

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS
CENTRO DE CIÊNCIAS E TECNOLOGIAS PARA A SUSTENTABILIDADE
CAMPUS DE SOROCABA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA DOS MATERIAIS

KARINA RODRIGUES DA SILVA

CARACTERIZAÇÃO DA ALUMINA ANÓDICA POROSA MODIFICADA POR PLASMA

SOROCABA

2015

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS
CENTRO DE CIÊNCIAS E TECNOLOGIAS PARA A
SUSTENTABILIDADE
CAMPUS DE SOROCABA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA DOS MATERIAIS

KARINA RODRIGUES DA SILVA

**CARACTERIZAÇÃO DA ALUMINA ANÓDICA POROSA MODIFICADA
POR PLASMA**

Dissertação apresentada ao
Programa de Pós-Graduação em Julho,
2015, para obtenção do título de mestre
em Ciência dos Materiais.

Orientação: Prof. Dr.
Francisco Trivinho Strixino

SOROCABA

2015

Rodrigues da Silva, Karina

Caracterização da alumina anódica porosa modificada por plasma / Karina Rodrigues da Silva. -- 2015.

57 f. : 30 cm.

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

Orientador: Francisco Trivinho Strixino

Banca examinadora: Giovanni Pimenta Mambrini, Nilson Cristino da Druz

Bibliografia

I. Alumina anódica porosa. 2. Modificação por plasma. 3. Molhabilidade. I. Orientador. II. Universidade Federal de São Carlos. III. Título.


FOLHA DE APROVAÇÃO

KARINA RODRIGUES DA SILVA

**“CARACTERIZAÇÃO DA ALUMINA ANÓDICA POROSA MODIFICADA POR
PLASMA”**

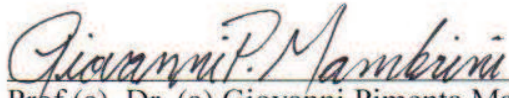
Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Ciência dos Materiais - PPGCM, para obtenção do título de mestre em Ciência dos Materiais. Área de concentração Nanociência e Nanotecnologia de Materiais, da Universidade Federal de São Carlos. Sorocaba, 29 de junho de 2015.

Orientador(a)



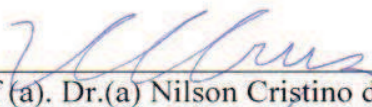
Prof (a). Dr.(a) Francisco Trivinho Strixino
UFSCar – Universidade Federal de São Carlos, campus Sorocaba

Examinador(a)



Prof (a). Dr. (a) Giovanni Pimenta Mambrini
UFSCar – Universidade Federal de São Carlos, campus Sorocaba

Examinador(a)



Prof (a). Dr.(a) Nilson Cristino da Cruz
UNESP – Universidade Estadual Paulista “Julio de Mesquita Filho, campus Sorocaba



DEDICATÓRIA

Aos meus filhos Karolina, Natália e Felipe.

Agradecimentos

- A Deus.
- Ao Professor Francisco Trivinho Strixino pela orientação e paciência.
- À Professora Elidiane Cipriano Rangel.
- Aos colegas de laboratório.
- À FINEP1 UFSCar Sorocaba, pelo espaço cedido para preparação das amostras.
- LaPTec Unesp Sorocaba, pelo espaço cedido para a preparação das amostras.
- LNnano CNPEM Campinas, pelo curso e espaço para caracterização morfológica por microscopia eletrônica de varredura (MEV).
- Ao meu marido Sandro, pela paciência, apoio e incentivo.

RESUMO

SILVA, Karina Rodrigues. Caracterização da alumina anódica porosa modificada por plasma: 2016. 000 f. Dissertação (Mestrado em Ciência dos Materiais) – Universidade Federal de São Carlos, Sorocaba, ano.

Neste trabalho foram investigadas as propriedades de molhabilidade das superfícies nanoestruturadas da alumina anódica porosa (AAP) modificadas por plasma. Os filmes de AAP foram produzidos sobre substrato de alumínio pelo método de anodização potenciostática em duas etapas em solução de ácido oxálico. Após a fabricação, as amostras foram submetidas a um tratamento a plasma (com oxigênio) ou a deposição a plasma (em HMDSO ou em uma mistura de HMDSO e argônio). Antes das modificações das superfícies, removeram-se as impurezas das amostras através de técnicas de limpeza a plasma.

No tratamento a plasma, o gás oxigênio foi utilizado para a obtenção de superfícies hidrofílicas. Por outro lado, para tornar a superfície hidrofóbica ou menos hidrofílica, foram feitas duas séries de deposição a plasma, uma contendo uma mistura de argônio e HMDSO e outra série somente com HMDSO. O tratamento ou deposição a plasma também foram feitas em amostras de alumínio eletropolido, sem a camada de AAP, a fim de verificar a influência morfológica do substrato na molhabilidade.

A caracterização morfológica dos filmes de AAP foi feita por microscopia eletrônica de varredura (MEV), onde foi verificada a formação dos poros na superfície. A caracterização microestrutural foi feita por espectroscopia de absorção no infravermelho por transformada de Fourier (FTIR) com o objetivo de verificar as alterações químicas na superfície. A molhabilidade foi analisada utilizando um goniômetro, equipamento que realiza medição direta do ângulo de contato.

Os resultados mostram que a molhabilidade da superfície é afetada por interações químicas dos grupos funcionais na superfície dos filmes. Por outro lado, o efeito da morfologia sobre a molhabilidade da superfície não é significativo nas condições estudadas.

Palavras-chave: Alumina anódica porosa (AAP), modificação de superfície, molhabilidade, ângulo de contato, plasma.

ABSTRACT

In this study, the wettability of porous anodic alumina (PAA) surfaces modified by plasma was investigated. The porous anodic alumina films were grown on aluminum substrate using a two step anodization procedure in oxalic acid solution under potentiostatic regime. The surfaces of PAA films were modified by plasma treatment or plasma deposition techniques. Prior to surface modification, the impurities were removed by a plasma cleaning procedure.

Oxygen was used in plasma treatment in order to produce hydrophilic surfaces. On the other hand, the plasma deposition (in HMDSO or HMDSO + argon mixture) was performed to produce hydrophobic surfaces or less hydrophilic surface. Electropolished aluminum without PAA film were used as reference. The influence of substrate morphology on wettability was analyzed.

The morphological characterization was performed by scanning electron microscopy (SEM). The microstructural analysis was carried out using Fourier Transformed Infrared Spectroscopy (FTIR). A goniometer was used to measure the contact angle and evaluate the wettability of electropolished aluminum and PAA films.

The results showed that the wettability of the samples was affected by chemical interactions of functional groups on the surface deposited after plasma treatment. The effect of the porous surface morphology on wettability was not significant compared to the plasma treated films with new chemical interactions effects.

Keywords: Porous Anodic Alumina (PAA), surface modification, wettability, contact angle, plasma treatment.

Lista de Abreviações

AAP – Alumina Anódica Porosa

FTIR – *Fourier Transform Infrared Spectroscopy*

MEV – Microscopia Eletrônica de Varredura

HMDSO - hexametildisiloxano

γ_{SG} - Tensão de superfície sólido-gás

γ_{SL} - Tensão de superfície sólido-líquido

γ_{LV} - Tensão de superfície líquido-vapor

S - Energia de superfície da interface sólida

Lista de figuras

Figura 1 – Ilustração da vista transversal de um filme de alumina anódica porosa adaptado de Akbarpour, H. et. Al. ¹⁵	15
Figura 2: Esquema simplificado para a formação de AAP altamente organizadas.....	15
Figura 3 – Cronoamperograma característico da anodização do Al em regime potencioestático.....	17
Figura 4: Ilustração de interação entre as interfaces envolvidas no sistema, adaptado de Ramiasa, M. ²⁶	19
Figura 5 - Ilustração da superfície molhante para não molhante e seus determinados ângulos.....	19
Figura 6 – Comportamento da interface líquida sobre a interface sólida rugosa segundo o modelo de Wenzel.....	21
Figura 7: Molhabilidade superfície rugosa seguindo o pressuposto de Cassie-Baxter. 22	
Figura 8: Transição do estado Wenzel para Cassie Baxter adaptado de RAN, C. B ²¹ ..	24
Figura 9 : Molhabilidade em diferentes arranjos morfológicos adaptado de SINGH, S. K. ³⁹ ..	25
Figura 10 - Métodos utilizados na modificação de superfície AAP adaptado de MD JANI, A. ⁶ ..	26
Figura 11 – Processo de remoção de espécies da superfície da amostra no fenômeno de “sputtering” ..	28
Figura 12 – Processo de remoção de espécies da superfície, pelo processo de <i>etching</i> . 28	
Figura 13 - Ilustração de equipamentos utilizados no processo de anodização.	31
Figura 14 – Representação esquemática de um reator de plasma.	32
Figura 15 (A) Ilustração das peças no reator. (B) Peças de AAP e Alumínio Eletropolido no reator de vidro.....	33
Figura 16 – Desenho esquemático do goniômetro Ramé-Hart.....	36
Figura 17 – Cronoamperogramas obtidos na primeira etapa de anodização do alumínio em ácido oxálico 0,3 mol/L.	37
Figura 18 – Cronoamperogramas obtidos na segunda etapa de anodização do alumínio em ácido oxálico 0,3 mol/L.	39
Figura 19: Micrografias obtidas por MEV da (A) superfície com magnificação de 180.000x e (B) vista lateral da AAP com magnificação 50.000x.	40
Figura 20- Espectro de transmitância no infravermelho com diferentes concentrações	

de HMDSO diluídos na atmosfera do plasma depositadas na AAP.....	41
Figura 21 - Ângulo de contato das peças AAP com deposição a plasma composto por 100%HMDSO ou 50%HMDSO e 50% argônio.	43
Figura 22 -Espectro de transmitância no infravermelho com diferentes concentrações de HMDSO diluídos na atmosfera do plasma depositadas no alumínio eletropolido....	44
Figura 23 - Ângulo de Contato de peças eletropolidas com filmes feitos a partir de plasma de Argônio.....	45
Na Figura 24 podemos observar a comparação entre ângulo de contato obtido das amostras de alumínio eletropolido e alumínio com AAP.....	46
Figura 25- Comparação entre os ângulos de contato obtidos das amostras de alumínio polidas e as amostras de AAP.....	47
Figura 26 – Espectro de FITR do alumínio eletropolido sem tratamento e com tratamento	48
Figura 27 - Espectro de absorção no infravermelho da AAP sem tratamento por plasma de oxigênio e com tratamento de plasma de oxigênio.	50
Figura 28 - Espectro dos filmes de alumínio eletropolido e da AAP com e sem funcionalização.....	51
Figura 29 - Ângulo de contato das amostras após 30 dias do tratamento e peças sem tratamento de plasma de oxigênio.	53

Lista de tabelas

Tabela 1: Condições utilizadas na limpeza por plasma.....	33
Tabela 2: Parâmetros de controle do reator de plasma para a série de ativação e deposição por Plasma	34
Tabela 3 – Identificação das absorções no FTIR das deposições com HMDSO nos substratos ⁴³	42
Tabela 4- Valores de ângulo de contato da AAP.....	43
Tabela 5 – Ângulo de Contato médio obtido nas amostras de alumínio sem filme poroso.	45
Tabela 6 – Valores de ângulo de contato das amostras sem tratamento e com tratamento em diferentes períodos.....	52

Conteúdo

Agradecimentos.....	17
Conteúdo	24
1. Introdução.....	12
2. Fundamentação Teórica.....	13
2.1. Anodização.....	13
2.1.1 Formação da Alumina	16
2.2. Molhabilidade da alumina.....	18
2.3. Modificação da superfície da AAP	25
3. Materiais e métodos.....	29
3.1. Preparação das Amostras	29
3.1.1. Pré- Tratamento – Eletropolimento	30
3.1.2. Anodização	30
3.1.3. Alteração da superfície por plasma.....	32
3.2. Caracterização dos filmes.....	34
4. Resultados e discussões	37
4.1. Caracterização Eletroquímica:	37
4.2. Caracterização morfológica AAP.....	39
4.3. Caracterização Química e ângulo de contato	40
5. Conclusão	54
6. Bibliografia.....	56

1. Introdução

Nas últimas décadas engenheiros e cientistas têm se aprofundando nas técnicas de fabricação de nanomateriais. A partir da organização de estruturas em dimensões menores que 100 nm é possível produzir materiais com propriedades modificadas, melhoradas ou custos de fabricação reduzidos. Técnicas como *bottom up* (formação ascendente), *top down* (formação descendente) ou mistas são usadas na obtenção de materiais nanoestruturados. Materiais construídos com auxílio da nanotecnologia fazem parte do nosso cotidiano em diversas áreas, como eletrônica, farmacêutica, medicina, biotecnológica e de engenharia de materiais entre outros. O desenvolvimento econômico dessas áreas pode ser impulsionado pela concepção de materiais nanoestruturados periodicamente ordenados, tais como nanofios, nanotubos e nanoporos^{1,2}. Além disso, para o estudo e a construção destes dispositivos são necessários equipamentos de resolução nanométrica para o estudo de suas superfícies. Existem vários instrumentos e técnicas utilizadas para a visualização e caracterização de nanomateriais que visam estudar as propriedades morfológicas, microestruturais, ópticas e de superfície desses materiais. Entre essas técnicas podemos destacar: a espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier (FTIR do inglês *Fourier transform infrared spectroscopy*), microscopia eletrônica de varredura (MEV), reflectância, ângulo de contato, entre outras.

Entre os metais utilizados para a fabricação de nanoestruturas, o alumínio ganha destaque devido à formação do óxido de alumina (Al_2O_3), que apresenta dois tipos de morfologias: barreira e poroso. O óxido de alumina do tipo barreira forma-se naturalmente na superfície do alumínio e confere a este metal resistência à corrosão. Por outro lado, a estrutura porosa pode ser obtida através do processo chamado anodização. Este processo é obtido através da eletrólise, ou seja, um processo eletroquímico realizado em meio aquoso, no qual ocorrem redução e oxidação de seus elementos. Sendo o alumínio o anodo, e este estando imerso em uma solução eletrolítica apropriada, a oxidação anódica leva ao crescimento de um filme de óxido poroso sobre a superfície do metal com a aplicação de um potencial ou corrente de oxidação.

Quando o alumínio é submetido a condições adequadas de anodização, este pode formar estruturas altamente organizadas de poros de óxido de alumina, material nanoestruturado conhecido como Alumina Anódica Porosa (AAP), que são usualmente utilizadas como *templates* (moldes) na síntese de estruturas como nanofios^{3,4} e nanotubos⁵, além da aplicação em biossensores⁶, célula combustível⁷, filtros⁸, catalisadores⁹, etc. Para a fabricação destes, um estudo detalhado de sua superfície se faz necessária. Uma das formas de se estudar a superfície é através da técnica de ângulo de contato e energia de superfície. A interação da superfície da AAP com determinados materiais pode não ser satisfatória, assim, técnicas de modificação de superfície são utilizadas a fim de melhorar as propriedades desejadas. Uma destas técnicas é a de tratamento a plasma que, neste trabalho, foi utilizada no intuito de investigar as mudanças que acarretariam no ângulo de contato obtidos na superfície da AAP. As medidas de ângulo de contato visam verificar a molhabilidade da superfície da alumina nanoporosa. Dependendo das características dessa superfície, o ângulo de contato entre um líquido, ar e a superfície pode variar dependendo do arranjo e topologia dos poros, interagindo de forma diferente com substâncias depositadas sobre ela.

Considerando o exposto acima, os objetivos deste trabalho foram realizar diferentes tratamentos de plasma em peças de alumínio eletropolido e filmes de AAP, utilizando como matéria prima o alumínio de alta pureza e verificar a influência da morfologia destes substratos no ângulo de contato após a modificação de sua superfície utilizando a técnica de plasma. Como objetivos específicos temos a investigação da alteração da energia de superfície após a deposição utilizando o plasma, a verificação da alteração química através do FTIR, a caracterização da superfície através de ângulo de contato, e o cálculo da energia de superfície.

2. Fundamentação Teórica

2.1. Anodização

Anodização é um processo eletroquímico onde um par de substrato condutor é imerso em uma solução eletrolítica e, através da aplicação de um potencial ou corrente adequada, ocorre a oxidação do anodo. Este fenômeno acontece em diversos

tipos de metais, principalmente em “metais válvulas” tais como Ti, W, Zr, Al, entre outros. O termo metal válvula vem da tendência deste em permitir a passagem de corrente em um único sentido¹⁰. Todos os metais válvula tem a característica de formar uma camada de óxido espessa em sua superfície quando submetidos à aplicação de um campo elétrico.

Uma das características do alumínio é sua afinidade com o oxigênio. Isto lhe confere a formação de dois tipos de óxido: barreira e poroso. O óxido barreira atua como isolante elétrico e proporciona ao metal alta resistência à corrosão, pois apresenta uma camada de poucos nanômetros que está em contato direto com o metal. Esta camada se forma espontaneamente através do contato entre alumínio e ar ou em solução, quando se utiliza eletrólito com pH superior a 5. Quando o filme é submetido à aplicação de um potencial ou corrente durante a anodização, a camada barreira tende a se espessar até atingir um limite no qual ocorre o processo de dissolução ativa do óxido ocasionando a nucleação dos poros em locais específicos da superfície. Em seguida, a estrutura porosa auto-organizada começa a se formar. Esse filme de óxido poroso tem maior espessura que pode ser controlada através de parâmetros experimentais. A característica principal dessa camada porosa é a formação de um arranjo auto-organizado de células hexagonais com poros no centro¹¹. O óxido formado sobre o alumínio durante a anodização depende de vários fatores, entre eles: temperatura do eletrólito, tempo de anodização, potencial (ou corrente) aplicado e principalmente a composição do eletrólito¹²⁻¹⁴. Arranjos altamente organizados com estruturas hexagonais, conforme ilustrado na Figura 1, podem ser obtidos através da anodização, processo relativamente fácil para fabricação de materiais nanoestruturados.

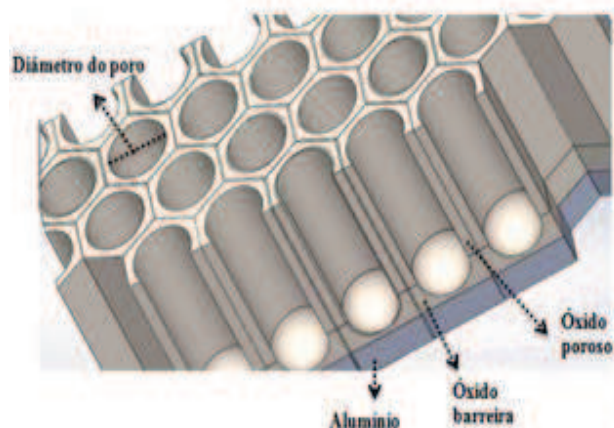


Figura 1 – Ilustração da vista transversal de um filme de alumina anódica porosa adaptado de Akbarpour, H. et. Al.¹⁵.

Registros de oxidação eletroquímica antes do início do século XX estão presentes na literatura^{14,16}, sendo a primeira patente reconhecida de tratamento anódico do alumínio foi registrada em 1923 por Bengough e Stuart¹⁷. Mais para a metade do século passado, o processo de fabricação da AAP utilizava métodos litográficos que consistem na utilização da nanoindentação¹⁸, processo eficaz, porém de alto custo. O objetivo da nanoindentação é demarcar a superfície do alumínio favorecendo o processo de nucleação e ordenamento dos poros durante o crescimento do filme de óxido. Mais tarde, houve um grande desenvolvimento da técnica de oxidação anódica do alumínio resultando em uma melhoria no processo de fabricação. Tem-se como marco histórico o processo desenvolvido por Masuda e Fukuda¹⁹ que desenvolveram uma técnica de anodização em duas etapas, obtendo morfologia de alta organização dos poros^{12,20} semelhante à fabricação pelo método litográfico. O procedimento empregado pode ser simplificado através da Figura 2.

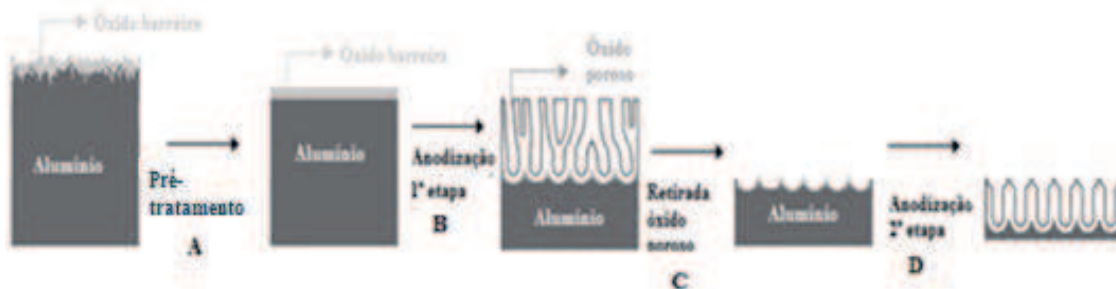


Figura 2: Esquema simplificado para a formação de AAP altamente organizadas.

No procedimento realizado por Masuda e Fukuda, inicia-se por um pré-tratamento da superfície através do eletropolimento (Figura 2A) que tem como

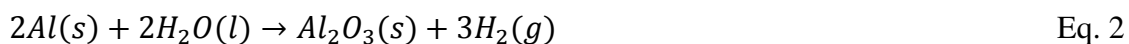
objetivo proporcionar uma superfície com menor rugosidade e que irá auxiliar na formação da alumina com poros regulares. Na Figura 2B, temos a primeira anodização, onde ocorre a formação do óxido barreira, seguida pelo crescimento do filme poroso de forma desordenada. Esta primeira anodização serve como “marcação” do substrato, visto que na sequência é feita a remoção do óxido poroso de forma a restar apenas as "marcações" no alumínio após a primeira anodização, como ilustrado na Figura 2C. Uma vez o substrato estando marcado, a segunda anodização é realizada e os poros crescem de forma ordenada seguindo a morfologia inicial do substrato previamente "marcado", como ilustrado na Figura 2D, obtendo-se, assim, resultados semelhantes ao método de nanoindentação litográfico.

2.1.1 Formação da Alumina

Como mencionado anteriormente, o óxido de alumínio tipo barreira pode ser formado quando o metal está exposto ao ar em contato com oxigênio, e é representado pela reação química 1 (Eq. 1). Este óxido se forma naturalmente em contato com o ar e tem característica de ser compacto com espessura média de 1-5 nm.



Em uma célula eletroquímica tem-se a oxidação do alumínio no anodo (oxidação anódica) com a formação do óxido de alumínio. Simultaneamente há a produção de prótons e a evolução de hidrogênio no catodo, que pode ser de platina ou outro metal mais nobre que o anodo. A reação química 2 (Eq. 2) representa a reação total que ocorre no alumínio.



Vale ressaltar que o óxido de alumínio do tipo barreira pode ser crescido eletroquimicamente através da oxidação anódica pela aplicação de baixos valores de potenciais, ou em eletrólitos básicos. Por outro lado, a formação do óxido poroso ocorre em potenciais mais elevados e em eletrólitos que dissolvem o óxido de alumínio de forma adequada.

O regime utilizado para a fabricação do óxido de alumínio pode ocorrer de duas maneiras; potenciostático ou galvanostático. Basicamente a diferença entre os dois regimes está no modo de controle de alguns parâmetros experimentais. No regime galvanostático aplica-se um valor de densidade de corrente (mA/cm^2) constante ao longo da anodização registrando-se a variação de potencial em função do tempo de anodização conforme os poros vão se formando. No regime potenciostático, aplica-se um valor de tensão (V) constante durante toda a anodização e registra-se a variação de densidade de corrente com o tempo de anodização durante o processo. Esta variação está representada na Figura 3, que mostra um cronoamperograma obtido em regime potenciostático, característico da formação de AAP, dividido em regiões conforme as alterações na curva.

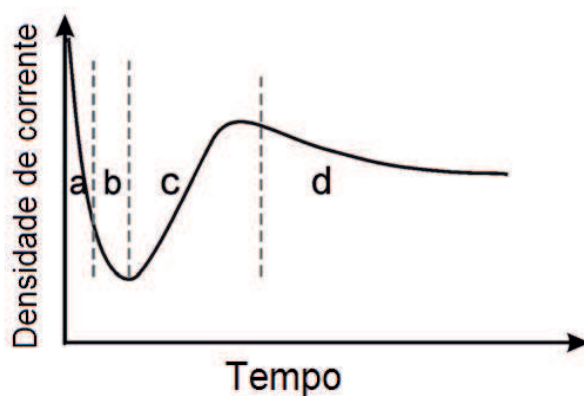


Figura 3 – Cronoamperograma característico da anodização do Al em regime potenciostático.

Na região “a” temos a formação do óxido barreira, onde a densidade de corrente decresce abruptamente ocasionado pelo aumento da camada barreira de óxido que possui característica de dielétrico. Na região “b”, onde o decréscimo da densidade de corrente é mais lento, se iniciam os caminhos de penetração individuais no filme de óxido que são os precursores para a formação dos poros. O decréscimo da taxa de corrente por tempo se deve em função do surgimento do processo de dissolução ativa do óxido, que consome parte da corrente e é representado pelas reações químicas abaixo (Eq. 3, 4 e 5). Posteriormente, temos a região “c”, ponto em que a densidade de corrente chega ao seu mínimo e ocorre a formação de poros. Na região “d” a densidade de corrente atinge um patamar. Nesta fase não nucleação e formação de novos poros somente o aumento do diâmetro e comprimento destes através da constante dissolução assistida pelo campo do óxido e formação de óxido barreira amorfo na interface metal/óxido, ambos os processos em regime estacionário.¹⁸



2.2. Molhabilidade da alumina

Uma das características da superfície da AAP é a alta afinidade com moléculas de água, ou seja, possui uma superfície hidrofílica^{21,22}, podendo apresentar variações no ângulo de contato conforme o arranjo de seus poros como consequência das diferentes energias de superfície apresentadas e composição química. Por outro lado, o óxido de alumínio do tipo barreira apresenta uma superfície com baixa afinidade com moléculas de água, com pouca molhabilidade, ou seja, menos hidrofílica em relação ao óxido de alumínio poroso. Estas características podem ser alteradas através da modificação química ou física de sua superfície, seja com deposição de filmes finos ou com a alteração na energia de superfície, ou fisicamente, alterando a morfologia e topologia da superfície dos nanoporos⁶.

A molhabilidade pode ser definida pelo espalhamento de um líquido sobre uma superfície sólida na presença de um gás²³. Quando o líquido repousa sobre a superfície sólida é possível mensurar o ângulo de contato formado entre as tangentes do sólido e líquido conforme ilustrado na Figura 4²⁴. Através dessa tangente obtemos o ângulo de contato e determina-se o quanto a superfície é molhável. Uma gota de água apresenta comportamentos diferentes para cada superfície sólida em que é depositada, pensando-se na interação água, ar e superfície sólida. Assim, tal comportamento se deve as interações físico-químicas das três interfaces: sólido, líquido e vapor. As interações intermoleculares entre as interfaces das moléculas, tais como as ligações de hidrogênio, dipolo-dipolo, Van der Waals, forças de London e dipolo induzido, regem o comportamento da gota sobre a superfície. Além dessas interações, a molhabilidade também pode ser influenciada pela morfologia topológica da superfície²³.

A molhabilidade de uma superfície pode ser determinada quantitativamente através de medidas de ângulo de contato²⁵, como ilustrado na Figura 4.

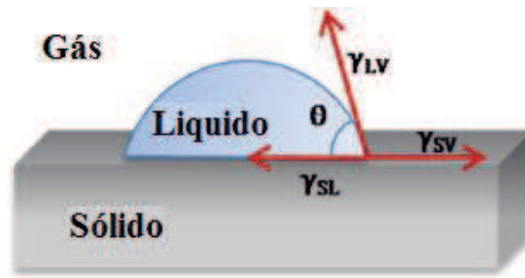


Figura 4: Ilustração de interação entre as interfaces envolvidas no sistema, adaptado de Ramiasa, M.²⁶

Quando uma pequena fração de líquido é depositada sobre uma superfície sólida, o mesmo adota uma conformação de área superficial de equilíbrio específico que é governada apenas pelas propriedades interfaciais do sistema. Se o líquido depositado sobre a superfície sólida forma uma película fina, diz-se que o líquido molha completamente o sólido. De forma contrária, se o líquido se espalha de forma limitada, mantendo a forma característica de uma esfera, ou semiesfera, então a superfície é considerada não molhante²⁶. A **Figura 5** ilustra diferentes ângulos de contato obtidos dependendo da interação entre as interfaces sólido, líquido e vapor.

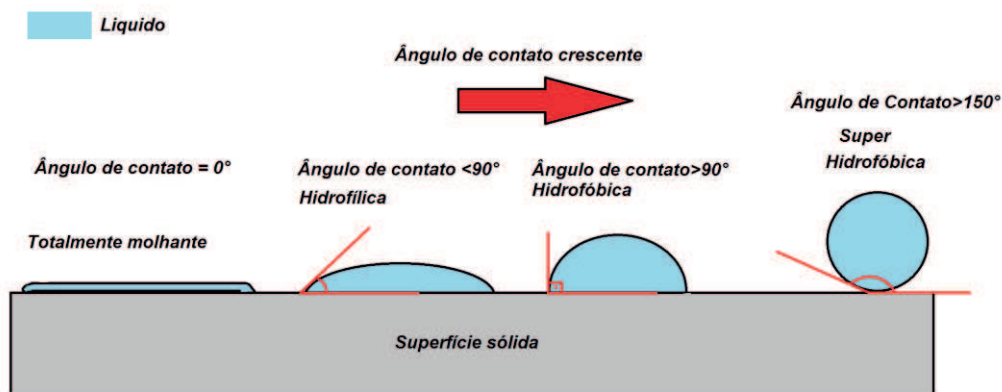


Figura 5 - Ilustração da superfície molhante para não molhante e seus determinados ângulos.

Para fins práticos, se o ângulo de contato for superior a 90° é dito que a superfície é hidrofóbica ou não molhante. Por outro lado, determinada superfície é considerada totalmente molhante se o ângulo de contato formado entre a interface sólida e a interface líquida for 0°²³. Superfícies sólidas que apresentam ângulo de contato superior a 150° são chamadas de super-hidrofóbicas²⁷ (**Figura 5**).

O ângulo de contato inicial de determinada superfície pode sofrer alterações com o tempo, ou seja, uma superfície hidrofóbica pode se tornar menos hidrofóbica

depois de um determinado período em contato com o líquido ou gás do ambiente. Moléculas da superfície podem reagir com o meio em que estão, por exemplo, imersas na água, pois qualquer adsorção física ou química na superfície do sólido pode alterar as características de interação entre as moléculas alterando-se assim o ângulo de contato ²⁴.

Em 1805, Thomas Young relacionou o ângulo de contato θ_Y mensurado de uma gota com característica parcialmente molhante, com as tensões de superfície que atuam no sistema. Na expressão de Young, o ângulo de contato é o equilíbrio do líquido em contato com a linha das três fases (sólido, líquido e gasoso) sobre uma superfície ideal em equilíbrio, a partir de um equilíbrio de forças de tensões interfaciais agindo nas três fases. Para um sistema em equilíbrio mecânico, a componente horizontal das respectivas tensões devem se anular na linha de contato. Esse pressuposto dá origem as seguintes equações ²⁶:

$$S = \gamma_{SG} - \gamma_{SL} - \gamma_{LV} \quad \text{Eq. 6}$$

$$\gamma_{SV} = \gamma_{SL} + \gamma_{LV} \cos \theta_Y \quad \text{Eq. 7}$$

Onde γ_{SG} corresponde à tensão de superfície sólido-gás, γ_{SL} tensão de superfície sólido-líquido, γ_{LV} tensão de superfície líquido-vapor e S corresponde à energia de superfície da interface sólida²⁶.

No estado de molhabilidade completa caracterizada por um coeficiente de difusão positiva ($S \geq 0$), o líquido se espalha totalmente com $\theta_Y = 0$. Em contrapartida, se $S < 0$ o sistema adota uma configuração de molhabilidade parcial caracterizada pelo ângulo de contato específico de $\theta_Y > 0$ ²⁸.

A teoria da molhabilidade de Young não foi verificada experimentalmente, mesmo se baseando em conceitos termodinâmicos, pois não é possível mensurar as tensões interfaciais de sólido-fluído²⁹. Para aplicação do pressuposto de Young, é necessário que a superfície seja: idealmente plana, ou quimicamente inerte e fisicamente homogênea. Tais condições não são possíveis de se obter atualmente, sendo assim as hipóteses de Young não se aplicam a casos reais³⁰.

As propriedades de molhabilidade de uma superfície podem ser caracterizadas quantitativamente pelo ângulo de contato, θ_Y , em que a interface líquido-vapor preenche a superfície sólida. O equilíbrio entre o sistema de energias interfaciais determina o ângulo de contato. Vários fatores podem ser responsáveis pelos diferentes valores obtidos entre o mensurado do ângulo de contato de forma

direta e o valor obtido através da equação de Young. Estes fatores podem estar relacionados com a química de superfície, a deformação do substrato, ou a reação do líquido e a rugosidade da superfície²⁸. O aumento da rugosidade na superfície aumenta o ângulo de contato devido à presença de bolsas de ar nas superfícies rugosas. Tais interferências levaram ao estudo de correções no modelo matemático desenvolvido por Young, por exemplo, as propriedades de molhabilidade de materiais porosos são tradicionalmente modeladas utilizando os modelos matemáticos de Wenzel³¹ ou as equações de Cassie-Baxter³², mais adequadas para esses sistemas.

2.2.1 Efeito da superfície rugosa segundo Wenzel

Wenzel foi o primeiro a levar em consideração a geometria real de uma superfície sólida, a fim de quantificar a diferença na medida do ângulo de contato³¹. Ele revisou a equação de Young introduzindo um fator de rugosidade “r”, definido como a razão entre a área real de superfície “A”, e a área de superfície projetada “A₀”, de uma superfície rugosa,

$$r = \frac{A}{A_0} \geq 1 \quad \text{Eq. 8}$$

Para uma superfície plana temos $r = 1$, enquanto que em uma superfície não plana, $r > 1$. Com esta variação da equação de Young, presume-se que, quando a linha de contato avança sobre o substrato seco, ele segue completamente as variações topográficas do material assim que cada fração da interface de sólido-gás é substituída por uma interface de líquido-sólido, com a mesma área da superfície, tal como ilustrado na Figura 6³³.

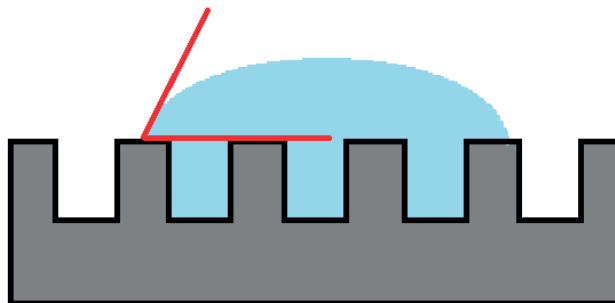


Figura 6 – Comportamento da interface líquida sobre a interface sólida rugosa segundo o modelo de Wenzel.

A Eq. 8 é reduzida à equação de Young, quando a superfície do substrato é lisa, portanto $r = 1$. Para uma superfície em que o ângulo de contato é maior que 90° , a esta torna-se mais hidrofóbica quando a rugosidade aumenta, em contrapartida se o ângulo de contato de determinada superfície é menor que 90° , a superfície torna-se mais hidrofílica para $r \geq 1$ ³³.

Outras correções no modelo matemático de Young foram surgindo, por exemplo, o modelo matemático desenvolvido por Cassie e Baxter.

2.2.2 Efeito da superfície rugosa – Cassie-Baxter

No estudo de molhabilidade em superfícies rugosas temos outro modelo matemático popularmente utilizado conhecido como Cassie – Baxter. Neste modelo é considerado que o líquido entra em contato somente com as pontas da superfície rugosa, como ilustrado na Figura 7, a rugosidade da superfície sempre aumenta o ângulo de contato aparente devido a existência de ar, independente da molhabilidade original do substrato sólido²¹.

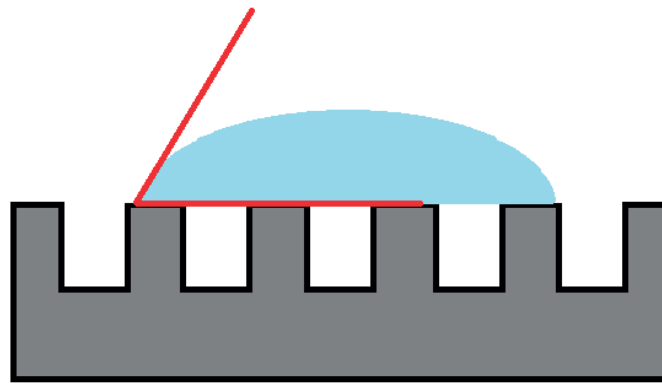


Figura 7: Molhabilidade superfície rugosa seguindo o pressuposto de Cassie-Baxter.

Em 1944, Cassie-Baxter deriva uma equação para superfícies sólidas compostas com diferentes graus de heterogeneidades e definiu o ângulo de contato de equilíbrio, θ_r^{CB} , como,

$$\cos \theta_r^{CB} = f_1 \cos \theta_1 + f_2 \cos \theta_2 = f_1 \cos \theta_1 + (1 - f_1) \cos \theta_2 \quad \text{Eq. 9}$$

Onde f_1 e f_2 são as frações de contato sólido-líquido dos componentes 1 e 2 da superfície respectiva, e Θ_1 e Θ_2 são os ângulos de contato de equilíbrio do mesmo líquido em cada um dos planos de superfícies destes componentes rugosos³⁴.

As equações apresentadas neste trabalho são as comumente utilizadas no estudo de molhabilidade em superfícies rugosas. Transições e correções nestas equações ainda são estudadas atualmente^{33,35-37}.

Embora os modelos matemáticos não sejam aplicados diretamente neste trabalho, é importante ter o conhecimento do comportamento da interface líquida sobre a superfície sólida, o substrato em que será feita a deposição/ou alteração via plasma é rugosa (AAP), ou lisa alumínio eletropolido. Os filmes que serão feitos sobre ambos os substratos podem apresentar uma superfície rugosa, (este assunto será melhor abordado em 2.3.1 Plasma), sendo assim a morfologia da superfície tem influência na obtenção do ângulo de contato das amostras.

2.2.3 Molhabilidade em AAP

A AAP tem como característica uma superfície molhante. Tal característica é devido à presença de grupos hidroxila (OH) em sua superfície. Estes grupos tem afinidade com a água³⁸. A formação de grupos hidroxila na superfície da alumina tem provável origem durante o processo de anodização, onde grupos O-H situam-se nas vacâncias das ligações de Al-O³⁸.

O ângulo de contato da AAP pode ser alterado conforme o arranjo dos poros³⁹, porém somente esta modificação da morfologia não é o suficiente para obter uma superfície hidrofóbica, como demonstrado no trabalho de *Singh et al*³⁹. Esta variação de comportamento é atribuída à transição de estados entre Wenzel e Cassie-Baxter cada qual provado experimentalmente comparando a molhabilidade nas superfícies de alumina porosa²¹. Como mostrado na Figura 8, o ângulo de contato é influenciado com a morfologia da superfície, neste caso, alterando-se o diâmetro dos poros. A composição química da superfície de contato é determinante para o ângulo de contato obtido, neste caso, conforme se aumenta o diâmetro dos poros o ângulo de

contato também aumentou, a presença de bolhas pode ser a influência para esse fenômeno como mostrado no trabalho de *Singh et al*³⁹.

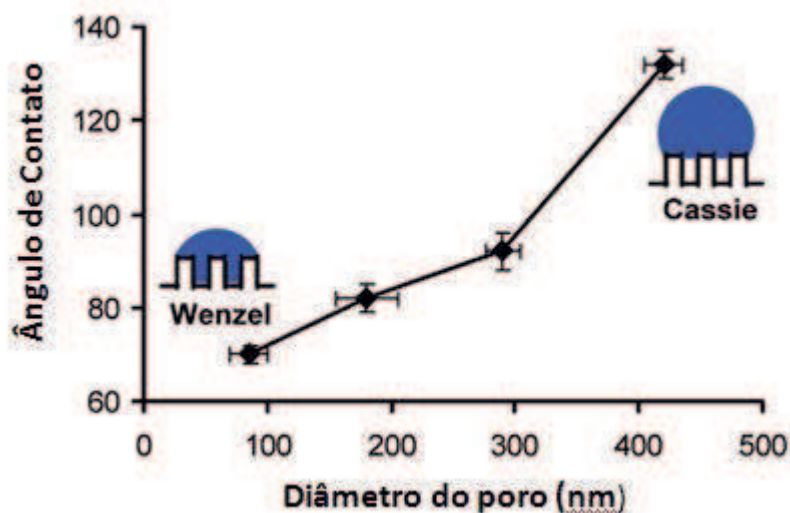


Figura 8: Transição do estado Wenzel para Cassie Baxter adaptado de RAN, C. B²¹

Tem havido um grande esforço para determinar uma transição entre os dois regimes e definir um quadro teórico a partir de considerações termodinâmicas²¹. A variação da rugosidade na superfície implica em alteração na área de contato entre o líquido e a superfície, e conseqüentemente nas energias de superfície envolvidas.

O arranjo da porosidade tem sua parcela de influência no ângulo de contato obtido em amostras de superfície porosa^{32,39}, sendo que a AAP pode apresentar arranjo de poros de forma linear, aleatória ou ordenada.

Na Figura 9 temos a imagem obtida por uma câmera de alta velocidade de captura (200 fps), onde se verifica o tempo de relaxamento da gota sobre a superfície da alumina anódica porosa com diferentes distribuições de tamanhos de poros em sua superfície.

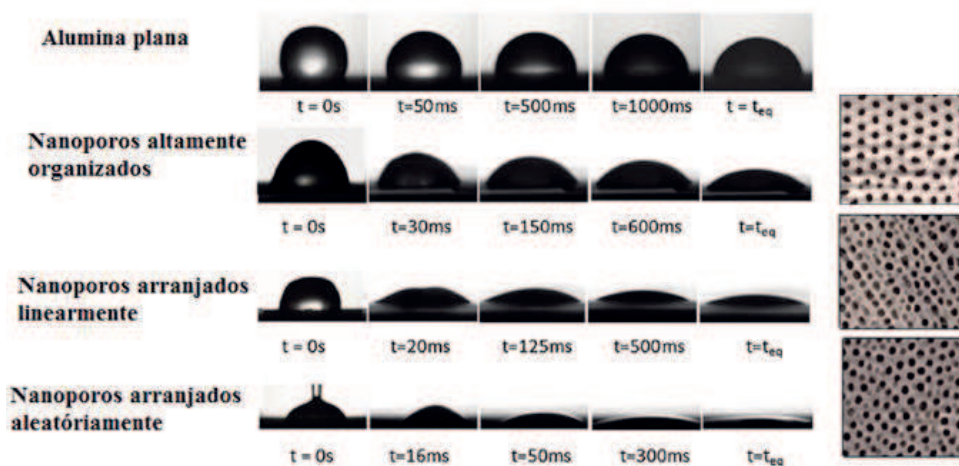


Figura 9 : Molhabilidade em diferentes arranjos morfológicos adaptado de SINGH, S. K. ³⁹

Nesta figura podemos verificar diferentes ângulos de contato para cada tipo de arranjo dos poros da alumina quando atingido o tempo de equilíbrio da gota sobre a superfície³⁹.

Vários fatores influenciam na molhabilidade da alumina anódica porosa, como alteração na química de superfície do substrato, arranjo, diâmetro e profundidade dos poros, e interações químicas entre materiais. Desta forma, modificações nas propriedades de molhabilidade do material podem ser obtidas alterando-se a morfologia superficial, concentração dos grupos polares ou ambos. Estas variações são derivadas do mesmo processo: variação na intensidade da energia de superfície entre líquido e superfície²³.

2.3. Modificação da superfície da AAP

A instabilidade em ambiente corrosivo da AAP é uma desvantagem para algumas aplicações, por isso para algumas aplicações, a modificação das propriedades de energia de superfície se faz necessária. Técnicas de modificação de superfície têm sido exploradas para melhorar características específicas ou adicionar novas funcionalidades. Dentre as técnicas de modificação temos as que são trabalhadas em meio líquido e as que são trabalhadas em meio gasoso. A Figura 10 ilustra os meios mais comuns de processos de modificação de superfície nas AAPs ⁶, tais como deposição química à vapor, revestimento sol-gel, polimerização, entre outras. Neste

trabalho foi utilizada a técnica de plasma para modificação da energia de superfície, tratando-se assim de um processo de modificação de superfície em meio gasoso.

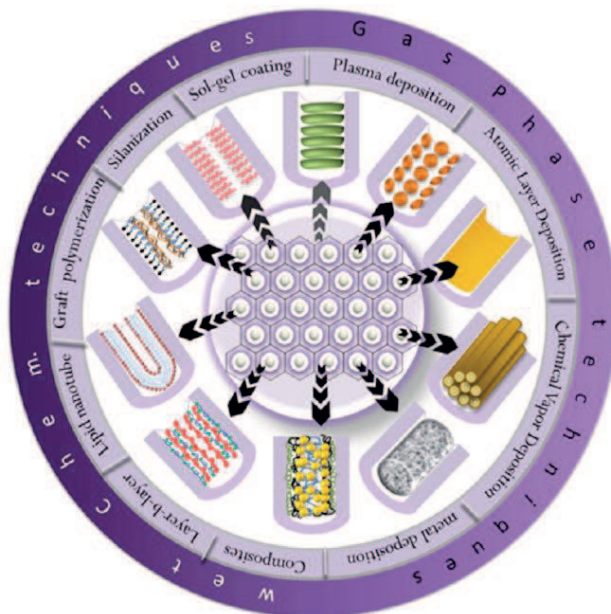


Figura 10 - Métodos utilizados na modificação de superfície AAP adaptado de MD JANI, A. ⁶.

Diferentes compostos podem ser aplicados na técnica de modificação da energia de superfície de AAP por plasma. Organossilanos são comumente utilizados na modificação da energia de superfície da alumina e outros materiais óxidos tais como fluossilanos e clorossilanos⁴⁰. Neste trabalho foi utilizado o hexametildisiloxano ((CH₃)₃-Si-O-Si-(CH₃)₃), HMDSO. A utilização desse composto tem o objetivo de deixar a alumina menos hidrofílica⁴¹.

A silanização destas superfícies envolve as reações químicas de superfícies com os grupos hidroxilas presentes nos materiais óxidos. O HMDSO é um silano com alto poder de agrupamento com os grupos hidroxilas, e sua utilização para modificação de materiais óxidos, inclusive a alumina é comumente utilizada em pesquisas com essas substâncias^{40,42,43}.

Neste trabalho foram investigadas as alterações da molhabilidade da AAP e do alumínio eletropolido utilizando o tratamento com oxigênio e a deposição de filme a partir do composto HMDSO com duas concentrações distintas. A utilização do oxigênio teve intuito de observar sua alteração no ângulo de contato das amostras, e verificar a influência da morfologia dos substratos.

2.3.1. Plasma

O plasma é um gás ionizado composto por elétrons, íons, átomos e moléculas em estados neutros, excitados e ionizados⁴⁴. Átomos e moléculas do gás são ionizados pelo recebimento de energia, gerando pares íons-elétrons.

Entre os estados da matéria, o plasma é o mais abundante no universo tanto em volume quanto em massa. O plasma é o quarto estado da matéria similar ao estado gasoso, porém, enquanto o ar é um bom isolante, o plasma é eletricamente condutor, mesmo sendo eletricamente neutro⁴⁴.

Dentre as técnicas de modificação de superfície, o plasma tem sido amplamente utilizado. Dentre os diversos tipos de plasma existente, temos: plasma de corrente contínua (DC), plasma tocha, plasma de corrente alternada (AC), plasma de alta frequência (AF). A aplicação do plasma gera uma alteração na superfície do substrato, por diferentes processos, são estes; ablação, deposição e ativação.

O processo de deposição a plasma utilizada neste trabalho é a comumente chamada de PECVD (do inglês, *Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition*). Ele se caracteriza pelo processo de deposição a partir da aplicação de um campo elétrico contínuo ou alternado a um gás em baixa pressão. A temperatura média deste tipo de plasma é a ambiente, daí provém a característica de plasma frio ou plasma de baixa temperatura. É um processo em que a formação de filmes depende dos compostos orgânicos presentes na atmosfera do plasma. Nesse sistema, as moléculas ganham energia através de colisões inelásticas, podendo ser fragmentadas, dando origem a uma grande variedade de espécies reativas como elétrons, radicais livres, átomos e moléculas em estados ionizados ou excitados. A recombinação dessas espécies pode dar origem à formação de filmes ou pós que se depositam sobre as superfícies próximas ou em contato com a descarga elétrica⁴⁵. Neste processo, altera-se somente a natureza química da superfície do substrato sendo que os resultados dependem basicamente da composição da atmosfera e dos parâmetros do processo⁴⁶.

Outro processo que ocorre durante a técnica de plasma é o fenômeno de ablação, que constitui na remoção de material já depositado. Durante este processo

dois fenômenos são observados, o *sputtering* e o *etching*⁴⁴. Para uma boa adesão do filme ou ativação da superfície, o processo de plasma de ablação ou de limpeza, foi utilizado neste trabalho com o intuito de remover possíveis contaminações e resíduos do processo de anodização, tais como sais precipitados ou micropartículas que ficaram aderidas na superfície durante o processo de síntese da AAP e no pós-tratamento das amostras.

Cada gás utilizado na limpeza a plasma tem uma função. O argônio nesse processo realiza o trabalho de *sputtering*. O íons de Argônio colidem com a superfície da amostra retirando as impurezas (vide Figura 11). Esse tipo de plasma por ablação também pode ser utilizado para a deposição de filmes.

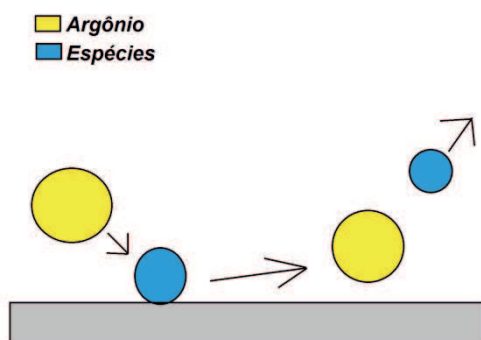


Figura 11 – Processo de remoção de espécies da superfície da amostra no fenômeno de “*sputtering*”.

O gás hidrogênio também pode ser utilizado para retirar as impurezas da superfície da amostra similar à técnica de *etching*, (Figura 12). Durante o processo de limpeza, as impurezas que saem da superfície da amostra são sugadas pela bomba de vácuo.

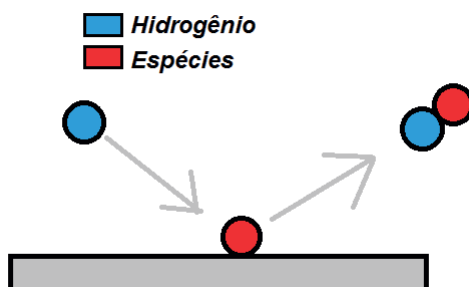


Figura 12 – Processo de remoção de espécies da superfície, pelo processo de *etching*.

Para este trabalho os gases argônio e hidrogênio foram escolhidos, com base em estudos anteriores e os resultados satisfatórios na utilização desses gases⁴⁷ no processo de ablação.

3. Materiais e métodos

3.1. Preparação das Amostras

Peças de alumínio do fabricante *Alpha Aesar* de alta pureza (99,997%), com dimensões de 0,8 x 0,7 x 0,25 cm foram utilizadas neste trabalho. Todas as peças passaram pelo processo de polimento mecânico com lixas de diferentes granulometrias, seguido por limpeza e eletropolimento. Após esta fase, as peças foram separadas em dois grupos. Um grupo de amostras foi submetido à modificação de sua estrutura através da anodização potencioestática, obtendo-se uma superfície de óxido de alumínio poroso em dimensões nanométricas (AAP). O outro grupo manteve a superfície do alumínio sem alteração morfológica. Todas as amostras de alumínio eletropolido e as revestidas com filmes de AAPs foram produzidos de maneira idêntica seguindo o mesmo procedimento experimental. Na segunda fase do trabalho as peças de alumínio eletropolidos e as revestidas com filmes de AAPs foram submetidos a três tipos de tratamentos à plasma em suas superfícies, com intuito de verificar a influencia da morfologia do substrato após o tratamento a plasma. Peças sem o tratamento e/ou deposição a plasma foram utilizadas como referência a fim de se estudar a interferência do tratamento na determinação do ângulo de contato e da modificação química de cada superfície estudada.

Todas as soluções utilizadas neste trabalho foram preparadas com água deionizada e reagentes analíticos de alta pureza.

A Tabela 1 mostra a marca, pureza e lote dos reagentes utilizados durante a fabricação das aluminas anódica porosa.

Tabela 1 - Lista de Reagentes utilizados para fabricação dos filmes de AAP

Reagente	Marca	Pureza %	Lote
Acetona	Anidrol	PA	27978
Ácido Fosfórico	Chemis	PA	QHA005-1L
Ácido Perclórico	Cinéca	PA	18025
Ácido Oxálico	Sigma aldrich	99	607006008
Álcool etílico	Synth	PA	Variado

3.1.1. Pré- Tratamento - Eletropolimento

O eletropolimento é um processo eletroquímico sendo fundamental para o processo de anodização, pois garante uma superfície mais homogênea para futura formação de poros auto-organizados na anodização. Este procedimento é realizado em uma célula eletroquímica semelhante à utilizada no processo de anodização. Após as peças serem recortadas, estas passaram pelo processo de polimento mecânico com lixas d'água com duas granulações distintas. Primeiro foi utilizado uma lixa com granulação de 600 e a peça foi lixada em sentidos contrários a 90°. Posteriormente, o mesmo procedimento foi adotado utilizando uma lixa de granulometria 1200.

Após o processo de polimento as peças foram limpas em uma solução contendo água e detergente sob agitação constante com o auxílio de um agitador magnético, e posteriormente lavadas abundantemente com água deionizada.

Após essas etapas é feito o eletropolimento em regime potencioestático em uma solução com temperatura de 0°, temperatura esta mantida por um termostatizador. A solução do eletrólito é composta por 25% ácido perclórico e 75% de etanol, em uma tensão de 25V por um tempo de 180s. Após o eletropolimento as peças são lavadas abundantemente em água deionizada, secas e estocadas em frascos devidamente etiquetados.

3.1.2. Anodização

Amostras de alumina foram preparadas segundo a técnica desenvolvida por MASUDA e FUKUDA et al. 1996⁴⁸. Esta técnica consiste em uma anodização de duas etapas em modo potencioestático. As duas anodizações são realizadas utilizando os equipamentos ilustrados na Figura 13.

Item	Descrição
1	Fonte Kethley®, modelo 2410, USA
2	E-corder 410
3	Computador- software e-chart
4	Célula de vidro
5	Agitador magnético
6	Termostatizador TE-2005

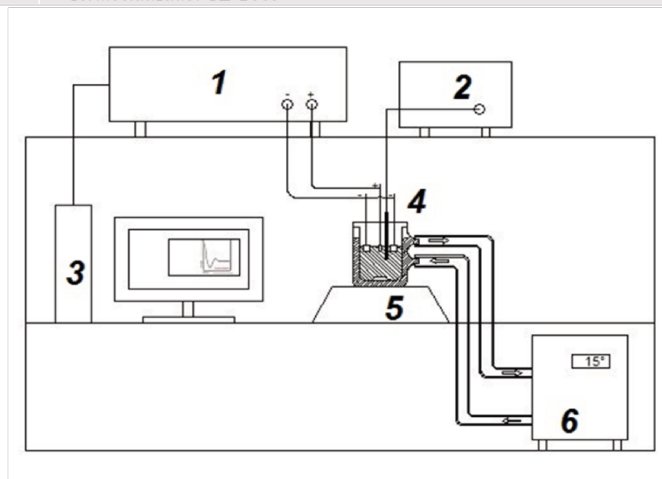


Figura 13 - Ilustração de equipamentos utilizados no processo de anodização.

As condições descritas a seguir são as mesmas utilizadas pelo grupo de estudos de eletroquímica onde se obtém alta reprodutibilidade.

A primeira etapa de anodização é efetuada em uma célula eletroquímica, onde o alumínio estará imerso em uma solução eletrolítica de ácido oxálico 0,3 mol/L, submetido a uma tensão de 40V e a temperatura do eletrólito mantida constante em 15°C por um tempo de anodização total de 7200 s. A manutenção desta temperatura foi mantida por um banho termostatizado conectada ao corpo da célula eletroquímica através de uma parede externa de vidro.

Após a primeira anodização foi feito o processo de remoção do óxido, na qual a amostra de Al/AAP é mergulhada em uma solução contendo H_3PO_4 0,4 mol/L + CrO_3 0,2 mol/L, a uma temperatura de 60°C, por um tempo de 3600 s e sob agitação constante auxiliada por um agitador magnético. Esse tempo permite a dissolução completa da camada de óxido poroso formada durante a primeira etapa de anodização, deixando exposta somente a superfície previamente marcada nos locais onde a base dos poros do óxido faziam contato.

Terminada a remoção do óxido, a peça é lavada com água deionizada e submetida à 2ª anodização com eletrólito, tensão e temperatura iguais à da primeira anodização, sendo alterado apenas o tempo de anodização de 7200s para 1800s. Essa

redução de tempo terá somente a função de padronizar a profundidade dos nanoporos formados.

A cada etapa terminada, as peças são lavadas com água deionizada e secas com jato de nitrogênio.

3.1.3. Alteração da superfície por plasma

Efetuada as etapas de eletropolimento e de anodização, as peças foram submetidas ao processo de tratamento por plasma. O plasma foi realizado no Laboratório de Plasma e Tecnologia - LaPTec, situado na UNESP Sorocaba. O equipamento de trabalho (vide Figura 14) é um reator com câmara de vidro, contendo eletrodos internos circulares de aço inox, dispostos paralelamente, sendo que o eletrodo inferior também é utilizado como porta-amostra. A vazão dos gases que abastecem o reator é controlada por válvulas do tipo "agulhas", e o monitoramento da pressão no interior do reator é realizado por um medidor do tipo Pirani. Além disso, um sensor de pressão absoluta do tipo membrana capacitiva para o ajuste da pressão é utilizado em todo o sistema. Os gases são injetados no interior do reator através de tubos de nylon.

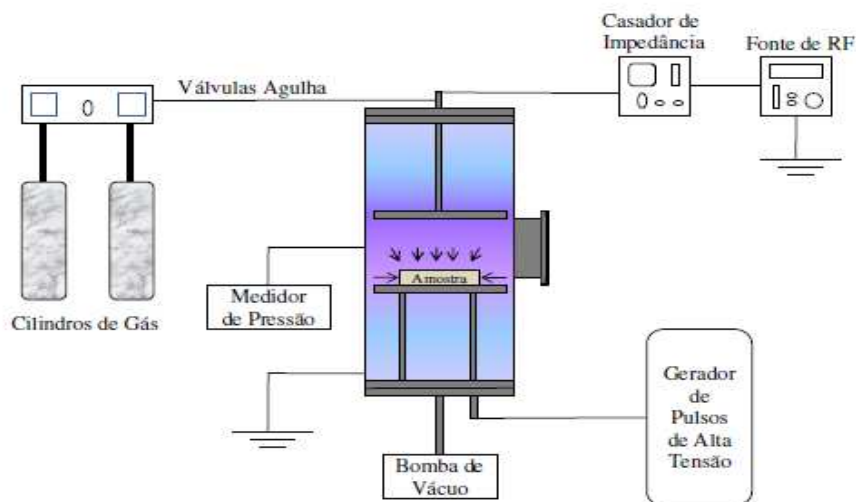


Figura 14 – Representação esquemática de um reator de plasma.

Para que ocorra a formação do plasma, este é excitado por radiofrequência através de uma fonte que está acoplada a um casador de impedância. As amostras

foram colocadas no eletrodo inferior enquanto que o eletrodo superior está aterrado. O tempo é controlado com o auxílio de um cronômetro.

Primeiro foi feita uma limpeza à plasma em todas as peças. Esse processo teve como objetivo limpar a superfície, eliminando possíveis contaminações e resíduos do processo de anodização, como sais precipitados. As condições experimentais do plasma utilizado nesta etapa estão ilustradas na Tabela 1.

Tabela 2: Condições utilizadas na limpeza por plasma.

Limpeza por plasma		
Composição	50% Argônio	50% Hidrogênio
Tempo	300s	
Frequência	13,56Hz	
Potencia	150w	
Pressão total dos gases injetados	1,33 Pa	

Na Figura 15A temos a ilustração de como as peças ficaram dispostas no interior do reator de plasma sobre o eletrodo inferior. Na Figura 15B temos a fotografia das peças no interior do reator.

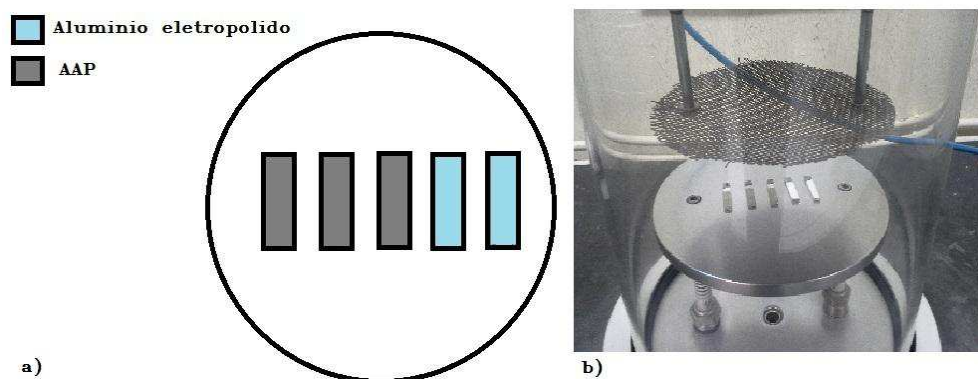


Figura 15 (A) Ilustração das peças no reator. (B) Peças de AAP e Alumínio Eletropolido no reator de vidro

Para o processo de limpeza à plasma a pressão de fundo existente dentro do reator é deixada atingir um mínimo valor possível e após esta estar no mínimo possível e estabilizada, os gases de tratamento são injetados no interior do reator, um por vez.

Subsequente a limpeza à plasma, e sem contato com a atmosfera exterior, foram realizados os processos de tratamento e/ou modificação das superfícies de amostras de AAPs ou amostras eletropolidas por plasma. As condições experimentais do plasma utilizado nesta etapa estão ilustradas na Tabela 3.

Tabela 3: Parâmetros de controle do reator de plasma para a série de ativação e deposição por Plasma

Processo de Plasma			
Composição	HMDSO + Ar	HMDSO	O ₂
Proporção	50%/50%	100%	100%
Polarização	Porta amostras	Porta Amostras	Porta Amostras
Tempo	1800 s	1800s	300 s
Pressão Gás	8 Pa	8 Pa	10 Pa
Pressão de Fundo	12 Pa	12 Pa	—
Frequência	13,56 MHz	13,56 MHz	13,56 MHz
Potência	50 W	50 W	100 W

Na série de ativação com oxigênio, após o plasma de limpeza, aguardou-se a estabilização da pressão no valor mínimo possível, e na sequência foi injetado no reator oxigênio até a pressão de 10 Pa. Após isso a fonte de radiofrequência foi ligada e a ativação foi feita por um tempo de 300s com potência de 100 W.

Na série de deposição de filme compostos de 50% argônio e 50% HMDSO, subsequente ao plasma de limpeza, foi parametrizado a pressão de fundo em 12 Pa, e foi injetado o argônio até atingir a pressão de 16 Pa, e posteriormente foi adicionado o HMDSO até atingir a pressão total do sistema de 20 Pa.

Na série de deposição de filmes composto por 100% HMDSO, subsequente ao plasma de limpeza, a pressão de fundo foi parametrizada em 12 Pa, após a estabilização da pressão foi adicionado a atmosfera do reator HMDSO até atingir 20 Pa de pressões total no sistema.

3.2. Caracterização dos filmes

Neste trabalho foram realizadas análises de morfologia através do Microscópio Eletrônico de Varredura (MEV), análise de molhabilidade e energia de

superfície pela técnica de medição do ângulo de contato, e espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier (FTIR - *Fourier transform infrared spectroscopy*) para verificar a composição química das superfícies modificadas por plasma.

3.2.1. Caracterização morfológica – MEV

A caracterização morfológica das peças anodizadas foi feita por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV), utilizando o microscópio Quanta 650FEG localizado no LNNano (Laboratório Nacional de Nanotecnologia) - CNPEM. O sistema é análogo ao microscópio ótico, sendo a diferença básica a utilização de um feixe focalizado de elétrons no lugar de fótons, o que permite solucionar o problema de resolução relacionado com a uma fonte de luz branca ⁴⁹. Esta técnica possibilita a visualização, através de imagem, de nanoestruturas como a dos poros formados pelo processo de anodização.

Para a obtenção das micrografias, as amostras foram fixadas com fita de carbono no porta-amostra (*stubs*) e uma fita de cobre foi utilizada para melhorar o contato elétrico entre amostra e o *stub*. Como o óxido de alumínio não é condutor, este arranjo permite uma melhor resolução da micrografia da amostra sem a necessidade de deposição de uma camada condutora sobre a AAP.

3.2.2. Caracterização química da superfície: FTIR

A espectroscopia de infravermelho é um método de análise capaz de identificar elementos químicos nas fases gasosas, líquida e sólida, e muito utilizado em filmes finos. Os espectros são obtidos de forma rápida, pois as informações de todas as frequências são colhidas simultaneamente.

Para investigar a composição química da AAP após as diferentes condições de plasma aplicadas, a caracterização por FTIR (*Fourier transform infrared spectroscopy*) foi utilizada. Para esta caracterização foi utilizado o equipamento Espectrômetro Jasco FTIR-410, situado na Unesp Sorocaba – LaPTec.

Uma amostra de alumínio eletropolido foi utilizada como referência (branco), possibilitando uma investigação do tratamento por plasma ou do filme depositado nas

amostras eletropolidas e nas amostras AAP. Nesta caracterização também foram utilizadas as peças sem o tratamento ou deposição a fim de investigar somente as alterações químicas das amostras.

3.2.3. Caracterização por ângulo de contato

O goniômetro é o equipamento responsável pela leitura do ângulo de contato entre líquido e superfície, este equipamento faz a leitura do ângulo de forma direta. Seu funcionamento é bastante simples. Este aparelho é constituído de uma mesa móvel, canhão de luz, porta amostras, seringa de dosagem controlada e uma câmera de alta resolução que capta a imagem da gota depositada sobre a superfície/peça a ser investigada. A Figura 16 ilustra a disposição dos itens que constituem o goniômetro.

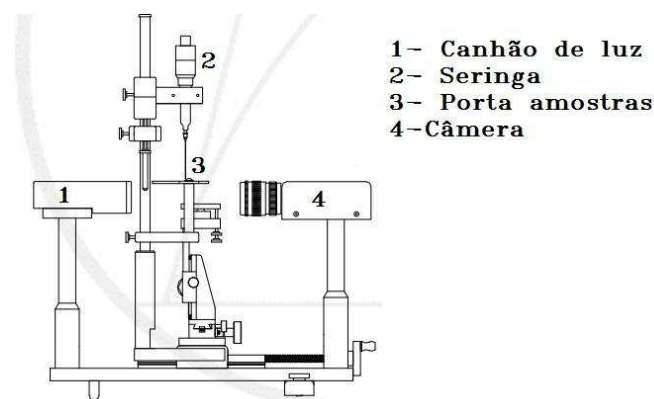


Figura 16 – Desenho esquemático do goniômetro Ramé-Hart.

A caracterização de ângulo de contato das amostras foi feita em um goniômetro automatizado, o Ramé-Hart 100. O ângulo θ é determinado através da imagem captada por uma câmera CCD que registra a imagem da gota depositada sobre o material. Um programa de tratamento de imagens determina o perfil desta gota e então calcula o ângulo de contato traçando uma tangente na circunferência da gota e uma reta de referência na interface.

Em cada amostra foram depositadas até 3 gotas de água em locais distintos de sua superfície. Para cada gota o programa realiza 10 leituras em cada lado da gota.

Esses dados foram colocados em planilha e então foi calculada a média e o desvio padrão de 60 medições por amostra.

4. Resultados e discussões

4.1. Caracterização Eletroquímica:

A Figura 17 mostra os cronoamperogramas obtidos na primeira etapa de anodização das peças de alumínio. Nesta etapa do trabalho todas as peças foram fabricadas de forma idêntica, ou seja, os filmes foram produzidos em ácido oxálico 0,3 mol/L aplicando-se 40 V DC e a solução mantida sob agitação constante e 15 °C por um tempo total de anodização de 7200 s. Esses cronoamperogramas representam o processo de crescimento dos filmes de óxidos nanoporosos sobre o alumínio. Como os cronoamperogramas são idênticos nessa etapa de síntese, foram escolhido aleatoriamente cronoamperogramas para representar e caracterizar a primeira etapa de síntese da AAP.

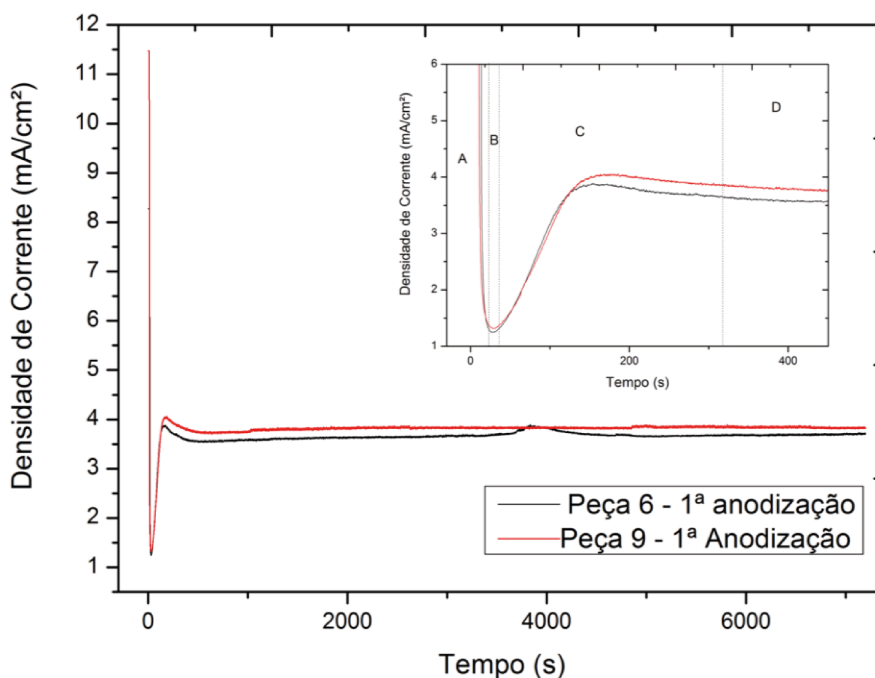


Figura 17 – Cronoamperogramas obtidos na primeira etapa de anodização do alumínio em ácido oxálico 0,3 mol/L.

Os cronoamperogramas apresentados na Figura 17 demonstram o comportamento típico de crescimento do filme de AAP em regime potencioestático. Na parte superior da Figura 17 temos os detalhes da região inicial, onde são observados os principais processos de formação do filme de alumina nanoporosa. Na região A, temos a diminuição da densidade de corrente que está associada à formação do filme de óxido barreira. A densidade de corrente decresce até atingir um mínimo, em aproximadamente 16 s, e começa a crescer novamente na região B. Nesta região se iniciam os caminhos de penetração no filme de óxido que serão os precursores da formação dos nanoporos. Na região C, ponto em que a densidade de corrente chega ao seu máximo local, temos a formação contínua de poros. Na região D, a densidade de corrente atinge um patamar indicando a estabilização das taxas dos processos de dissolução do óxido no interior dos poros assistidas pelo campo elétrico e de formação de óxido amorfo na base dos poros na interface metal/óxido. Como esta etapa está em regime estacionário, nesta fase não ocorre formação de novos poros, somente o aumento de seu diâmetro e o aprofundamento dos canais ¹⁸. Quanto maior o tempo de anodização nessa etapa, mais organizado os poros e os canais ficarão.

Após a primeira anodização foi feita a remoção do óxido, e posteriormente a segunda anodização, processo idêntico ao utilizado por MASUDA e FUKUDA et al., 1996⁴⁸, muito comum na literatura.

A segunda anodização foi realizada nas mesmas condições experimentais que a primeira, exceto pelo tempo que é de 1800 s (Figura 18). Podemos observar que as curvas são idênticas, mas a região da que apresenta menor densidade de corrente é mais suave em relação a primeira anodização, esta transição está provavelmente relacionada com a marcação dos poros já existentes do substrato em que está ocorrendo a anodização.

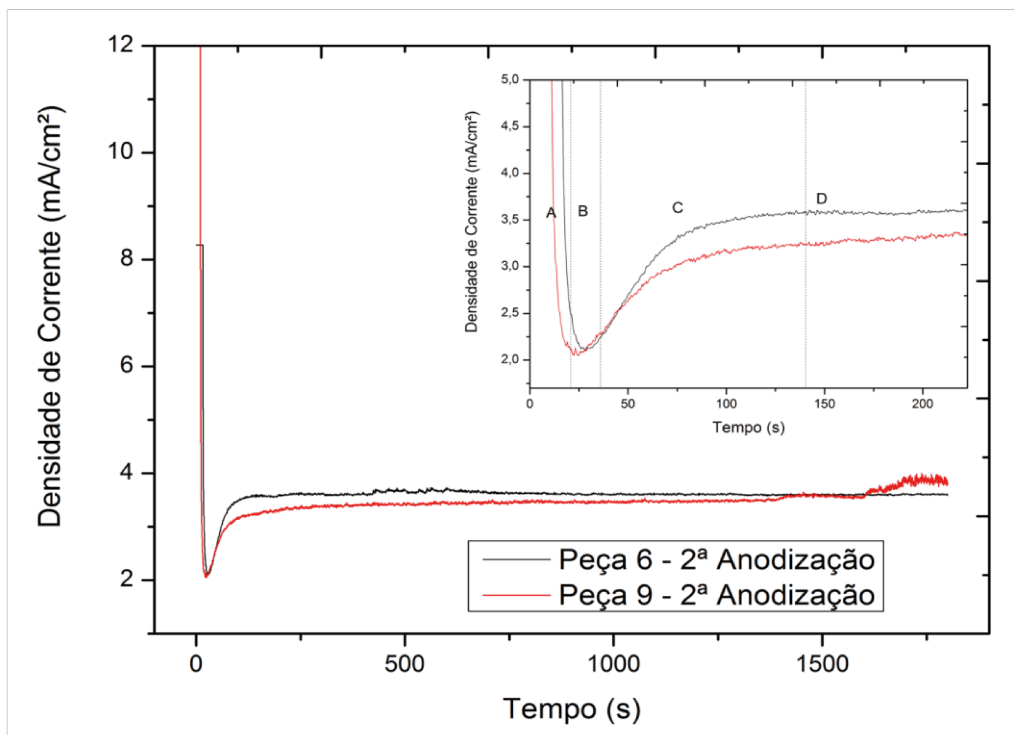


Figura 18 – Cronoamperogramas obtidos na segunda etapa de anodização do alumínio em ácido oxálico 0,3 mol/L.

4.2. Caracterização morfológica AAP

A caracterização morfológica foi feita por microscopia eletrônica de varredura (MEV), com o objetivo de observar o ordenamento dos poros, dimensão, comprimento e distância entre poros. Na Figura 19 A micrografia da superfície de AAP obtida por MEV pode ser observada após a segunda etapa de anodização, onde se observam os poros já formados e o seu grau de ordenamento. Na Figura 19 B temos a vista lateral dos poros, onde é possível observar os canais formados durante o processo de anodização.

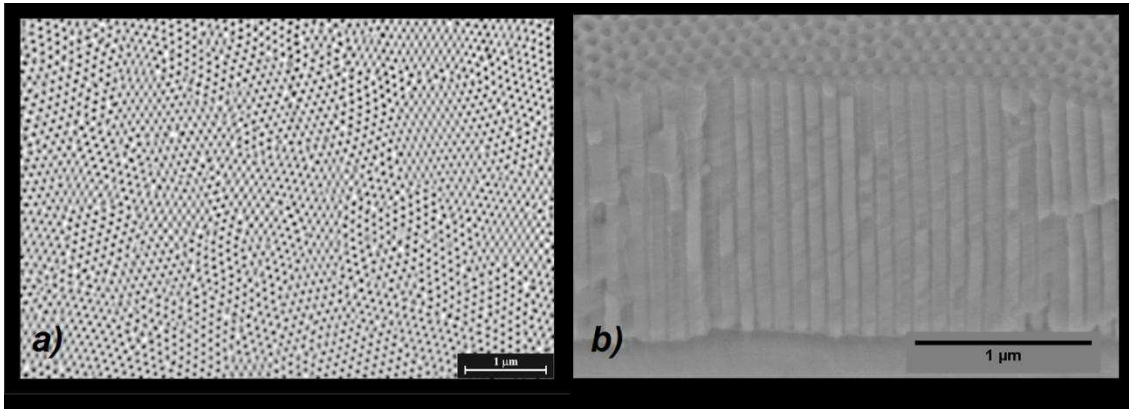


Figura 19: Micrografias obtidas por MEV da (A) superfície com magnificação de 180.000x e (B) vista lateral da AAP com magnificação 50.000x.

A análise morfológica demonstrou que os filmes de AAPs foram produzidos com alto nível de ordenamento e homogeneidade na distribuição de tamanho de poros e canais, obtendo os resultados descritos na tabela 3:

Tabela 4 - Dimensionamento dos poros

Característica	Dimensão	Erro
Porosidade	14,97	±1,23%
Diâmetro do Poro	50,29nm	±7,13nm
Distância entre poros	81,96nm	5,84nm
Espessura	3,38 μm	0,09 μm
Circularidade	0,64	±0,16

Após análise morfológica das amostras de AAP, as peças foram submetidas ao processo de plasma. Os resultados serão discutidos na próxima seção.

4.3. Caracterização Química e ângulo de contato

4.3.1. Série de deposição a plasma

Para investigar a eficiência dos diferentes tratamentos a plasma nas amostras de alumina, foi realizada a espectroscopia de absorção na região do infravermelho (FTIR), verificando os grupos químicos possivelmente depositados nas amostras. A Figura 20 ilustra os espectros obtidos das peças de AAP. A primeira série refere-se ao espectro da AAP sem tratamento de plasma, em seguida temos o espectro referente a série com deposição 50%/50% de HMDSO e Ar, e a terceira série o espectro da AAP com deposição 100% HMDSO.

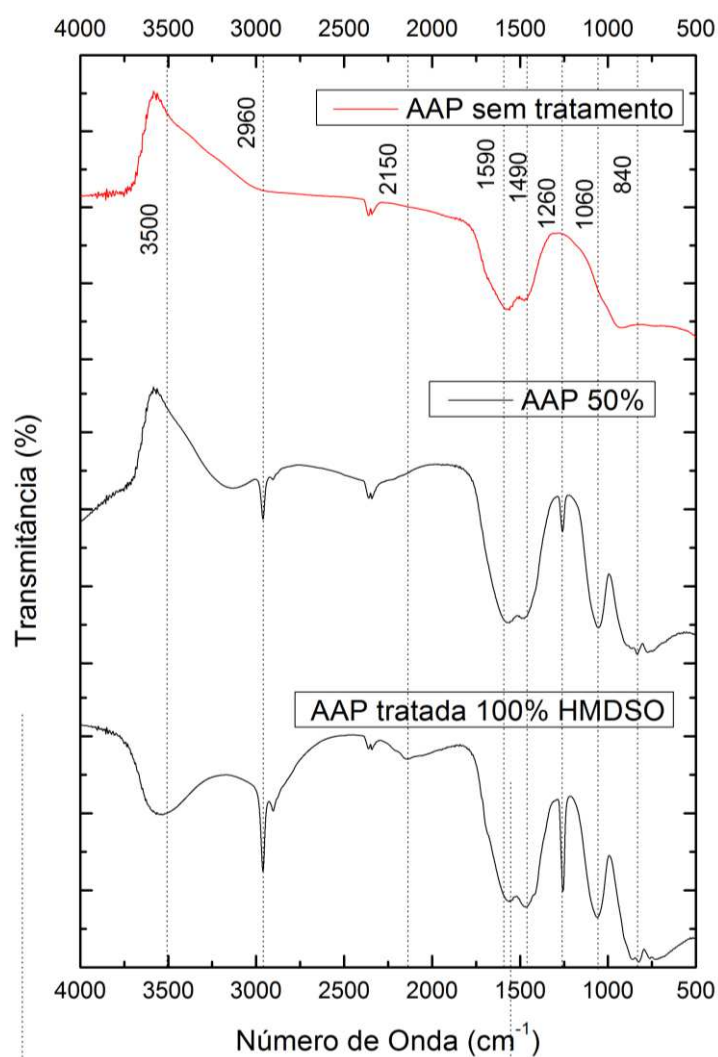


Figura 20- Espectro de transmitância no infravermelho com diferentes concentrações de HMDSO diluídos na atmosfera do plasma depositadas na AAP.

Na Tabela 5 podemos observar algumas absorções comuns nas duas deposições; os picos mais sobressalentes em 1260 cm^{-1} e 2960 cm^{-1} correspondem ao estiramento das ligações C-H, em grupos CH_3 e CH_2 . Em 1060 cm^{-1} , temos um pico correspondente ao estiramento simétrico atribuído ao grupo Si-O, referente a compostos contendo Si e na região de 840 cm^{-1} temos deformações atribuída ao estiramento em ligações Si-C.

Na série em que foi utilizado 100% de HMDSO observa-se em 2150 cm^{-1} , uma pequena absorção referente ao estiramento assimétrico do grupo Si. Na região de 840 cm^{-1} , podemos observar uma absorção que está atribuída ao estiramento do composto Si-C. Nesta série foi observada uma banda em 3500 cm^{-1} atribuída ao grupo O-H. O fato de ela aparecer somente na série que o HMDSO é 100% do gás ionizado

para deposição, pode ser explicado por ter maior concentração, em comparação com a série contendo a mistura de argônio e HMDSO, ou essa diferença pode ser explicada pelo fato que a ação do argônio pode ter interferido na deposição deste elemento (O-H). As características hidrofóbicas das amostras, pode ser atribuída a presença de grupos CH₃ na superfície das amostras⁴³.

Na Tabela 5 temos as principais absorções e seus respectivos grupos funcionais encontrados na deposição com 100% HMDSO nos substratos, algumas absorções são relatadas em trabalhos similares de deposição⁵⁰⁻⁵².

Tabela 5 – Identificação das absorções no FTIR das deposições com HMDSO nos substratos⁴³.

Localização (cm ⁻¹)	Composição dos gases no interior do reator	
	100% HMDSO	50%argônio 50% HMDSO
3500	O-H	Não absorvido
2960	C-H	C-H
2150	Si-H	Não absorvido
1590 – 1490	C-H	C-H
1260	Si-C	Si-C
1060	Si-O-Si	Si-O-Si
840	Si-C, Si-O, Si-O-Si	Si-C, Si-O, Si-O-Si
1200-500	Al ₂ O ₃	Al ₂ O ₃

Na Figura 21 são mostrados os resultados das medidas de ângulo de contato obtidas nas peças de AAPs alteradas com a deposição das séries contendo HMDSO ou mistura HMDSO e argônio.

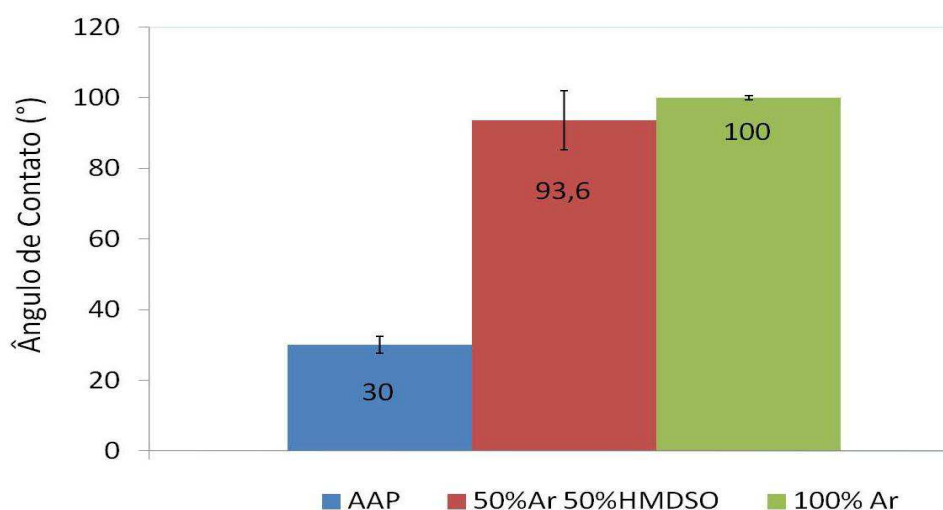


Figura 21 - Ângulo de contato das peças AAP com deposição a plasma composto por 100%HMDSO ou 50%HMDSO e 50% argônio.

O ângulo de contato foi alterado, conforme previsto, para as séries de deposição contendo HMDSO (vide Figura 21).

Na Tabela 6 temos os valores médios obtidos no ângulo de contato, onde podemos observar que, ambas as séries tiveram valores próximos considerando o erro.

Tabela 6- Valores de ângulo de contato da AAP

Tratamento - AAP	Ângulo de Contato (°)
Sem tratamento	30 ±2,4
4 Pa de Argônio + 4 Pa de HMDSO	93,6±8,3
8 Pa de HMDSO	100±0,5

Na série de deposição a plasma em peças de alumínio eletropolidas, pelo fato do substrato ser espelhado é possível observar apenas o filme depositado após o tratamento de plasma.

Na Figura 22 estão os espectros de infravermelho das peças eletropolidas.

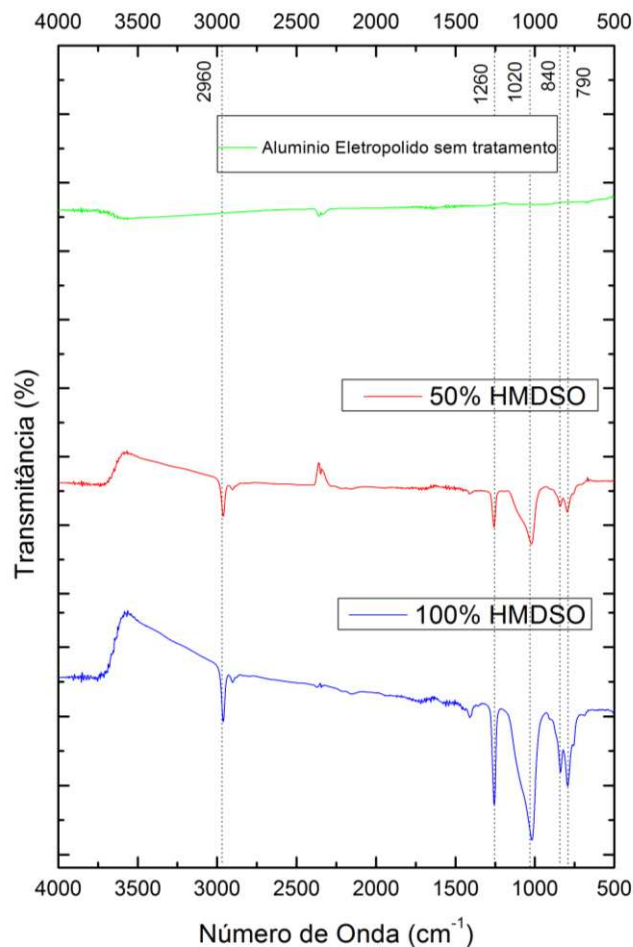


Figura 22 -Espectro de transmitância no infravermelho com diferentes concentrações de HMDSO diluídos na atmosfera do plasma depositadas no alumínio eletropolido.

Alguns picos se repetem de forma similar à série feita sobre as amostras contendo a AAP, por exemplo, o estiramento em 2960 cm^{-1} que correspondem as ligações de C-H, em grupos CH_3 e CH_2 . O pico em 1260 cm^{-1} indica a presença de Si na superfície do alumínio eletropolido, as absorções em 840 cm^{-1} e 790 cm^{-1} são duas bandas associadas ao estiramento em ligações Si-C. A banda em 790 cm^{-1} também pode ser atribuída a ligações Si-O em Si-O-Si.

Referente ao ângulo de contato, o alumínio eletropolido em relação ao que contem a superfície porosa é naturalmente menos hidrofílico. Com a deposição a plasma do filme contendo HMDSO, o alumínio eletropolido teve seu ângulo de contato alterado, mas não na mesma proporção que a AAP teve com a deposição. Na Figura 23 podemos observar os ângulos de contato obtidos.

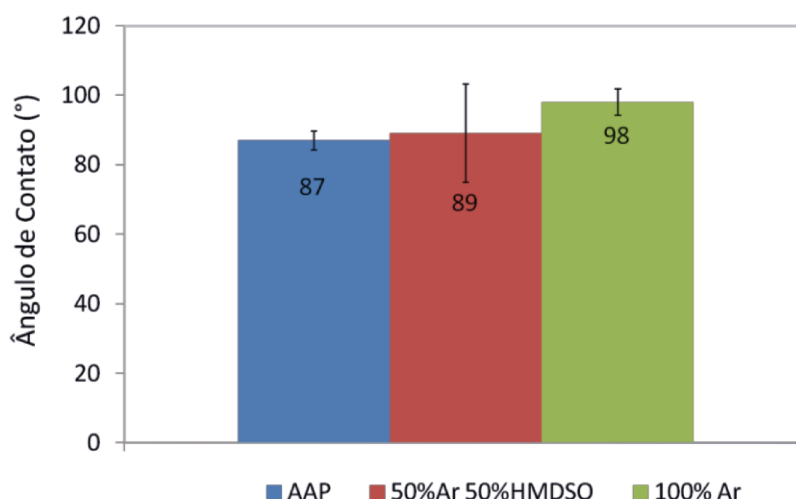


Figura 23 - Ângulo de Contato de peças eletropolidas com filmes feitos a partir de plasma de Argônio.

Os resultados da deposição dos filmes mostram a alteração no ângulo de contato. As deposições resultaram em superfícies com característica hidrofóbica na série de 100% HMDSO, e uma média próxima a este resultado na composição contendo a mistura de argônio e o HMDSO.

A Tabela 7 fornece os ângulos de contato obtidos nas amostras de alumínio eletropolido tratados com mistura de HMDSO e argônio ou apenas HMDSO.

Tabela 7 – Ângulo de Contato médio obtido nas amostras de alumínio sem filme poroso.

Tratamento – Alumínio eletropolido	Ângulo de Contato (°)
Sem tratamento	87± 2,7
4 Pa de Argônio + 4 Pa de HMDSO	89±14,1
8 Pa de HMDSO	98±3,7

Os espectros de FTIR nos mostram que, em todas as peças em que foram feitas deposições contendo HMDSO, apresentam em sua superfície os grupos CH, CH₂ e CH₃, e a presença de Si em sua superfície. Os ângulos de contato obtidos em ambas as séries foram diferentes, mesmo as duas séries apresentando em seus respectivos espectros de FTIR grupos que caracterizam superfície hidrofóbica. Na

literatura são encontrados trabalhos que relatam a variação no ângulo de contato alterando-se as condições de excitação do plasma⁵³, no nosso trabalho os filmes contendo C:H:Si foram depositados com a mesma potência, 50W, a diferença entre estes filmes era a composição do gás ionizante. No trabalho de Lopes et al.,⁵⁰, é feito um estudo da topografia dos filmes depositados a partir da mistura de HMDSO e O₂ com excitação de 200W. É relatado neste trabalho que nos filmes em que a composição do gás era uma mistura de 70% de O₂ a rugosidade era maior em relação ao filme depositado com 100%HMDSO. No trabalho de Rangel et al., é relatada a variação da rugosidade e do ângulo de contato, variando-se a potência de excitação entre 50W e 250W, mantendo a proporção dos gases dentro da câmara do reator em 50%O₂ e 50%HMDSO. Nos espectros referentes as potências de 100W e de 200W é observada a presença do grupo O-H, e assim como ocorreu em nosso trabalho, o ângulo de contato obtido na série de 100W, Rangel et al., relatam ângulo de contato inferior aos obtidos nas outras séries. Em nosso trabalho, é notada a variação do ângulo de contato nos filmes depositados com diferentes proporções de gases. No filme obtido com deposição a partir de 100% HMDSO o ângulo de contato obtido é ligeiramente superior ao filme obtido com 50%HMDSO e 50% argônio. A causa dessa diferença pode ser atribuída à composição química. No espectro do filme contendo 100%HMDSO podemos observar a presença do grupo O-H, este grupo tem alta afinidade com água e mesmo com a presença dos grupos CH:Si no filme, o ângulo de contato foi de 100° ±0,5.

No filme de composição 50% HMDSO e 50% argônio não temos a presença do grupo O-H, e notamos a presença dos grupos CH:Si, grupos com características hidrofóbicas, porém com uma menor proporção de HMDSO era esperado uma superfície com características mais hidrofílica em relação a série utilizando 100% HMDSO, pode ser explicada por diferença morfológicas, assim como relatado no trabalho de Lopes et al., a mistura de gases pode resultar em uma superfície mais rugosa em relação a série com 100%HMDSO. Assim como o pressuposto de Wenzel, o ângulo de contato aumenta com a rugosidade, se a superfície em que a gota for depositada tiver características hidrofóbicas.

Na Figura 24 podemos observar a comparação entre ângulo de contato obtido das amostras de alumínio eletropolido e alumínio com AAP.

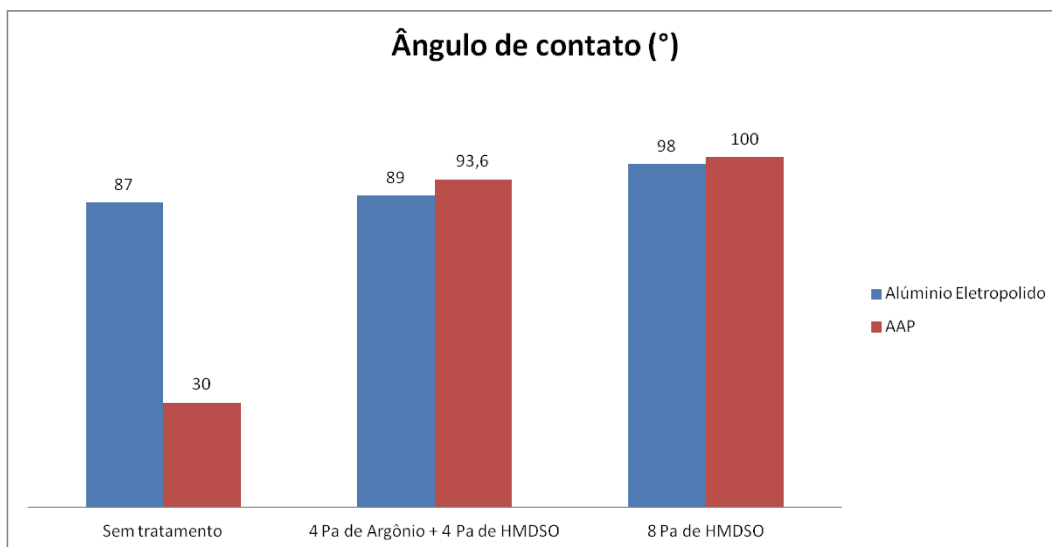


Figura 25- Comparação entre os ângulos de contato obtidos das amostras de alumínio polidas e as amostras de AAP.

Na Figura 25 temos uma comparação dos ângulos de contato obtidos entre as peças eletropolidas e as revestidas com nanoporos. Podemos observar a pequena diferença entre elas e como a morfologia dos substratos provavelmente não influencia tanto o resultado do ângulo de contato.

Sumarizando, os resultados nos mostraram que a deposição a plasma com atmosfera contendo HMDSO influencia no ângulo de contato medido em ambas as amostras, polidas e com AAP. As morfologias do substrato nas condições em que foram preparadas, aparentemente não afetaram os resultados após a deposição, pois nota-se que a diferença do ângulo de contato entre o filme de AAP e o alumínio polido, considerando a barra de erro, não é significativa. Dessa forma, a alteração do ângulo de contato das amostras (alumínio com filme nanoporoso e alumínio polido) pode ser explicada devido às forças intermoleculares entre superfície e líquido. Na AAP a provável presença de hidroxilas na amostra a tornam mais hidrofílica do que o alumínio sem o filme poroso. Com a deposição por plasma, a AAP teve seu ângulo de contato alterado substancialmente devido à presença dos grupos Si-O-Si, e CH₃ na superfície em ambos os tipos de amostras. Comparando os resultados, e levando-se em consideração as duas morfologias sugeridas dos substratos, podemos notar que na série utilizando o alumínio eletrolido não foi observado a banda em 3500 cm⁻¹, enquanto que na AAP esta banda é observada na série contendo 100% de HMDSO. Tal fato

pode ser explicado devido a morfologia dos substratos ter sido alterado após o tratamento por plasma.

4.3.2. Série de tratamento com oxigênio

A funcionalização da superfície das amostras através da técnica de ablação por plasma consistiu em utilizar um gás altamente reativo, que se combina com elementos químicos da superfície conforme a afinidade entre eles. Podemos verificar nos espectros a seguir a alteração química das superfícies das amostras após a funcionalização. A Figura 26 apresenta os espectros obtidos do alumínio eletropolido sem funcionalização e com a funcionalização por plasma de oxigênio.

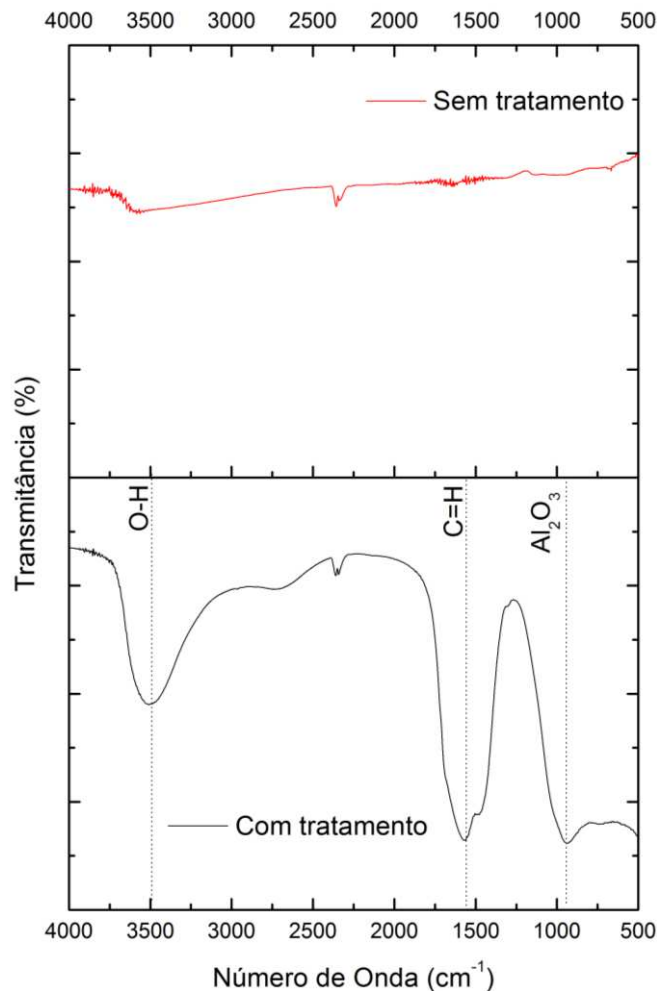


Figura 26 – Espectro de FTR do alumínio eletropolido sem tratamento e com tratamento

Nesta figura, comparando os espectros de transmitância entre a peça de alumínio eletropolido com tratamento e sem tratamento, podemos observar um

estiramento localizado em 3500 cm^{-1} que está atribuído a ligação O-H. Em 1547 cm^{-1} , temos um estiramento atribuído a dupla ligação de C=H, essas carbonilas podem ser provenientes do processo de anodização. A absorção na região do espectro entre 500 até 1200 cm^{-1} é atribuída à alumina amorfa. Estas absorções são similares a relatados em outros trabalhos⁵⁴.

Por outro lado, observamos algumas diferenças relacionadas ao tratamento por plasma de oxigênio nas amostras de AAPs. No espectro da Figura 27, a alteração química em 3500 cm^{-1} , atribuída as ligações O-H indica a presença desse grupo na amostra de AAP. As ligações O-H presentes na superfície da AAP e no alumínio eletropolidado tem elevada interação com a água, fenômeno que ocorre devido às ligações de ponte de hidrogênio entre a esta substância e a superfície modificada. Assim, A banda em 3500 cm^{-1} indica a formação do grupo O-H, grupo que indica uma maior hidrofiliabilidade da superfície.

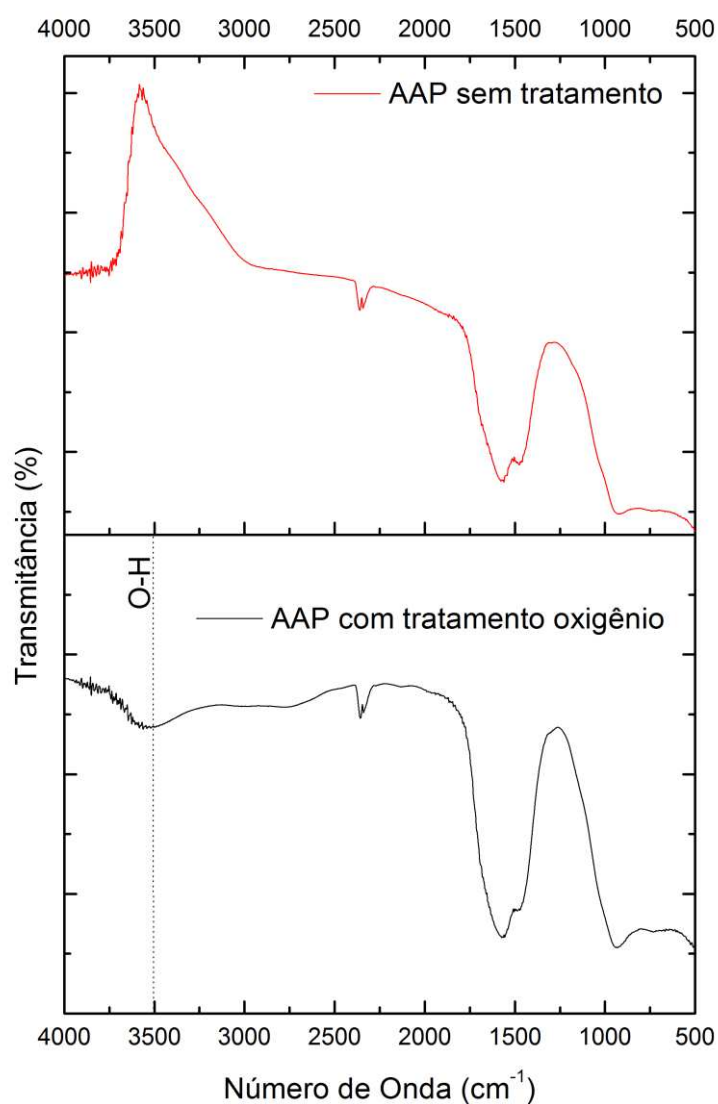


Figura 27 - Espectro de absorção no infravermelho da AAP sem tratamento por plasma de oxigênio e com tratamento de plasma de oxigênio.

Na Figura 28 são comparados os espectros de FTIR dos filmes de alumínio eletropolido e da AAP com e sem tratamento por plasma de oxigênio onde podemos observar a intensidade resultante da ativação por plasma de oxigênio em cada substrato. Na superfície do alumínio eletropolido os grupos de ligação referente à alumina amorfa surgem similares ao espectro da AAP sem tratamento. A presença do grupo de ligação O-H é mais intensa no alumínio eletropolido e isso pode ser atribuído à composição química diferenciada de cada superfície. Enquanto na AAP a maior parte dos átomos de alumínio está ligada aos de oxigênio, no alumínio eletropolido os átomos de alumínio estão mais propensos a estar se ligando aos átomos de oxigênio.

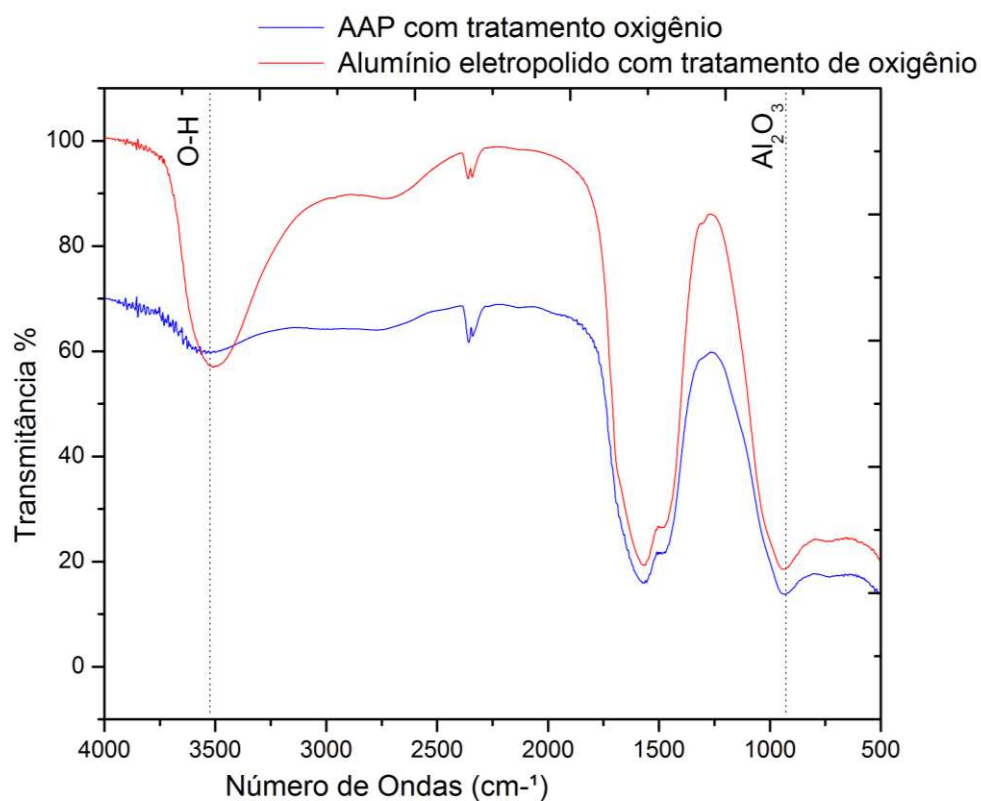


Figura 28 - Espectro dos filmes de alumínio eletropolido e da AAP com e sem funcionalização.

Após as superfícies terem sido funcionalizadas no plasma de oxigênio, foram feitas as medições de ângulo de contato. Os resultados obtidos foram a formação de um filme fino de água sobre todas as superfícies estudadas, ou seja, o ângulo de contato obtido foi 0°. Devido as superfícies das amostras estarem altamente reativas, elas interagem também com meio em que estão, e essa reatividade acaba sendo dissipada com o envelhecimento da amostra ou do filme de oxigênio reativo formado sobre o substrato⁵⁵. Após 30 dias, estas mesmas amostras que tiveram ângulo de contato igual a 0° foram submetidas a uma nova medição do ângulo de contato para verificar esse efeito. Na Tabela 8 estão os valores de ângulo de contato obtidos das amostras tratadas em dois diferentes períodos, um imediatamente após o tratamento e outro após 30 dias. Os valores de ângulo de contato das amostras sem tratamento servem como referência para demonstrar que a alta reatividade da superfície logo após a funcionalização diminui com o tempo e as amostras voltam a ter valores próximos dos obtidos das amostras sem o tratamento, indicando o efeito reversível desse tipo de tratamento.

Tabela 8 – Valores de ângulo de contato das amostras sem tratamento e com tratamento em diferentes períodos.

Substrato	Tratamento	Ângulo de Contato	Observação
AAP	Sem tratamento	30±2,4	
Alumínio eletropolido	Sem tratamento	87±2,7	
AAP	Ativação com Oxigênio	0	Ângulo de contato obtido no mesmo dia do tratamento
Alumínio Eletropolido	Ativação com Oxigênio	0	Ângulo de contato obtido no mesmo dia do tratamento
AAP	Ativação com Oxigênio	37	Ângulo de contato obtido 30 dias após o tratamento
Alumínio Eletropolido	Ativação com Oxigênio	70	Ângulo de contato obtido 30 dias após o tratamento.

A Figura 29 fornece os ângulos de contato obtidos das peças após 30 dias que foram feito o tratamento por plasma de oxigênio, a qual está nomeada como “envelhecida”. Esta mesma figura nos fornece o ângulo de contato das peças sem tratamento onde se pode observar a proximidade dos valores de ângulo de contato dessas amostras com os valores das amostras obtidos 30 dias após a funcionalização com plasma de oxigênio.

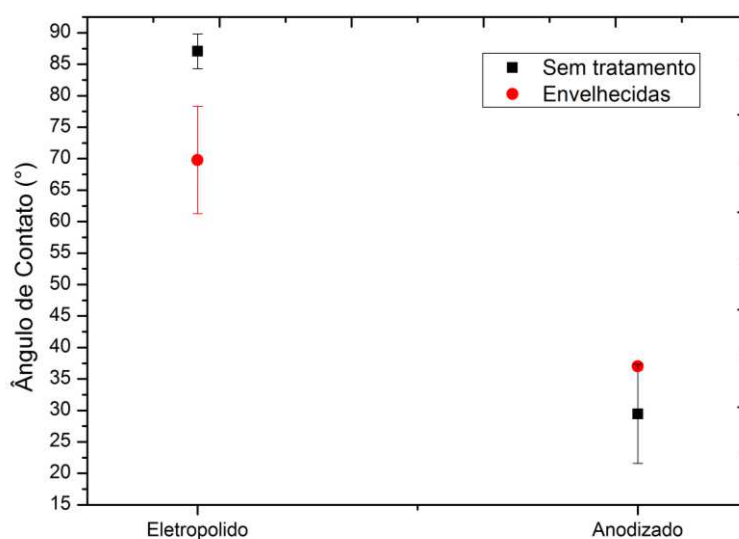


Figura 29 - Ângulo de contato das amostras após 30 dias do tratamento e peças sem tratamento de plasma de oxigênio.

Os resultados nos mostram que o tratamento com oxigênio sobre as amostras, alteraram os ângulos de contato. Aparentemente, a morfologia pouco influenciou nos resultados, sendo assim podemos associar esses resultados à interação intermolecular das interfaces líquido e sólido. Neste caso, o comportamento hidrofílico das amostras pode estar associado à presença de grupos polares presentes em cada amostra. Conforme detectado na espectroscopia de FTIR, a presença de oxigênio nas amostras tratadas aumenta a polaridade da amostra, resultando em amostras mais hidrofílicas.

5. Conclusão

A primeira etapa do nosso trabalho consistiu na fabricação de peças de alumínio eletropolido e na formação de filmes nanoporosos similares para posteriormente serem feitas as alterações físicas e/ou químicas com a utilização da técnica de plasma. Os substratos de alumínio eletropolido foram fabricados de maneira similar, e parte das peças eletropolidas foram destinadas para a formação do filme nanoporoso em sua superfície. Os filmes nanoporosos (AAP) foram fabricados utilizando a técnica *two step anodization*, com o mesmo parâmetro para todos os substratos. Os resultados da obtenção da AAP foram comparados através dos amperogramas obtidos em cada etapa de anodização, e estes nos revelaram resultados idênticos podendo estar indicando filmes nanoporosos com morfologia, arranjo e profundidade de poros idênticos.

Nas séries que envolviam deposição contendo HMDSO percebemos que houve uma pequena variação de resultados entre elas. Neste estudo foram feitas duas séries de amostras: uma contendo 100% HMDSO no interior do reator e uma série contendo 50% de argônio e 50% HMDSO, onde a série de 100% HMDSO obteve resultados mais hidrofóbicos em ambas as superfícies depositadas, o alumínio liso e a alumina porosa (AAP) em comparação com as amostras submetidas à deposição com plasmas de 50% argônio e 50% HMDSO. Apesar de ambas as séries mostrarem composição química similar em seus espectros de FTIR, foi detectada uma pequena diferença no ângulo de contato. Tal diferença pode ser atribuída a morfologia do filme depositado. Na série contendo argônio, pode ter resultado em uma superfície mais rugosa do que na série em que é utilizado 100% HMDSO. Conforme descrito em outros trabalhos da literatura, estes filmes podem apresentar maior rugosidade em sua morfologia, que podem estar interferindo no ângulo de contato obtido das amostras. Nos resultados do alumínio eletropolido, na série em que houve a deposição com 100% HMDSO, não foi notada a banda em 3500 cm^{-1} , esta banda foi notada na AAP com deposição de 100% HMDSO, tal fato pode ser explicado devido a morfologia dos substratos. O alumínio eletropolido tem sua superfície lisa, e essa característica pode dificultar a ancoragem do filme, enquanto que na AAP a porosidade é fator facilitador na ancoragem do filme.

Na série de tratamento com oxigênio, ambas as amostras (Al polido e com AAP) tornaram-se totalmente molhante ($\Theta = 0$), tal comportamento pode ser atribuído à composição química de sua superfície. O espectro de FTIR mostrou a presença de oxigênio na superfície, tornando a superfície polar, isto é, mais hidrofílica.

Após o tratamento pode-se dizer que as amostras ficaram altamente reativas, e com o tempo, esta reatividade foi se perdendo. As amostras em contato com o ambiente externo tendem a se ligar com outras espécies, perdendo a reatividade e como consequência o ângulo de contato voltando próximo ao estado inicial, ou seja, sem o tratamento.

O objetivo inicial deste trabalho foi verificar a influência da morfologia do substrato na obtenção do ângulo de contato após as devidas alterações pela técnica de plasma. No entanto, foi visto que, aparentemente, a morfologia do substrato não teve fator impactante na alteração do ângulo de contato. Neste caso, provavelmente a alteração da química de superfície foi determinante nas mudanças do ângulo de contato, considerando que a deposição a plasma tem como característica a possibilidade de mudar a morfologia da superfície e a composição química.

Como sugestão para continuidade dos trabalhos, seria interessante uma caracterização da morfologia, espessura e rugosidade dos filmes depositados na AAP e no alumínio eletropolido, após os tratamentos de superfície para poder verificar se houve mudança morfológica, e desta forma estudar se o comportamento da gota sobre os filmes. Verificar a possível contaminação por ácido oxálico nas amostras e sua influência nos resultados finais.

Outro aspecto que poderia ser explorado seria alterar o tamanho dos poros da AAP, através de abertura de poros, e refazer o estudo da alteração do ângulo de contato em uma superfície com poros maiores.

6. Bibliografia

1. RESSINE, A.; MARKO-VARGA, G.; LAURELL, T., "Porous silicon protein microarray technology and ultra-/superhydrophobic states for improved bioanalytical readout". IN: *Biotechnology Annual Review*. El-Gewely MR (Eds), vol. Volume 13, Elsevier, 2007.
2. NOSONOVSKY, M.; BHUSHAN, B. "Multiscale friction mechanisms and hierarchical surfaces in nano- and bio-tribology". *Materials Science and Engineering: R: Reports*, **58**: 2007.
3. DAS, B.; MANDAL, M.; MANDAL, K.; SEN, P. "Influence of alumina membrane on magnetic properties for thermally annealed CoPt alloy nanowires". *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, **443**: 2014.
4. INGUANTA, R.; PIAZZA, S.; SUNSERI, C. "Influence of the electrical parameters on the fabrication of copper nanowires into anodic alumina templates". *Applied Surface Science*, **255**: 2009.
5. DRESSELHAUS, M. S.; LIN, Y. M.; RABIN, O.; JORIO, A.; SOUZA FILHO, A. G.; PIMENTA, M. A.; SAITO, R.; SAMSONIDZE, G.; DRESSELHAUS, G. "Nanowires and nanotubes". *Materials Science and Engineering: C*, **23**: 2003.
6. MD JANI, A. M.; LOSIC, D.; VOELCKER, N. H. "Nanoporous anodic aluminium oxide: Advances in surface engineering and emerging applications". *Progress in Materials Science*, **58**: 2013.
7. RUMICHE, F.; WANG, H. H.; HU, W. S.; INDACOCHEA, J. E.; WANG, M. L. "Anodized aluminum oxide (AAO) nanowell sensors for hydrogen detection". *Sensors and Actuators B: Chemical*, **134**: 2008.
8. JANI, A. M. M.; KEMPSON, I. M.; LOSIC, D.; VOELCKER, N. H. "Dressing in Layers: Layering Surface Functionalities in Nanoporous Aluminum Oxide Membranes". *Angewandte Chemie-International Edition*, **49**: 2010.
9. BUIJNSTERS, J. G.; ZHONG, R.; TSYNTSARU, N.; CELIS, J.-P. "Surface Wettability of Macroporous Anodized Aluminum Oxide". *ACS Applied Materials & Interfaces*, **5**: 2013.
10. F. TRIVINHO-STRIXINO, J. S. S., M.S. SIKORA, IN: A.L. DA RÓZ, F.L. LEITE, M. FERREIRA, O.N. OLIVEIRA JR. (EDS.). "Síntese Eletroquímica de Materiais Nanoestruturados". *Elsevier*, 2015.
11. ZARASKA, L.; STĘPNIOWSKI, W. J.; JASKUŁA, M.; SULKA, G. D. "Analysis of nanopore arrangement of porous alumina layers formed by anodizing in oxalic acid at relatively high temperatures". *Applied Surface Science*, **305**: 2014.
12. ZARASKA, L.; STĘPNIOWSKI, W. J.; CIEPIELA, E.; SULKA, G. D. "The effect of anodizing temperature on structural features and hexagonal arrangement of nanopores in alumina synthesized by two-step anodizing in oxalic acid". *Thin Solid Films*, **534**: 2013.
13. STĘPNIOWSKI, W. J.; NOWAK-STĘPNIOWSKA, A.; PRESZ, A.; CZUJKO, T.; VARIN, R. A. "The effects of time and temperature on the arrangement of anodic aluminum oxide nanopores". *Materials Characterization*, **91**: 2014.
14. DIGGLE, J. W.; DOWNIE, T. C.; GOULDING, C. W. "Anodic oxide films on aluminum". *Chemical Reviews*, **69**: 1969.
15. AKBARPOUR, H.; MOHAJERI, M.; MORADI, M. "Investigation on the synthesis conditions at the interpore distance of nanoporous anodic aluminum oxide:

A comparison of experimental study, artificial neural network, and multiple linear regression". *Computational Materials Science*, **79**: 2013.

16. KNOZINGER, H.; RATNASAMY, P. "CATALYTIC ALUMINAS - SURFACE MODELS AND CHARACTERIZATION OF SURFACE SITES". *Catalysis Reviews-Science and Engineering*, **17**: 1978.

17. BENGOUGH, C. E. S. "Patente Britânica registrada em 1923.". 1923.

18. SULKA, G. D. "Highly Ordered Anodic Porous Alumina Formation by Self-Organized Anodizing". *Nanostructured Materials in Electrochemistry (First Edition)*, A. EFTEKHARI, Editor. **2008**, Wiley-VCH: 2008.

19. MASUDA, H.; FUKUDA, K. "Ordered Metal Nanohole Arrays Made by a Two-Step Replication of Honeycomb Structures of Anodic Alumina". *Science*, **268**: 1995.

20. MONTERO-MORENO, J. M.; SARRET, M.; MÜLLER, C. "Self-ordered porous alumina by two-step anodizing at constant current: Behaviour and evolution of the structure". *Microporous and Mesoporous Materials*, **136**: 2010.

21. RAN, C. B.; DING, G. Q.; LIU, W. C.; DENG, Y.; HOU, W. T. "Wetting on nanoporous alumina surface: Transition between Wenzel and Cassie states controlled by surface structure". *Langmuir*, **24**: 2008.

22. REDON, R.; VAZQUEZ-OLMOS, A.; MATA-ZAMORA, M. E.; ORDONEZ-MEDRANO, A.; RIVERA-TORRES, F.; SANIGER, J. M. "Contact angle studies on anodic porous alumina". *Reviews on Advanced Materials Science*, **11**: 2006.

23. ADAMSON, A. W. "Physical chemistry of surfaces". *John Wiley & Sons, Cap. 10, Cap. 10*: 352, 1997.

24. SHAW, D. J. "Introdução à Química de Colóides e Superfícies". *Editora Edgard Blucher/Edusp, 1ª Editora*: 1975.

25. ERBIL, H. Y. "Surface Chemistry of Solid and Liquid Interfaces". *Blackwell Publishing*, 2006.

26. RAMIASA, M.; RALSTON, J.; FETZER, R.; SEDEV, R. "The influence of topography on dynamic wetting". *Advances in Colloid and Interface Science*,

27. CANSOY, C. E.; ERBIL, H. Y.; AKAR, O.; AKIN, T. "Effect of pattern size and geometry on the use of Cassie–Baxter equation for superhydrophobic surfaces". *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, **386**: 2011.

28. DE GENNES, P. G. "Wetting: statics and dynamics". *Reviews of Modern Physics*, **57**: 1985.

29. HIEMENZ PAUL C, R. "Principles of colloid and surface chemistry". *Marcel Dekker*, 1997.

30. SEFIANE, K.; SKILLING, J.; MACGILLIVRAY, J. "Contact line motion and dynamic wetting of nanofluid solutions". *Advances in Colloid and Interface Science*, **138**: 2008.

31. WENZEL, R. "Surface roughness and contact angle". *J Phys Colloid Chem*, 1949;53.

32. LEESE, H.; BHURTUN, V.; LEE, K. P.; MATTIA, D. "Wetting behaviour of hydrophilic and hydrophobic nanostructured porous anodic alumina". *Colloids and Surfaces a-Physicochemical and Engineering Aspects*, **420**: 2013.

33. WOLANSKY, G.; MARMUR, A. "Apparent contact angles on rough surfaces: The Wenzel equation revisited". *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, **156**: 1999.

34. BORMASHENKO, E. "Why does the Cassie–Baxter equation apply?". *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, **324**: 2008.

35. MARMUR, A.; IS. *Wettability characterization of printing substrates: Facts and interpretations*. Springfield: Soc Imaging Science & Technology, 2001.

36. MARMUR, A. *Wetting in porous media: Some theoretical and practical aspects*. Leiden: Vsp Bv-C/O Brill Acad Publ, 2003.
37. MARMUR, A. "Wetting on hydrophobic rough surfaces: To be heterogeneous or not to be?". *Langmuir*, **19**: 2003.
38. HASS, K. C.; SCHNEIDER, W. F.; CURIONI, A.; ANDREONI, W. "The Chemistry of Water on Alumina Surfaces: Reaction Dynamics from First Principles". *Science*, **282**: 1998.
39. SINGH, S. K. "Wetting dynamics and evaporation of sessile droplets on nanoporous alumina surfaces". *Elsevier*,
40. SLAVOV, S. V.; SANGER, A. R.; CHUANG, K. T. "Mechanism of Silation of Alumina with Hexamethyldisilazane". *The Journal of Physical Chemistry B*, **102**: 1998.
41. UNIV OF PITTSBURGH (UYPI-Non-standard). **Modification of aluminium oxide supported rhodium catalyst - by silation to remove hydroxyl gps., used as automotive exhaust catalyst**. US5028575-A, US5028575-A 02 Jul 1991 199129,
42. NAGASAWA, H.; MINAMIZAWA, T.; KANEZASHI, M.; YOSHIOKA, T.; TSURU, T. "High-temperature stability of PECVD-derived organosilica membranes deposited on TiO₂ and SiO₂-ZrO₂ intermediate layers using HMDSO/Ar plasma". *Separation and Purification Technology*, **121**: 2014.
43. TASALTIN, N.; SANLI, D.; JONAS, A.; KIRAZ, A.; ERKEY, C. "Preparation and characterization of superhydrophobic surfaces based on hexamethyldisilazane-modified nanoporous alumina". *Nanoscale Research Letters*, **6**: 2011.
44. YASUDA, H. J. "Plasma Polymerization.". *Academic Press*, 1985.
45. AGOSTINO, D. ", R. Plasma Deposition, Treatment and Etching of Polymers". *MOROSOFF, N. N.Y: Academic Press, cap 6*: 1990.
46. SHENTON, M. J.; LOVELL-HOARE, M. C.; STEVENS, G. C. "Adhesion enhancement of polymer surfaces by atmospheric plasma treatment". *Journal of Physics D: Applied Physics*, **34**: 2001.
47. OLIVEIRA, L. C. "Efeitos de tratamentos a plasma na limpeza e na reatividade de aços carbono.". *Dissertação (Mestre em Ciência e Tecnologia de Materiais)-UNESP, Faculdade de Ciências, Sorocaba,, 91f*: 2008.
48. MASUDA, H.; FUKUDA, K. "ORDERED METAL NANOHOLE ARRAYS MADE BY A 2-STEP REPLICATION OF HONEYCOMB STRUCTURES OF ANODIC ALUMINA". *Science*, **268**: 1995.
49. MACHADO, G. G., I.G.; DEDAVID,A.B.; . "Microscopia Eletrônica de Varredura – Aplicações e Preparação de Amostras. ". *EDIPUCRS*, 2002.
50. LOPES, B. B.; RANGEL, R. C. C.; ANTONIO, C. A.; DURRANT, S. F.; CRUZ, N. C.; RANGEL, E. C. *Mechanical and Tribological Properties of Plasma Deposited a-C:H:Si:O Films*. 2012.
51. RITA C.C. RANGEL, T. C. P., JOSÉ LUIZ S. BARROS JR., CÉSAR A. ANTONIO,NAZIR M. SANTOS, BIANCA O. PELICI, CÉLIA M.A. FREIRE, NILSON C. CRUZ AND ELIDIANE C. RANGEL. "Improvement of the Corrosion Resistance of Carbon Steel by Plasma Deposited Thin Films". *Prof. Reza Shoja Razavi (Ed.)*, 2012.
52. MASCAGNI, D. B. T. " Estudo das Propriedades de Barreira de Filmes Depositados a Plasma sobre a Liga de Alumínio 2024. 2009. 137f". *Dissertação (Mestre em Ciência e Tecnologia de Materiais)- UNESP, Sorocaba*, 2008.

53. SCHWARZ, J.; SCHMIDT, M.; OHL, A. "Synthesis of plasma-polymerized hexamethyldisiloxane (HMDSO) films by microwave discharge". *Surface and Coatings Technology*, **98**: 1998.
54. BATTAGLIN, F. A. D.; HOSOKAWA, R. S.; CRUZ, N. C. D.; CASELI, L.; RANGEL, E. C.; SILVA, T. F. D.; TABACNIKS, M. H. "Innovative low temperature plasma approach for deposition of alumina films". *Materials Research*, **17**: 2014.
55. GRUNDMEIER, G.; STRATMANN, M. "Influence of oxygen and argon plasma treatments on the chemical structure and redox state of oxide covered iron". *Applied Surface Science*, **141**: 1999.