	A	B	C	
1	+	+	-	4.70
2	+	+	+	2.82
3	+	-	+	4.94
4	-	+	-	3.13
5	-	-	-	4.09
6	-	+	+	2.35
7	+	-	-	4.54
8	-	-	+	2.70

Analisando os valores calculados da espessura teórica dos filmes formados de AAP foi possível observar que os filmes com maior e menor espessura são respectivamente os fabricados nas condições 3 e 6. Fazendo uma ressalva de que a densidade de corrente aplicada no filme com a maior espessura estava em seu maior nível (+), e o filme com menor espessura, a densidade de corrente estava em seu menor nível (-). Embora não se tenha o planejamento fatorial completo nesse caso, percebe-se também que a variável “Concentração do eletrólito” quando em seu menor nível (-) origina filmes de AAP com maiores espessuras. As outras duas variáveis, “Densidade de Corrente” e “Temperatura de eletrólito” também influenciaram na espessura do óxido

formado, porém sua análise se torna mais complexa em função da disposição dos resultados e sem o auxílio do planejamento fatorial para o cálculo dos efeitos cruzados nesse caso. Dessa forma, uma análise semi qualitativa dos efeitos indica que as variáveis “Concentração do Eletrólito” e “Densidade de Corrente” possuem efeitos bastante significativos sobre a espessura do óxido formado. Esses efeitos são esperados uma vez que maiores concentrações de eletrólito implicam em uma maior taxa de dissolução do óxido durante sua formação, tornando os filmes de AAP produzidos menos espessos. Por outro lado, como a taxa de formação do óxido (inclinação) aumenta com a “Densidade de corrente” aplicada, espera-se filmes mais espessos nesses casos também.

Retomando a análise dos efeitos sobre a resposta eletroquímica “Inclinação”, para a variável “Temperatura” do eletrólito” (B), que foi a segunda mais significativa, o efeito observado foi negativo, ou seja, com a elevação da temperatura a inclinação da curva decresce. Este efeito está associado com característica dos processos de dissolução do óxido que este caso seria intensificado (El-Mahdy and Mahmoud 1998). O aumento da temperatura também pode ocasionar uma mudança da viscosidade do eletrólito na qual a mobilidade iônica das espécies no eletrólito seria aumentada podendo reduzir a resistividade da solução alterando o campo elétrico sobre o filme e diminuindo o potencial e a taxa de anodização.

O efeito das variáveis cruzadas também precisa ser considerado. Embora menos significativos, observa-se claramente sua influência sobre a resposta “Inclinação”. Contudo, a interpretação desses efeitos cruzados é mais complexa e exige mais experimentos complementares para se descrever os processos químicos e físicos a ele associado.

Dando sequência à caracterização eletroquímica dos efeitos das variáveis nas respostas estudadas, podemos descrever os efeitos das variáveis sobre o “Potencial Máximo” com base nos dados apresentados na Tabela 6 e dispostos por um gráfico de Pareto na Figura 26. Da mesma forma que a resposta “Potencial Máximo”, a resposta “Potencial Estacionário”, disposto no gráfico de Pareto da Figura 27, também apresenta os efeitos mais significativos com as variáveis naturais “Temperatura do eletrólito” (B), “Densidade de corrente” (A) e “Concentração do Eletrólito” (C) em ordem decrescente de intensidade.

Nos gráficos de Pareto da Figura 26 e 27 pode-se notar semelhança na ordem de significância das variáveis e de seus efeitos, onde as três variáveis independentes foram as mais significativas, porém para o “Potencial Máximo” a combinação das variáveis “Densidade de corrente” e “Concentração do eletrólito” (A x C) e a “Densidade de corrente” e “Temperatura do eletrólito” (A X B) apresentaram discreta significância. Para a resposta “Potencial Estacionário” nenhuma combinação foi significativa estatisticamente.

Figura 26: Gráfico de Pareto de Efeito no Potencial Máximo.

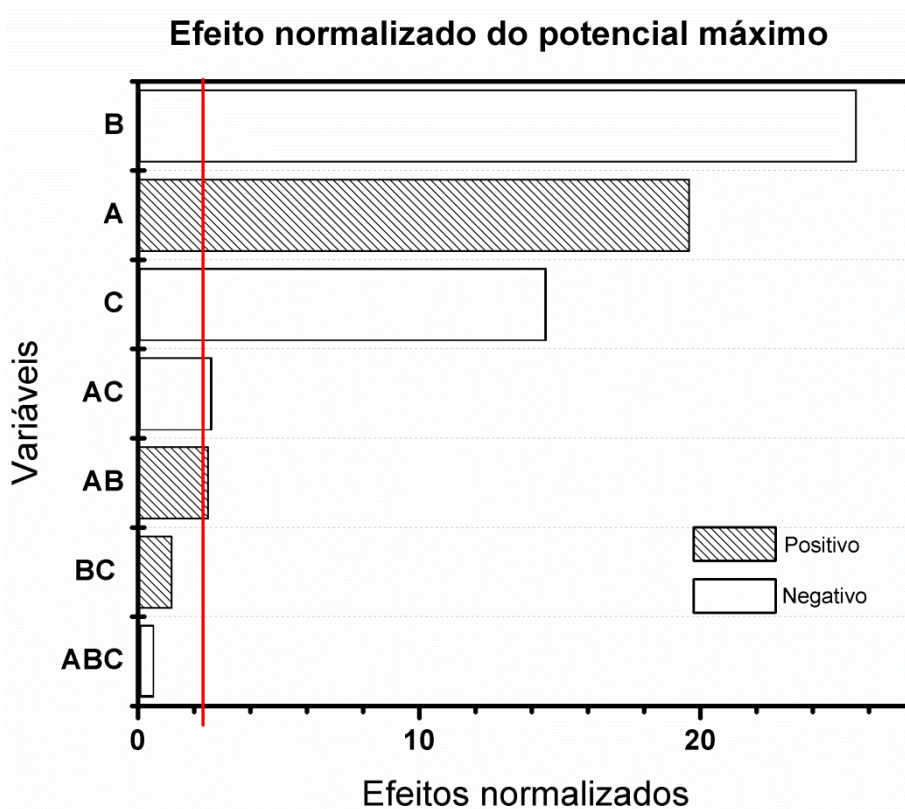
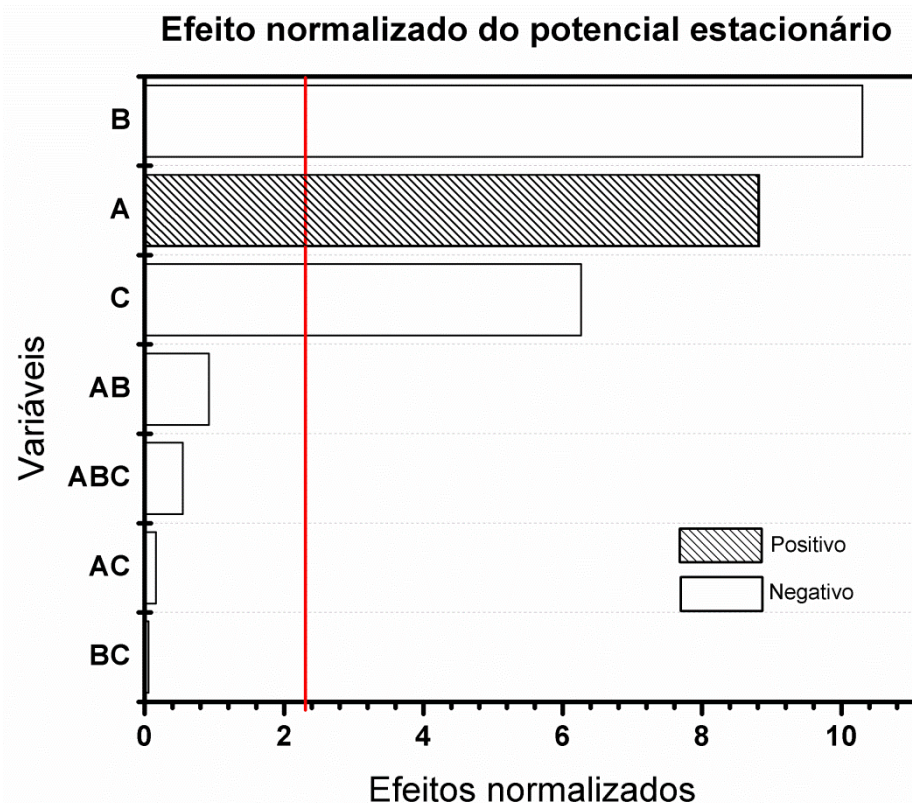


Figura 27: Gráfico de Pareto de Efeito para Potencial Estacionário.



De acordo com a análise dos gráficos de Pareto anteriores, a variável “Temperatura” (B) teve maior significância nas respostas de interesse, mas com efeito negativo. A diminuição do “Potencial Máximo” com o aumento da temperatura está relacionada com a taxa de dissolução do óxido formado que também diminui originando filmes com menor espessura (Diggle, Downie et al. 1969; Parkhutik 1986). Segundo Datta et al. o aumento da temperatura diminui a eficiência de corrente uma vez que o processo de dissolução é acelerado, reduzindo assim a incorporação de íons Al^{3+} no filme (Datta and Landolt 2000). Além disso, é importante ressaltar que a temperatura de anodização pode alterar vários processos importantes no crescimento e dissolução do óxido, tais como corrente iônica e viscosidade do eletrólito. Este último é muito importante para o processo de dissolução do filme de AAP uma vez que a dissolução depende da difusão das espécies iônicas. Assim, a viscosidade do eletrólito diminui com o aumento da temperatura e, conseqüentemente, potencial máximo diminui

também. Isto ocorre porque a velocidade do processo de dissolução torna-se expressiva, de modo que a diferença entre potencial máximo, relacionado com a espessura máxima do óxido barreira, e o potencial estacionário, no qual a velocidade de dissolução na base do poro (óxido/ eletrólito) é igual a velocidade de crescimento na interface metal/ óxido, diminui com a elevação da temperatura, justificando o efeito negativo desta variável para as respostas de potencial máximo e potencial estacionário.

Por outro lado, a variável “Densidade de corrente” (A) teve um efeito positivo para “Potencial máximo”, ou seja, houve um aumento da resposta quando a variável passou de um menor nível (-) para um maior (+). Esta variável tem grande influência no crescimento do filme e espessura do mesmo (Yahalom and Hoar 1970). A densidade de corrente aplicada na anodização implica em uma alteração de vários processos que ocorrem durante a anodização, como a mobilidade iônica na interface do eletrodo e formação de tensão na rede no interior do filme e estrutura do óxido formado (Yahalom and Hoar 1970; Archibald and Leach 1977).

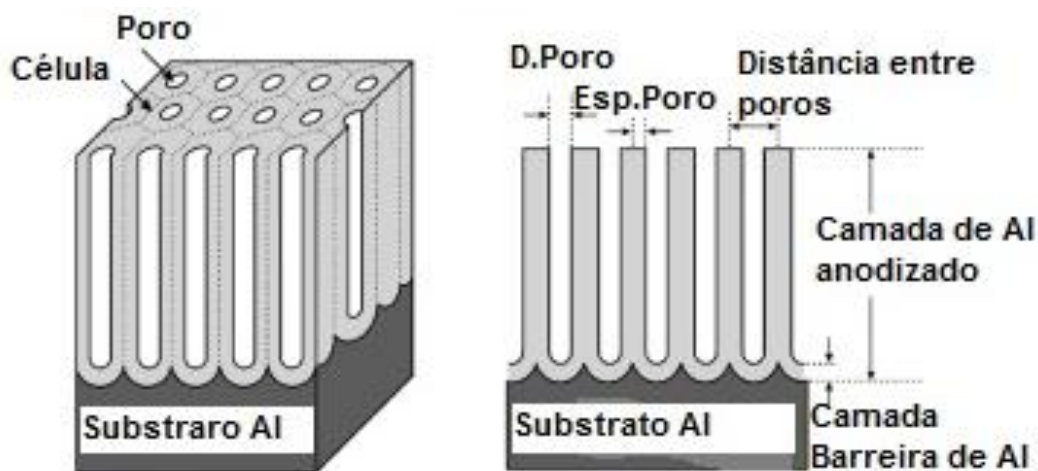
Para variável “Concentração do eletrólito” (C), que obteve efeito negativo sobre as respostas, para o “Potencial máximo” isso está associado a um aumento na concentração de ânions do eletrólito disponíveis na interface do metal durante a anodização, o que ocasiona uma incorporação maior no interior do filme e intensifica a formação dos caminhos de penetração para a formação do poro. De uma forma geral, o aumento na concentração do eletrólito tende diminuir o potencial anódico pela redução da resistividade da solução, que diminui o campo elétrico.

4.3 Caracterização Morfológica de AAP.

A caracterização morfológica dos filmes de AAP permitiu relacionar o efeito das variáveis de preparo na estrutura morfológica obtida dos filmes visando identificar dentre todos os experimentos as melhores respostas de formação dos poros. A etapa de análise dos efeitos das variáveis na morfologia dos filmes será feita utilizando um software de tratamento de imagem (*ImageJ*®) que permitirá extrair parâmetros da morfologia dos filmes de óxido.

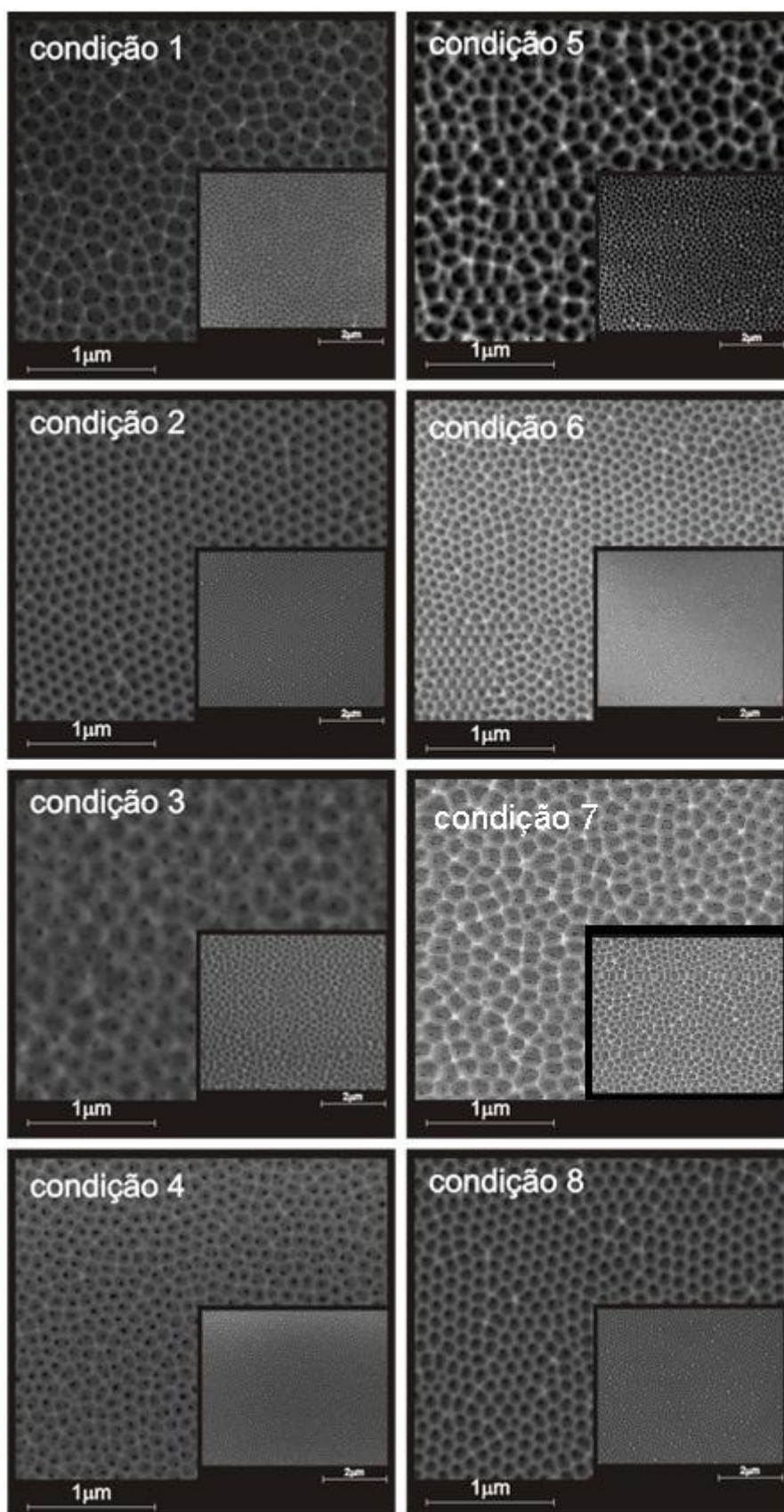
Dentre estes parâmetros podemos destacar o diâmetro de poro, o raio de poro, a espessura da camada porosa e a homogeneidade da distribuição de poros. Nesse trabalho será determinado o raio do poro nas amostras utilizando o referido software. A Figura 28 ilustra uma estrutura morfológica idealizada de filmes de AAPs e a definição de cada parâmetro que pode ser analisado (Sulka, Stroobants et al. 2002).

Figura 28: Esquema de estrutura de AAP idealizada e suas características.



A Figura 29 apresenta as micrografias dos filmes de AAP preparadas após a segunda anodização. As micrografias foram realizadas com aumento de 50x e 100x. Além disso, foram registradas 3 regiões distintas em cada amostra com cada aumento para se fazer a análise estatística dos parâmetros morfológicos utilizando o software de tratamento de imagem. Todas as condições experimentais descritas no planejamento fatorial apresentaram amostras com a formação de nanoporos e certas regiões de domínio e homogeneidade com algumas diferenças que serão discutidas a seguir.

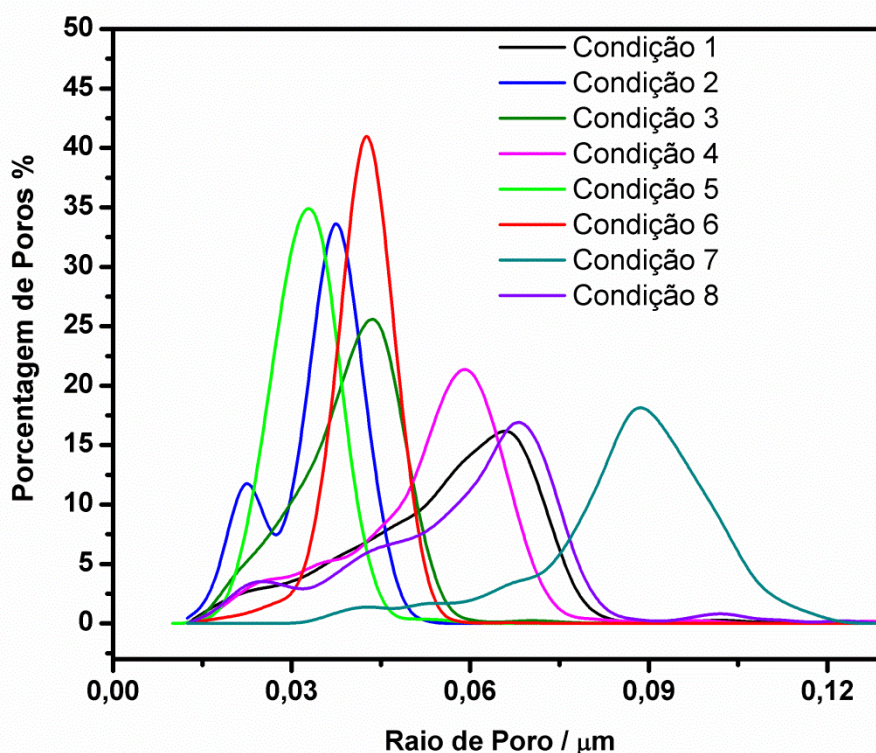
Figura 29: Micrografia eletrônica de varredura das amostras de AAP para análises iniciais de morfologia obtidas nas condições de preparo dispostas nas Tabelas 1 e 2.



Pode-se verificar que existem micrografias apresentadas na Figura 29 com regiões de maior ou menor regularidade de poros dependendo das condições experimentais utilizadas. Contudo, nota-se que algumas amostras apresentam muitas irregularidades e isso pode estar relacionado com a etapa da remoção de óxido após a primeira anodização, que pode não ter sido totalmente completada, ou mesmo, para algumas condições, o sistema não ter atingido o potencial estacionário durante a segunda anodização.

A análise pelo software image J® das micrografias dos filmes de AAP possibilitou delinear a quantidade de poros formados nos substratos pelo raio médio dos poros (μm) em cada condição de formação, Figura 30.

Figura 30: Curva de porcentagem de poro em função do raio médio de poro formado nas condições experimentais empregadas.



Na figura acima é possível identificar uma diferença expressiva de tamanho de raio de poro para cada condição de filme, onde observa-se que a condição **6** foi a que apresentou a maior porcentagem de poro em função do tamanho do raio, isto é que apresentou maior uniformidade de raio de poro no filme formado de AAP. A combinação das variáveis utilizadas pode ser analisada

como a de melhor escolha para se trabalhar no filme de AAP em trabalhos futuros como um sensor óptico, onde é exigida grande regularidade e homogeneidade de raio de poro no filme. Com a ressalva de que todas as condições realizadas para formação de AAP formaram nanoporos no filme e podem ser utilizadas para outro tipo de aplicação levando em consideração as inúmeras possibilidades de um material diferenciado como a alumina. Para um melhor entendimento da morfologia apresentada será disposto em uma tabela os dados retirados da curva de raio de poro.

Na Tabela 8 estão os valores referentes aos raios de poro obtidos na análise para cada condição experimental realizada., os dados forma retirados da faixa que apresentou uma maior concentração de poros em porcentagem (%).

Tabela 8 : Tabela de raio de poro obtidos para cada condição experimental. Os dados foram retirados da faixa que apresentou uma maior concentração de poros em porcentagem (%) da Figura 30.

Exp.	Matriz fatorial			Raio de Poro	Porcentagem
	2 ³ (Variáveis)			(μm)	de poros (%)
	A	B	C		
1	+	+	-	0.056 ± 0.0037	16.4
2	+	+	+	0.039 ± 0.0037	33.4
3	+	-	+	0.053 ± 0.0037	25.5
4	-	+	-	0.037 ± 0.0037	21.4
5	-	-	-	0.053 ± 0.0037	34.9
6	-	+	+	0.034 ± 0.0037	40.9
7	+	-	-	0.082 ± 0.0037	18.4
8	-	-	+	0.039 ± 0.0037	17.0

De um modo geral, a análise revelou valores de raios de poros entre 0.080 e 0.030 μm, dependendo das condições utilizadas. Além disso, notam-se também através da Figura 29, poucos domínios com alta regularidade de poros. Analisando os resultados para raio de poro nota-se que a condição **6** foi a que apresentou menor raio, **0.034 ± 0.0037 μm**, e a maior em porcentagem desses

poros. Dessa forma, fica evidente uma faixa de distribuição dos raios menores em relação às restantes, indicando uma maior regularidade na distribuição dos poros formados no filme de AAP para esta condição. Lembrando que as condições utilizadas nesta condição foram, “Densidade de Corrente” nível (-), “Temperatura do eletrólito” nível (+) e “Concentração do eletrólito” nível (+).

A condição que apresentou um maior raio de poro foi a 7, **0.082 ± 0.0037** μm , porém com uma das menores porcentagens de poros nesta faixa, indicando uma menor homogeneidade dos poros no filme. Note que a condição 6 e 7 têm condições experimentais opostas.

4.3.1 Estudo dos efeitos de Morfologia

O estudo dos efeitos das variáveis sobre a morfologia dos filmes de AAP, no caso o raio de poro, está apresentada na Tabela 9 abaixo ilustrando o efeito calculado de cada variável e seu erro global.

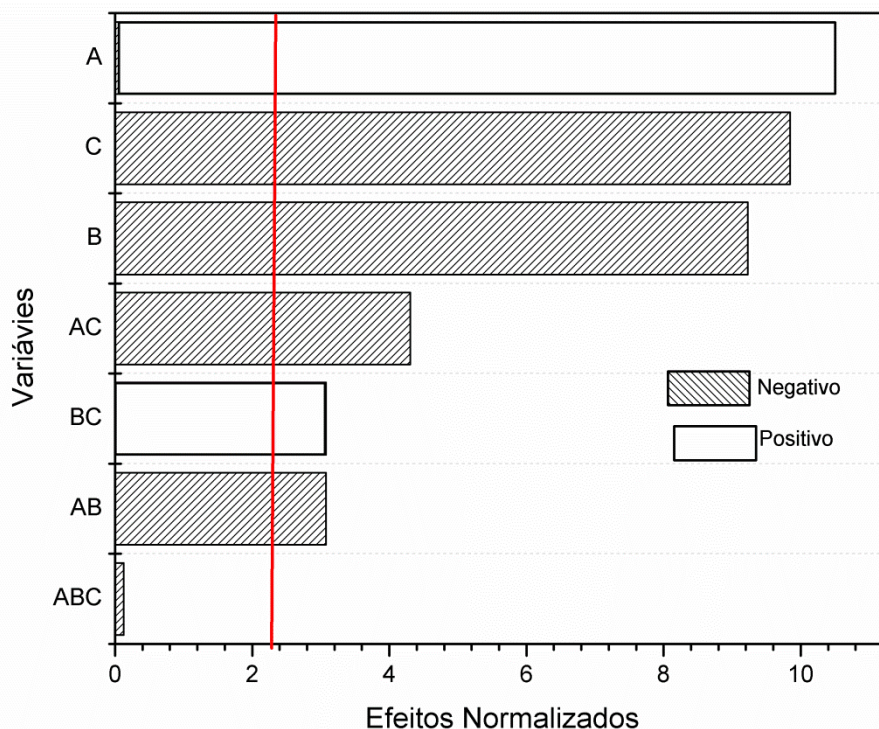
Tabela 9: Tabela dos efeitos das variáveis sobre o raio de poro, efeitos com valor negativo estão em destaque.

Variáveis estudadas	Efeitos para raio de poro (μm)
Efeitos principais \pm Erro global	
Densidade de corrente (A)	0.0170 \pm 0.0032
Temperatura (B)	-0.0150 \pm 0.0032
Concentração (C)	-0.0160 \pm 0.0032
Efeitos de Interação entre 2 variáveis \pm Erro global	
A x B	-0.0050 \pm 0.0032
A x C	-0.0071 \pm 0.0032
B x C	0.0050 \pm 0.0032
Efeitos de Interação entre 3 variáveis \pm Erro global	
A x B x C	-0.0002 \pm 0.0032

Observando os efeitos das variáveis, novamente a “Densidade de corrente” indica um maior valor para medida de raio de poro, seguido da “Temperatura do eletrólito” e da “Concentração do eletrólito”. Por outro lado, os efeitos cruzados entre 2 das variáveis apresentaram valores baixos mas significantes, e a interação entre as 3 apresentou um valor menor que o erro global dos efeitos, logo, não apresentando significância estatística dentro da amostragem analisada.

A seguir são apresentados os resultados obtidos através de análise estatística dos valores exibidos na Tabela 9 para estudo dos efeitos da morfologia do filme de AAP com gráfico de Pareto (Figura 31) para avaliar os efeitos das variáveis escolhidas tanto individualmente como combinadas. Como já descrito anteriormente no texto, a linha de confiabilidade no gráfico representa o que é relevante para efeito estatístico na morfologia do filme variáveis que ultrapassam pela direita.

Figura 31: Gráfico de Pareto para estudo dos efeitos das variáveis no raio de poro de AAP.



A linha de confiabilidade estatística para morfologia demonstra que todas as variáveis foram representativas, individualmente ou combinadas em pares, com exceção do efeito de interação entre 3 variáveis. Como esperado, a variável “Densidade de corrente” apresenta o maior efeito normalizado. Quando esta variável passa de seu menor nível para o de maior nível, isto origina poros com tamanho de raio maior. Este efeito já foi observado por outros autores (Nielsch, Choi et al. 2002), resultados de Shingubara e colaboradores, onde mostram que, para medidas potencioestáticas, os diâmetros dos poros e das células hexagonais que os contém aumentam com o aumento da voltagem de anodização (Shingubara 2003).

A variável “Concentração do eletrólito”, com efeito negativo, indica que com o aumento da concentração do eletrólito há uma diminuição média de **-0.0160 ± 0.0032 μm** no raio de poro. Este resultado nos trás surpresa, pois se esperava uma proporcionalidade direta entre a concentração do eletrólito e tamanho de poro. O efeito inesperado pode estar relacionado com a concentração de íons no interior e base de poro. De uma forma geral, o aumento na concentração do eletrólito tende diminuir o potencial anódico pela redução da resistividade da solução. Há um gradiente associado à concentração de íons e ao campo elétrico no canal do poro durante a anodização. Assim, há um aumento na concentração de ânions do eletrólito disponíveis na interface do metal na base dos poros, o que ocasiona uma incorporação maior no interior do filme e intensifica a formação dos caminhos de penetração durante a sua formação.

Já a temperatura apresentou efeito negativo no raio de poro. Este efeito já foi relatado em outros trabalhos (Choo and Devereux 1975; Bocchetta, Capannelli et al. 2002; Sulka 2008; Zaraska, Sulka et al. 2011), contradizendo a maioria dos trabalhos propostos na literatura de que com o aumento da temperatura o poder de dissolução do óxido é intensificado. Em seu trabalho de revisão, Sulka observou como parâmetros experimentais e a morfologia dos poros formados estão relacionados com o efeito da temperatura do eletrólito sobre o diâmetro médio dos poros em diferentes densidades de corrente aplicada. Pode-se verificar que em alguns casos o aumento de temperatura do eletrólito diminuiu o diâmetro médio dos poros (Zaraska, Sulka et al. 2011). No entanto, não há uma explicação na referência citada sobre a causa desse efeito. Esse efeito foi observado somente nas anodizações que utilizavam ácido oxálico como eletrólito.

Nos outros casos, em que se empregam eletrólitos fosfatados, o aumento da concentração do eletrólito leva a um aumento médio de raio de poro (Montero-Moreno, Sarret et al. 2010).

5. Conclusão.

O trabalho foi dividido em duas etapas para traçar um perfil dos filmes de alumina, frisando que em todas as condições experimentais realizadas houve formação de alumina.: Caracterização eletroquímica e Caracterização Morfológica.

No estudo dos efeitos referentes a caracterização eletroquímica, para a resposta de inclinação da curva de anodização, de acordo com o gráfico de Pareto, o efeito mais acentuado foi observado com a variável “Densidade de Corrente”, sendo seu efeito positivo, e que a “Temperatura do eletrólito” e a “Concentração do eletrólito” combinadas apresentaram-se efeito positivo menos significativas. O fato do efeito de densidade de corrente ter sido positivo indicou que houve um aumento da taxa de crescimento do óxido barreira quando a variável estava em seu maior nível.

Considerando o crescimento do óxido barreira, os valores calculados da espessura teórica dos filmes formados de AAP foi possível observar que os filmes com maior e menor espessura são respectivamente os fabricados nas condições 3 e 6, onde a densidade de corrente aplicada no filme com a maior espessura estava em seu maior nível (+), e o filme com menor espessura estava em seu menor nível (-).

Para a resposta “Potencial Máximo” a variável “Temperatura” (B) teve uma maior significância nas respostas de interesse, porém com um efeito negativo observando os gráficos de Pareto. A diminuição do “Potencial Máximo” com o aumento da temperatura está relacionada com a taxa de dissolução do óxido formado que também diminuiu apresentando filmes menos espessos. Já, a variável “Densidade de corrente” (A) teve um efeito positivo para “Potencial máximo”. Esta variável apresentou grande influência no crescimento do filme e espessura do mesmo.

A variável “Concentração do eletrólito” (C) apresentou um efeito negativo sobre as respostas de interesse, para o “Potencial máximo” isso está associado a

um aumento na concentração de ânions do eletrólito disponíveis na interface do metal durante a anodização. “Já para “Potencial Estacionário”, as variáveis “Temperatura”, “Densidade de corrente” e “Concentração do eletrólito” respectivamente apresentaram significância individualmente, mas nenhuma significância quando combinadas.

Caracterização Morfológica:

Como podia se esperar no estudo dos efeitos da caracterização morfológica do filme, a variável “Densidade de corrente” apresentou o maior efeito normalizado. Quando esta variável passa de seu menor nível para o de maior nível, isto origina poros com tamanho de raio maior. Este efeito já foi observado por outros autores onde mostram que, para medidas potencioestáticas, os diâmetros dos poros e das células hexagonais que os contém aumentam com o aumento da voltagem de anodização(Shingubara 2003).

A variável “Concentração do eletrólito”, teve um efeito negativo, indicando que com o aumento da concentração o eletrólito há uma diminuição média de **-0.0160 ± 0.0032 μm** no raio de poro. Este resultado não era o esperado, pois se esperava uma proporcionalidade entre a concentração do eletrólito e tamanho de poro, que pode estar relacionado com a concentração de íons no interior e base de poro. Onde o aumento na concentração do eletrólito tende diminuir o potencial anódico pela redução da resistividade da solução. Já a “Temperatura” apresentou efeito negativo no raio de poro, contrariando a maioria dos trabalhos propostos na literatura de que com o aumento da temperatura o poder de dissolução do óxido é intensificado. Em alguns casos o efeito negativo da temperatura no raio de poro foi observado, se tratando em ácido oxálico.

Como a alumina se aplica em diferentes áreas da nanotecnologia por suas diversas propriedades interessantes, todas elas seriam usuais em algum tipo de aplicação tecnológica, seja em templates ou não. Para este trabalho que caminha em direção de um projeto maior onde a alumina será aplicada em um futuro sensor óptico pelas características de luminescência da AAP, a condição 6 que apresentou melhor regularidade de poros no filme e menor raio

de poros formados seria a condição ideal para se trabalhar em experimentos futuros

7. Referências Bibliográficas

- ABD-ELNAIEM, A. M., A. M. MEBED, et al. "Effect of the Anodization Parameters on the Volume Expansion of Anodized Aluminum Films." International Journal of Electrochemical Science ,v.8: pg.10515-10525. (2013).
- ADAMS, G. B. AND P. VANRYSELBERGHE. "Anodic polarization of zirconium at low potentials - formation rates, formation field, electrolytic parameters, and film thicknesses of very thin oxide films." Journal of the Electrochemical Society ;v.102,pg. 502-511. (1955).
- ALBELLA, J. M., I. MONTERO, et al.. "Electron Injection and Avalanche During the Anodic-Oxidation of Tantalum." Journal of the Electrochemical Society ;v.131(5): pg.1101-1104(1984).
- ALBELLA, J. M., I. MONTERO, et al.. "A Theory of Avalanche Breakdown During Anodic-Oxidation." Electrochimica Acta .v.32. (1987)pg. 255-258.
- ARCHIBALD, L. C. AND J. S. L. LEACH (1977). "Anodic-Oxidation of Zirconium .1. Growth Stresses in Anodic ZrO₂ Films." Electrochimica Acta ; v.22: pg.15-20.
- BARROS-NETO, B., I. S. SACRAMÍNIO, et al. "Como fazer experimentos: pesquisa e desenvolvimento na ciência e na indústria". Campinas, (2001).Editora da UNICAMP.
- BECK, G. AND K. PETRIKOWSKI. "Influence of the microstructure of the aluminum substrate on the regularity of the nanopore arrangement in an alumina layer formed by anodic oxidation." Surface & Coatings Technology ;v.202: pg.5084-5091. (2008).
- BENGOUGHT, C. A. S., G. (1923).
- BOCCHETTA, P., SUNSERI, C., BOTTINO, A., G. CAPANNELLI, CHIAVAROTTI, G., PIAZZA, S., et al.. "Asymmetric alumina membranes electrochemically formed in oxalic acid solution." Journal of applied electrochemistry;v. 32:pg. 977-985. (2002).
- BOX, G. E. P., W. G. HUNTER, et al. Statistic for experiments: an introduction to design, data analysis, and model building. New York, (1978).John Wiley & Sons.
- CARDOSO, M. L.. Nanoarquitetura em sistemas de alumina anódica porosa e configurações magnéticas de partículas de Co eletrodepositadas. Programa de Pós-Graduação em Física da Matéria Condensada . (2005).São Carlos, Ufscar: 140 pg.
- CHOI, J., K. NIELSCH, et al. "Fabrication of monodomain alumina pore arrays with an interpore distance smaller than the lattice constant of the imprint stamp." Journal of Vacuum Science & Technology B ;v.21:pg 763-766.(2003).
- CHOO, Y. H. AND O. F. DEVEREUX. "Barrier-type aluminum-oxide films formed under prolonged anodizing .1. influence of anodizing parameters on film morphology." Journal of the Electrochemical Society ;v.122: pg.1645-1653. (1975).
- DATTA, M. AND D. LANDOLT. "Fundamental aspects and applications of electrochemical microfabrication." Electrochimica Acta ;v.45: pg .2535-2558. (2000).

- DI QUARTO, F., S. PIAZZA, et al.. "A Phenomenological approach to the mechanical breakdown of anodic oxide films on zirconium." Corrosion Science ;v.**26**:pg. 213-221. (1986)
- DIGGLE, J. W., T. C. DOWNIE, et al. (1969). "Anodic Oxide Films on Aluminum." Chemical Reviews **69**(3): 365-382.
- DIQUARTO, F., S. PIAZZA, et al. "Breakdown Phenomena During the Growth of Anodic Oxide-Films on Zirconium Metal - Influence of Experimental Parameters on Electrical and Mechanical Breakdown." Journal of the Electrochemical Society; v.**131**:pg. 2901-2906. (1984).
- EL-MAHDY, G. A. AND S. S. MAHMOUD "Effect of different acid anions on kinetics of the formation and dissolution behavior of anodic zirconium oxide." Corrosion ,v.**54**: pg.354-361. (1998).
- FRATILA- APACHITEI, L. E., et .al. "Influence of substrate microstructure on the growth of anodic oxide layer." Eletrochimica Acta v.**49**: pg.1127-1140. (2004).
- GOMES, M. A. B., S. ONOFRE, et al. "ANODIZATION OF NIOBIUM IN SULFURIC-ACID MEDIA." JOURNAL OF APPLIED ELECTROCHEMISTRY ,v.**21**: pg.1023-1026. (1991).
- GRZEGORZ, D. S. Highly Ordered Anodic Porous Alumina Formation by Self-Organized Anodizing. Nanostructured Materials in Electrochemistry (First Edition). A. Eftekhari. Berlin, (2008), Wiley-VCH:pg. 1-116.
- IKONOPISOV, S. (1977). "Theory of Electrical Breakdown During Formation of Barrier Anodic Films." Electrochimica Acta **22**(10): 1077-1082.
- IKONOPISOV, S., A. GIRGINOV, et al. "Electrochemical breaking down of barrier anodic films during their formation." Electrochimica Acta ,v.**24**: 451-456. (1979).
- ITAYA, K., S. SUGAWARA, et al. "Properties of porous anodic aluminum-oxide films as membranes." Journal of Chemical Engineering of Japan ,v.**17**: pg.514-520. (1984).
- JESSENSKY, O., F. MULLER, et al. (1998). "Self-organized formation of hexagonal pore arrays in anodic alumina." Applied Physics Letters **72**(10): 1173-1175.
- KANG, H.-J. K., D.; PARK, S-J.; YOO, J-B. & RYU, Y. (2006). "Controlled drug release using nanoporous anodic aluminium oxide on stent." Thin Solid Films: XXX-XXX.
- KELLER, F., M. S. HUNTER, et al. "Structural features of oxide coatings on aluminum." Journal of the Electrochemical Society ,v.**100**: pg.411-419. (1953).
- KOBAYASHI, R. "Thermal print head for use in e.g. bar code printer, has heating resistor layer provided on support substrate i.e. alumina substrate, and heat-emitting part provided on heat retention layer", TOSHIBA HOKUTO DENSHI KK (TOSH-Non-standard): 10.
- KYOTANI, T., W. H. XU, et al. "Chemical modification of carbon-coated anodic alumina films and their application to membrane filter." Journal of Membrane Science ,v.**196**:pg. 231-239, (2002).
- LANDOLT, D. (1987)."Fundamental-aspects of electropolishing." Electrochimica Acta **32**(1): 1-11.
- LEACH, J. S. L. AND B. R. PEARSON. "The Conditions for Incorporation of Electrolyte Ions into Anodic Oxides." Electrochimica Acta ,v.**29**:pg. 1263-1270. (1984).

- LEACH, J. S. L. AND B. R. PEARSON "The Effect of Foreign Ions Upon the Electrical Characteristics of Anodic ZrO_2 Films." Electrochimica Acta,v. **29**: pg.1271-1282, (1984).
- MASUDA, H.. Ordered porous nanostructures and applications. Highly ordered nanohole arrays in anodic porous alumina. S. Science. New york, (2005), Wehrspohn: pg.37-55.
- MASUDA, H. AND K. FUKUDA. "Ordered Metal Nanohole Arrays Made by a 2-Step Replication of Honeycomb Structures of Anodic Alumina." Science ,v.**268**: pg.1466-1468,(1995).
- MASUDA, H., T. MIZUNO, et al. "Fabrication of Pt Microporous Electrodes from Anodic Porous Alumina and Immobilization of God into Their Micropores." Journal of Electroanalytical Chemistry,v. **368**:pg. 333-336. (1994).
- MASUDA, H., M. OHYA, et al. "Photonic band gap in anodic porous alumina with extremely high aspect ratio formed in phosphoric acid solution." Japanese Journal of Applied Physics Part 2-Letters ,v.**39**:pg. L1039-L1041. . (2000)
- MASUDA, H., H. YAMADA, et al. "Highly ordered nanochannel-array architecture in anodic alumina." Applied Physics Letters ,v.**71**: pg.2770-2772. (1997).
- MATSUI, Y., K. NISHIO, et al. "Highly ordered anodic porous alumina by imprinting using Ni molds prepared from ordered array of polystyrene particles." Japanese Journal of Applied Physics Part 1-Regular Papers Brief Communications & Review Papers ,v.**44**: pg.7726-7728. (2005).
- MIKULSKAS, I., S. JUODKAZIS, et al."Aluminum oxide photonic crystals grown by a new hybrid method." Advanced Materials ,v.**13**: pg.1574.(2001).
- Montero-Moreno, J. M., M. Sarret, et al. "Self-ordered porous alumina by two-step anodizing at constant current: Behaviour and evolution of the structure." Microporous and Mesoporous Materials, v.**136**: pg.68-74. (2010).
- MONTERO, I., J. M. ALBELLA, et al. "Influence of Electrolyte Concentration on the Anodization and Breakdown Characteristics of Ta_2O_5 Films." Journal of the Electrochemical Society ,v.**132**: pg.814-818. (1985).
- MOZALEV, A., S. MAGAINO, et al. "The formation of nanoporous membranes from anodically oxidized aluminium and their application to Li rechargeable batteries." Electrochimica Acta,v. **46**:pg.2825-2834. (2001).
- NIELSCH, K., J. CHOI, et al. "Self-ordering regimes of porous alumina: The 10% porosity rule." Nano Letters ,v.**2**: pg.677-680. (2002).
- O'SULLIVAN, J., WOOD,G.C. "Morphology and mechanism of formation of porous anodic films on aluminium." Proceedings - Royal Society ,v.**317**: pg.511- 543. (1970)
- OLIVEIRA, C. P. d.. Obtenção de Filmes Nanoporosos de Al_2O_3 Preparados Anodicamente, (Tese de Doutorado em Ciências) Universidade Federal de São Carlos,Departamento de Química. (2006).
- PARKHUTIK, V. P. "The initial-stages of aluminum porous anodization studied by auger-electron spectroscopy." Corrosion science,v. **26**:pg. 295-310. (1986).

- PARKHUTIK, V. P., J. M. ALBELLA, et al.. Eletric Breakdown in Anodic Oxide Films. Modern Aspects of Electrochemistry. B. Conway, J. White and J. O. M. Bockris. New York, (1992) Plenum Press. v.23: pg.391.
- PARKHUTIK, V. P. AND V. I. SHERSHULSKY . "Theoretical modeling of porous oxide-growth on aluminum." Journal of Physics D-Applied Physics ,v.**25**: pg.1258-1263. (1992).
- PATERMARAKIS, G.. "Development of a theory for the determination of the composition of the anodizing solution inside the pores during the growth of porous anodic Al₂O₃ films on aluminium by a transport phenomenon analysis." Journal of Electroanalytical Chemistry ,v.**447**(1-2): pg.25-41. (1998)
- PATERMARAKIS, G., P. LENAS, et al. "Kinetics of growth of porous anodic al₂o₃ films on al metal." Electrochimica Acta ,v.**36**: pg.709-725. (1991)
- PATERMARAKIS, G. P., G); PAPANDREADIS, N (PAPANDREADIS, N) "Study on the kinetics of growth of porous anodic al₂o₃ films on al metal." Electrochimica acta ,v.**38**: pg.2351-2361. (1993).
- PRINGLE, J. P. S. (1980). "The Anodic-Oxidation of Superimposed Metallic Layers - Theory." Electrochimica Acta **25**(11): 1423-1437.
- SALIH, S. A., A. A. A. Khalek, et al. "Macroscopic kinetic-studies of anodic oxide-film growth on hafnium." (1991).Bulletin de la Societe Chimique de France(5): pg.665-670.
- SANTOS, A., V. S. BALDERRAMA, et al. "Nanoporous Anodic Alumina Barcodes: Toward Smart Optical Biosensors." Advanced Materials ,v.**24**: pg.1050-1054. (2012).
- SAUER, G., G. BREHM, et al. "Highly ordered monocrystalline silver nanowire arrays." Journal of Applied Physics ,v.**91**: pg.3243-3247. (2002).
- Shingubara, S. "Fabrication of nanomaterials using porous alumina templates." Journal of Nanoparticle Research,v. **5**: pg.17-30. (2003).
- SKELDON, P., G. E. THOMPSON, et al. "Formation of relatively pure alumina films by anodic polarization." Thin Solid Films ,v.**148**: pg.333-341. (1987).
- SUL, Y. T., C. B. JOHANSSON, et al.. "The electrochemical oxide growth behaviour on titanium in acid and alkaline electrolytes." Medical Engineering & Physics ,v.**23**: pg.329-346. (2001)
- SULKA, G. D.. Highly ordered anodic porous alumina formation by self anodizing. Nanostructured materials in electrochemistry. Eftekhari,(2008). wiley.v. **1**: pg.1-116.
- SULKA, G. D., S. STROOBANTS, et al. "Synthesis of well-ordered nanopores by anodizing aluminum foils in sulfuric acid." Journal of the Electrochemical Society ,v.**149**: pg.D97-D103. (2002).
- TAKAHASHI, H., K. FUJIMOTO, et al. "Effect of pH on the distribution of anions in anodic oxide-films formed on aluminum in phosphate solutions." Journal of the Electrochemical Society,v. **135**: pg.1349-1353. (1988).
- TAKAHASHI, H. AND M. NAGAYAMA. "Determination of porosity of anodic oxide-films on aluminum by pore-filling method." Corrosion Science ,v.**18**: pg.911-&.(1978).
- THOMPSON, G. E.. "Porous anodic alumina: Fabrication, characterization and applications." Thin Solid Films ,v.**297**:pg. 192-201. (1997).
- THOMPSON, G. E. AND G. C. WOOD. Treatise on Materials Science and Technology. New York, (1983). Academic Press.

- TOUSEK, J. "Electropolishing of metals in alcoholic solution of sulfuric-acid." Electrochimica Acta ,v.**22**: pg.47-50. (1977).
- TRIVINHO-STRIXINO, F., H. A. GUERREIRO, et al. "Active waveguide effects from porous anodic alumina: An optical sensor proposition." Applied Physics Letters ,v.**97**: pg.011902-011903. (2010).
- VELCIU, G., F. GRIGORE, et al. "Synthesis and characterization of alumina microspheres." Revista Romana De Materiale-Romanian Journal of Materials ,v.**42**: pg.69-75. (2012).
- VETTER, K. J. Electrochemical Kinetics. . Theoretical and Experimental Aspects. A. Press. N. York, (1967).: pg.355.
- VRUBLEVSKY, I., A. JAGMINAS, et al. "Effect of heat treatment on the structure of incorporated oxalate species and photoluminescent properties of porous alumina films formed in oxalic acid." Applied Surface Science ,v.**254**: pg.7326-7330. (2008).
- YAHALOM, J. and T. P. HOAR. "Galvanostatic anodizing of aluminium." Electrochimica Acta v.**15**:pg. 877-&. (1970)
- Yahalom, J. and J. ZAHAVI. "Electrolytic breakdown crystallization of anodic oxide films on Al, Ta and Ti." Electrochimica Acta,v. **15**: pg.1429-1435. (1970)
- ZARASKA, L., G. D. SULKA, et al. "Anodic alumina membranes with defined pore diameters and thicknesses obtained by adjusting the anodizing duration and pore opening/widening time." Journal of Solid State Electrochemistry ,v.**15**: pg.2427-2436. (2011).