



Universidade Federal de São Carlos – UFSCar
Centro de Ciências e Tecnologia para a Sustentabilidade - CCTs
Departamento de Química, Física e Matemática.
Programa de Pós-Graduação em Ciências dos Materiais

Lory Cantelli Carossi

**Propriedades ópticas da alumina anódica porosa e o efeito do guia de
onda.**

Sorocaba
2016

Lory Cantelli Carossi

Propriedades ópticas da alumina anódica porosa e o efeito do guia de onda.

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em ciências dos materiais como um dos requisitos necessários para a obtenção do título de mestre em ciências dos materiais.


Orientação: Prof. Dr. Francisco Trivinho Strixino
Coorientadora: Adriana de Oliveira Delgado Silva

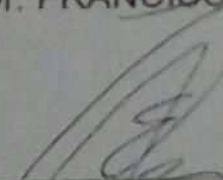
Sorocaba
2016

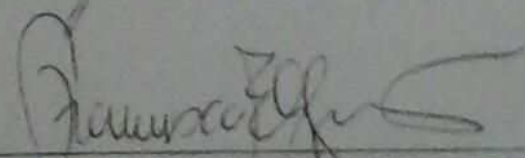


ATA GERAL DA DEFESA DE DISSERTAÇÃO DE LORY CANTELLI CARROSSI,
DISCENTE DO PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA DOS
MATERIAIS, CURSO DE MESTRADO, DO CCTS - CENTRO DE CIÊNCIAS E
TECNOLOGIAS PARA A SUSTENTABILIDADE - UFSCAR / CAMPUS
SOROCABA

Aos onze dias do mês de Fevereiro de 2016, às 14:00h na Sala 1008/03 – PPGCM (Prédio CCTS), do Centro de Ciências e Tecnologias para a Sustentabilidade, UFSCar - campus Sorocaba, reuni-se a Comissão Examinadora composta pelos seguintes membros: Prof. Dr. Francisco Trivinho Strixino, da Universidade Federal de São Carlos, campus Sorocaba, Prof. Dr. Ernesto Chaves Pereira de Souza, da Universidade Federal de São Carlos, campus Sorocaba, Prof. Dr. Francisco Eduardo Gontijo Guimarães, da USP – Universidade de São Paulo / IFSC – Instituto de Física de São Carlos, sob a presidência do primeiro, para a Defesa de Dissertação de LORY CANTELLI CARROSSI, intitulada: "Propriedades Ópticas de Alumina Anódica Porosa e o Efeito do Guia de Onda", de acordo com o regulamento do Programa, tendo o(a) candidato(a) recebido o conceito final: Aprovado. Nada mais havendo, foi lavrada a presente ata, que, após lida e aprovada, foi assinada pelos membros da Comissão Examinadora.


Prof. Dr. FRANCISCO TRIVINHO STRIXINO


Prof. Dr. ERNESTO CHAVES PEREIRA DE SOUZA


Prof. Dr. FRANCISCO EDUARDO GONTIJO GUIMARÃES



Cantelli, Lory

Propriedades ópticas da alumina anódica porosa e o efeito do guia de onda. / Lory Cantelli. -- 2016.
182 f. : 30 cm.

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

Orientador: Francisco Trivinho Strixino

Banca examinadora: Francisco Trivinho Strixino, Ernesto Chaves Pereira, Francisco E. G. Guimarães

Bibliografia

1. Alumina Anódica Porosa. 2. Interferências de Fabry-Pérot. 3. Luminescência. I. Orientador. II. Universidade Federal de São Carlos. III. Título.

Epígrafe

"Os cães são o nosso elo com o Paraíso. Eles não conhecem a maldade, a inveja ou o descontentamento. Sentar-se com um cão ao pé de uma colina numa linda tarde, é voltar ao Éden onde ficar sem fazer nada não era tédio, era paz." Milan Kundera



Agradecimentos

Ao professor Francisco Strixino que me orientou desde a iniciação científica, por todas as ajudas, incentivos, ensinamento, compreensão, por sempre ter tempo de me escutar (mesmo com assuntos não científicos), pela amizade e, principalmente, pela paciência que teve durante os 7 anos que trabalhamos juntos.

À professora Adriana Oliveira Delgado pelas discussões, auxílios e sugestões, especialmente com os resultados de RBS. Aos integrantes do grupo de pesquisa em superfícies e materiais nanoestruturados (GPSM-nano), principalmente à Letícia Ferro e Janaína Soares Santos que tiveram uma participação direta neste trabalho. Ao professor Walter Ruggeri pelos conselhos.

Aos técnicos do Laboratório de Materiais e Feixes Iônicos (LAMFI) Marcos Antônio pela obtenção e Tiago Fiorini pelas simulações dos espectros de RBS. Ao técnico Rorivaldo de Camargo do Centro Multidisciplinar para o Desenvolvimento de Materiais Cerâmicos (CMDMC – LIEC) pela obtenção das imagens de MEV-FEG. À professora Marystela Ferreira por disponibilizar a utilização do espectrofluorímetro e ao professor Sérgio Dias Campos pela ajuda com os cálculos envolvendo a equação de *Bruggemann*.

Por fim, gostaria de agradecer, de forma geral, a todos aqueles contribuíram neste trabalho, de forma direta ou indireta e estando ou não o nome citado aqui, pois sem a participação de todos nada disso seria possível, muito obrigada!

Resumo

Filmes de alumina anódica porosa (AAP) podem apresentar, espectros de reflectância e luminescência com interferências de *Fabry-Pérot* e propriedades de guias de onda. Esse fenômeno possibilita que a AAP possa ser utilizada como plataforma em sensores ópticos.

Neste trabalho, foi investigado como o pré-tratamento, o número de etapas de anodização, o modo de anodização e a temperatura do eletrólito afetam características eletroquímicas, morfológicas e principalmente ópticas da AAP. Como resultado, foi possível notar que a realização do eletropolimento é necessário para obter tanto a AAP com boa regularidade como para que seja possível obter um espectro com as interferências *Fabry-Pérot*. Se a fabricação da AAP for feita em duas etapas, é possível obter espectros de reflectância e luminescência com franjas com melhores amplitudes, áreas e alturas. Com relação ao modo de anodização, tanto as AAPs anodizadas em modo galvanostático como potenciostático apresentaram morfologias semelhantes e espectros com franjas, mas as interferências foram melhor definidas quando o modo galvanostático foi realizado. Com relação à temperatura, foi possível notar que a mudança desse parâmetro ocasiona influencia na espessura do óxido poroso. Quanto aos espectros de luminescência e reflectância, o aumento da temperatura do eletrólito ocasionou um aumento no número de interferências. Entretanto, a amplitude e a resolução das interferências diminuíram com o aumento da temperatura.

A espessura do filme poroso foi estimada pelas técnicas de variação de energia (ΔE), coeficiente angular do gráfico entre ordem da interferência e $1/\lambda$ e através da transformada rápida de Fourier (FFT). E foi utilizada a razão entre a espessura do filme e diâmetro do poro (E_{sp}/D_p) para averiguar os filmes de AAP com guias de onda que pudessem ser utilizadas como substratos para sensores ópticos.

Além disso, foi realizada a análise de composição superficial dos filmes de AAP anodizados em ácido fosfórico, oxálico e mistura destes ácidos pela técnica de espectroscopia de retroespalhamento de *Rutherford* (RBS). A partir das simulações realizadas foi possível notar que a quantidade que carbono na estrutura do oxido poroso é praticamente nula, o que pode indicar que a origem da luminescência está relacionada à presença dos centros F.

Palavras-chave: Alumina anódica porosa, interferências de *Fabry-Pérot*, espectroscopia de retroespalhamento de *Rutherford*.

Abstract

Nanoporous anodic alumina films (NAA) may present different behavior to reflectance and photoluminescence techniques, with Fabry-Pérot interferences and waveguide properties. This phenomenon makes possible the use of NAA as transducer signal in optical sensors.

In this work, we investigated how the pre-treatment, the number of steps of anodizing, the anodizing electrolyte mode and temperature affect electrochemical characteristics, morphological and optical mainly NAA. As a result, it was noticeable that the realization of electropolishing is necessary for both the NAA with good regularity as to make it possible to obtain a spectrum with the Fabry-Pérot interference. If the fabrication of NAA is done in two steps, it is possible to obtain reflectance spectra and luminescence fringed with better amplitudes, areas and heights. Regarding the anodizing mode, both the NAA anodized in galvanostatic how potentiostatic showed similar morphologies and spectra with fringes, but the interferences were better defined when the galvanostatic mode was performed. Regarding the temperature, it was noticeable that the change of this parameter leads influences the porous oxide thickness. The spectrum of the luminescence and reflectance increasing the electrolyte temperature caused an increase in interference. However, the range and resolution of interference decreased with increasing temperature.

The oxide thicknesses were estimated by energy variation (ΔE), graph slope between order and $1/\lambda$ and fast Fourier transform (FFT) techniques. The ratio of film thickness and pore diameter (L/d_p) was performed to validate the NAA films with better waveguides property.

Moreover, the surface composition analysis of NAA films anodized in phosphoric acid, oxalic acid and mixtures thereof by backscattering spectroscopy Rutherford (RBS) was performed. From simulations it was possible to note that the amount of carbon in the porous oxide structure is practically zero, which may indicate that the origin of the luminescence is related to the presence of more centers F.

Keywords: Nanoporous Anodic Alumina, Fabry-Pérot interference, composition analysis.

Lista de Figuras

Figura 1: Fatores que influenciam a anodização da AAP.....	15
Figura 2: Esquema ilustrando de forma simplificada a formação dos óxidos barreira e poroso.	18
Figura 3: Processo de formação da Alumina Anódica Porosa (AAP).	19
Figura 4: Esquemática do processo de alargamento de poros.	21
Figura 5: Ilustração teórica do diâmetro/distância poro.	21
Figura 6: Esquema ilustrando a composição da alumina.	22
Figura 7: Modelo de incorporação de íons no interior da AAP 23	23
Figura 8: Possíveis reações que ocorrem durante a anodização do alumínio 24	24
Figura 9: Ilustração do processo que ocorre na interface eletrólito/óxido 25	25
Figura 10: Espectro de fotoluminescência de excitação (do <i>ingles photoluminescence excitation</i> - PLE) da AAP submetida a dois diferentes pré-tratamentos. 26	26
Figura 11: Comparativos entre alumínio 99,9995% e AA 1150. (A) Curvas de anodização feitas com os diferentes alumínios e morfologia, obtidas por microscopia de força atômica (AFM, do inglês <i>Atomic Force Microscope</i>) da AAP com (B) alumínio 99,9995% e (C) AA 1150 27	27
Figura 12: Influência da mudança do eletrólito da micrografia de filmes de AAP 28	28
Figura 13: MEV-FEG de AAP sintetizada com (A) ácido fosfórico, (B) ácido oxálico. Fotografia de substrato de alumínio anodizado com (C) ácido fosfórico e (D) ácido oxálico..... 29	29
Figura 14: Espectro de fotoluminescência de emissão de filmes de AAP obtidos em diferentes eletrólitos ($\lambda_{exc}=320nm$). 30	30
Figura 15: (A) curvas de tensão por tempo de anodização à 50 mA/cm ² em solução de ácido oxálico com diferentes concentrações, (B) ampliação da parte destacada da Figura anterior..... 31	31
Figura 16: Morfologia FE-SEM de AAP obtidas com duas etapas, cada uma com 0,3 mol/L de ácido oxálico, 60 minutos e 40 V e (A) 35°C, (B) 40°C (C) 45°C e (D) 50°C. 32	32
Figura 17: MEV de filmes de AAP anodizados com: (A) 1 hora, (B) 4 horas, (C) 8 horas e (D) 16 horas 33	33
Figura 18: Espectro de fluorescência de emissão para AAP com diversos tempos de anodização 34	34
Figura 19: Micrografia de AAP anodizada com diferentes tensões: (A) 20 V; (B) 30 V; (C) 40 V e (D) 50 V 35	35
Figura 20: (A) Comparativo entre espessura do filme pelo tempo de anodização. (B) Micrografia de MEV de amostras anodizadas em mesmas condições experimentais, tendo como única variável o modo em que os filmes de AAP foram anodizados. 36	36
Figura 21: Curva de anodização para AAP obtida em mesmas condições com e sem agitação 37	37
Figura 22: Esquema da reflexão dos feixes de luz na AAP. 38	38
Figura 23: Exemplificação da metodologia empregada para emprego de códigos de barras. Todas as amostras têm mesma espessura com diâmetro (preto) 30 nm, (vermelho) 41 nm, (verde) 52 nm e (azul) 71 nm..... 41	41
Figura 24: Espectros de AAP na identificação de tripsina. 43	43
Figura 25: Fluxograma ilustrando a metodologia utilizada ao longo do trabalho. 45	45
Figura 26: Esquema ilustrando as etapas realizadas no pré-tratamento do alumínio. 46	46
Figura 27: Metodologia empregada no polimento mecânico. 46	46
Figura 28: Representação fotográfica da execução do polimento mecânico (A) lixa 600; (B) lixa 1200. 47	47

Figura 29: Fotografia dos substratos de alumínio (A) antes e (B) após o eletropolimento	48
Figura 30: Esquema básico de uma célula eletrolítica para eletropolimento.	48
Figura 31: (A) Célula eletroquímica utilizada; (B) contra eletrodos utilizados e corpo de vidro da célula.	50
Figura 32: Ilustração do procedimento empregado.	50
Figura 33: Célula eletroquímica utilizada na investigação da origem da fotoluminescência na AAP. (A) (B) base da célula, mostrando o contra-eletrodos de cobre, o conector que liga a ventoinha e os fios da <i>peltier</i> ; (C) Corpo da célula de vidro e motor responsável pela agitação do eletrólito.	51
Figura 34: Metodologia utilizada para obtenção das amostras para análise de RBS	52
Figura 35: Esquema ilustrando forma que a remoção do alumínio foi realizada.	53
Figura 36: Exemplificação do diagrama de <i>Jablonski</i>	54
Figura 37: Ilustração da vista superior da disposição da amostra no interior do espectrofluorímetro.	55
Figura 38: Exemplificação reflectância especular.	56
Figura 39: Exemplificação da reflectância difusa	56
Figura 40: Esquemática de funcionamento da esfera de integração LISR-3100. 1- Medida da porção de reflexão; 2-Alargamentoda Esfera; 3-Máscara titular S-1; 4-Esfera de integração; 5-Suporte de amostra; 6-Espelho R-1; 7-Espelho R-2; 8-Espelho S-1; 9-Espelho S-2; 10-Cabo de sinal Photomal; 11-Cabo de Sinal PbS ^[241]	57
Figura 41: Ilustração do interior da esfera de integração com a configuração necessária para realização das medidas de reflectância (A) total e (b) difusa.	58
Figura 42: Exemplificação dos pontos extraídos no espectro com franjas.	58
Figura 43: Metodologias para obtenção do EOT. (A) Variação de energia, (B) FFT e (C) coeficiente angular da reta que relaciona ordem da interferência com o inverso do comprimento de onda.	60
Figura 44: Tipos de interações com a matéria.	61
Figura 45: Modelo ilustrando as medida de RBS.	61
Figura 46: Configuração das medidas possíveis.	62
Figura 47: Ilustração do sistema de RBS utilizado.	63
Figura 48: Representação esquemática do RBS em que os íons monoenergéticos colidem com uma amostra constituída por elementos A e B. A partir de átomos e a superfície a uma profundidade de X um espectro de rendimento por energia (ou canal) é obtido. As diferentes energias de para cada pico estão relacionados a propriedades atômicas e comportamento de dispersão	63
Figura 49: Interface do programa RUMP [®]	64
Figura 50: Interface do programa SIMNRA [®]	65
Figura 51: Ilustração das etapas para tratamento das imagens de MEV.	66
Figura 52: (A) Imagem de MEV com <i>thereshold</i> , (B) Imagem de FFT e (C) Exemplificação dos pontos importantes no perfil radial obtido a partir da FFT.	68
Figura 53: Curva de anodização para filme de AAP anodizado (A) com e (B) sem eletropolimento.	70
Figura 54: Vista de cima de filmes NAA. <i>Input</i> inferior ilustra a vista transversal (A) ou aumento da amostra (B) e o <i>input</i> superior mostra as imagens de FFT obtidas a partir da vista superior das amostras anodizadas em substrato (A) com e (B) sem eletropolimento.	71
Figura 55: Perfil radial dos filmes de AAP em substrato (A) com e (B) sem eletropolimento.	72

Figura 56: Espectro de luminescência para filmes de AAP obtidos em substrato com e sem pré-tratamento.	73
Figura 57: Espectro de reflectância total para filmes de AAP obtidos em substrato com e sem pré-tratamento.	73
Figura 58: Curva de anodização para filme de AAP anodizado em (A) uma e (B) Duas etapas.	75
Figura 59: Vista topológica de filmes NAA para as amostras anodizadas em (A) uma e (B) duas etapas.	75
Figura 60: Relação da distribuição (A) do diâmetro do poro e (B) da circularidade.	76
Figura 61: Imagens de FFT obtidas a partir da vista superior das amostras em (A) uma e (B) duas etapas.	77
Figura 62: Perfil radial para filmes da AAP anodizados em (A) uma e (B) duas etapas.	77
Figura 63: Micrografia lateral das amostras anodizadas em (A) uma e (B) duas etapas.	78
Figura 64: Espectro de luminescência para amostras anodizadas em diferentes etapas (A) com e (B) sem linha de base.	79
Figura 65: Relação entre (A) centroide e (B) área com o número de interferências para as análises de luminescência.	79
Figura 66: Relação entre (A) largura e (B) altura com o número de interferências para as análises de luminescência.	80
Figura 67: Espectro de reflectância para amostras anodizadas em diferentes etapas (A) com e (B) sem linha de base.	81
Figura 68: Relação entre (A) centroide e (B) área com o número de interferências para as análises de reflectância.	81
Figura 69: Relação entre (A) altura e (B) largura com o número de interferências para as análises de reflectância.	82
Figura 70: Curva de anodização para filme de AAP anodizado em modo (A) galvanostático e (B) potencioestático.	83
Figura 71: Vista superior de filmes AAP anodizados em modo (A) galvanostático e (B) potencioestático.	84
Figura 72: Relação da distribuição (A) do diâmetro e (B) da circularidade dos poros.	84
Figura 73: Imagens da FFT das amostras da Figura 71.	85
Figura 74: Perfil radial das amostras anodizadas em modo (A) galvanostático e (B) potencioestático.	86
Figura 75: Micrografia lateral das amostras anodizadas em modo (A) galvanostático e (B) potencioestático.	86
Figura 76: Espectro de luminescência para amostras anodizadas em diferentes modos de anodização (A) com e (B) sem linha de base.	87
Figura 77: Relação entre (A) centroide e (B) área com o número de interferências para as análises de luminescência.	88
Figura 78: Relação entre (A) largura e (B) altura com o número de interferências para as análises de luminescência.	88
Figura 79: Espectro de luminescência para amostras anodizadas em diferentes modos de anodização (A) com e (B) sem linha de base.	89
Figura 80: Relação entre (A) centroide e (B) área com o número de interferências para as análises de reflectância total.	89
Figura 81: Relação entre (A) largura e (B) altura com o número de interferências para as análises de reflectância total.	90
Figura 82: Curvas de anodização potencioestáticas. 40 V, 0,30mol/L de ácido oxálico e temperatura variada.	92

Figura 83: Exemplificação de determinados pontos em uma curva de anodização.	93
Figura 84: Relação densidade de corrente estacionária e densidade de corrente mínima com a temperatura.	94
Figura 85: Relação entre inclinação entre a densidade de corrente mínima e estacionária com a temperatura.	95
Figura 86: Relação entre densidade de carga e temperatura do eletrólito para fabricação da AAP.	95
Figura 87: Micrografias de MEV comparativo das amostras anodizadas em diferentes temperaturas de eletrólitos.	96
Figura 88: Distribuição do diâmetro dos poros para as amostras com diferentes temperaturas de eletrólito.	97
Figura 89: Relação entre diâmetro do poro.	98
Figura 90: Distribuição do diâmetro dos poros para as amostras com diferentes temperaturas de eletrólito e relação entre valores de circularidade média em função da temperatura. As barras de erros da circularidade correspondem ao desvio padrão da média.	99
Figura 91: Imagens das Transformadas de rápidas de Fourier (FFT) da Figura 87.	100
Figura 92: Perfil radial das amostras da Figura 87.	101
Figura 93: Relação entre distância entre poros com a temperatura do eletrólito.	102
Figura 94: Relação da porosidade com a temperatura do eletrólito.	102
Figura 95: Espectro de luminescência para filmes de AAP sintetizados em diferentes temperaturas de eletrólito.	103
Figura 96: Relação entre (A) centroide e número de franja e (B) número de franjas e temperatura.	104
Figura 97: (A) Relação entre (A) área e (B) altura das interferências pelo número de franjas.	105
Figura 98: Relação entre largura de meia altura e número de franjas para as AAPs anodizadas em diferentes temperaturas de eletrólito.	105
Figura 99: Diferença de energia entre as franjas do espectro de luminescência para as amostras anodizadas sob diferentes temperaturas de eletrólito.	106
Figura 100: Espectro de FFT obtida a partir das medidas de luminescência para os filmes de AAP fabricados em diferentes temperaturas de eletrólito.	107
Figura 101: Relação entre ordem da interferência com o inverso do comprimento de onda para as diferentes temperaturas de eletrólito para os espectros de luminescência.	108
Figura 102: Espectro de reflectância total para amostras sintetizadas com diferentes temperaturas.	109
Figura 103: Relação entre (A) centroide e número de franja e (B) número de franjas e temperatura.	109
Figura 104: (A) Relação entre (A) área e (B) altura das interferências pelo número de franjas.	110
Figura 105: Relação entre largura de meia altura e número de franja para as amostras da Tabela 4.	111
Figura 106: Diferença de energia entre as franjas do espectro de reflectância para filmes de AAP sintetizados em diferentes temperaturas de eletrólito.	112
Figura 107: Espectros de FFT do espectro de reflectância para a AAP com diferentes temperaturas de eletrólito.	112
Figura 108: Relação entre ordem da interferência com o inverso do comprimento de onda para as diferentes temperaturas de eletrólito para os espectros de reflectância. ..	113

Figura 109: Comparativo entre os valores de EOT e Espessura com a temperatura do eletrólito para obtenção das AAPs.	114
Figura 110: Gráfico comparativo de espessuras calculadas por diferentes metodologias para os espectros de reflectância e luminescência.	115
Figura 111: Relação entre temperatura de anodização, E_p/D_p e número de franjas.	116
Figura 112: Ligante bidentado coordenado ao íon carboxilato de alumínio.	117
Figura 113: Espectro de RBS para as membranas obtidas em diferentes eletrólitos. ...	118
Figura 114: Espectro de RBS para ressonância de carbono para as membranas de AAP.	119
Figura 115: Ilustração das camadas superficial (1) e espessa (2) que interagem com o feixe incidente na membrana de AAP.	119
Figura 116: Relação entre Al/O para as camadas (A) 1 e (B) 2.	121
Figura 117: Curva de anodização das amostras anodizadas com diferentes eletrólitos	122
Figura 118: Fotografia das membranas de AAP.	124
Figura 119: Espectro de luminescência das amostras presentes preparadas de acordo com a Tabela 1.	125
Figura 120: Ilustração da fórmula do ácido oxálico com as ligações π deslocalizadas ^[60]	125
Figura 121: (A) Espectro de emissão e (B) Espectro de FFT ilustrando o efeito da variação da fenda de excitação no espectrofluorímetro. $\lambda_{exc}= 320nm$, $E_m = 10nm, \theta=0^\circ$	150
Figura 122: (A) Espectro de emissão e (B) Espectro de FFT ilustrando o efeito da variação da fenda de excitação no espectrofluorímetro. $\lambda_{exc}= 320nm$, $E_m = 15nm, \theta=0^\circ$	151
Figura 123: (A) Espectro de emissão e (B) Espectro de FFT ilustrando o efeito da variação da fenda de excitação no espectrofluorímetro. $\lambda_{exc}= 320nm$, $E_x = 10 nm, \theta=0^\circ$	152
Figura 124: (A) Espectro de emissão e (B) Espectro de FFT ilustrando o efeito da variação da fenda de excitação no espectrofluorímetro. $\lambda_{exc}= 320nm$, $E_x = 15 nm, \theta=0^\circ$	153
Figura 125: (A) Espectro de emissão e (B) Espectro de FFT ilustrando o efeito da variação do ângulo do feixe em relação à amostra de AAP. $\lambda_{exc}= 320nm$, $E_x= E_m= 5nm$	154
Figura 126: Localização do sistema de cores RGB.	155
Figura 127: Localização da opção <i>shadow/highlight</i>	156
Figura 128: “Janela” para tratamento da imagem.	156
Figura 129: imagem sem o tratamento (A) e após o tratamento (B).	157
Figura 130: Localização da opção <i>open</i>	157
Figura 131: Localização da "linha" que é utilizada para ajuste de barra da amostra. ..	158
Figura 132: Janela para ajuste da barra da amostra.	158
Figura 133: Localização da ferramenta para selecionar a área que será utilizada para estimativa das medidas.	159
Figura 134: Antes e depois da retirada da barra de informações do MEV	159
Figura 135: Janela para tratamento da imagem.	160
Figura 136: Ilustração da localização da “janela” <i>bandpass filter</i>	160
Figura 137: Exemplificação de (A) antes e (B) após a utilização do <i>bandpass filter</i> . .	161
Figura 138: Localização da opção <i>thereshold</i>	161
Figura 139: (A) antes e (B) após a utilização do <i>thereshold</i>	162
Figura 140: Opção para cálculo do diâmetro do poro.	162
Figura 141: Janela de opção de <i>Analyze particle</i>	163

Figura 142: Ilustração das duas novas janelas obtidas para estimativa da distribuição da área dos poros.	163
Figura 143: (A) “janela” para obter a distribuição dos poros e (B) gráfico mostrando a distribuição.	164
Figura 144: Ilustração da melhor distribuição obtida e quais os poros que estão dentro desta faixa.	164
Figura 145: Localização da janela para análise dos espectros.	165
Figura 146: Janela para análise dos espectros.	166
Figura 147: Janela mostrando “aba” para análise dos espectros.	166
Figura 148: Ilustração da escolha dos pontos mínimos no espectro para remoção da linha de base.	167
Figura 149: “Simulação” de como seria a linha de base.	167
Figura 150: Espectro obtido após retirada da linha de base.	168
Figura 151: Espectros de (A) fotoluminescência e (B) reflectância total. Espectros após retirada da linha de base para (C) fotoluminescência e (D) reflectância	169
Figura 152: Janela para “escolha” do centro de cada franja.	170
Figura 153: Localização de cada centroide no espectro com interferências.	170
Figura 154: Janela para obtenção de valores como centroide, altura, largura de cada franja.	171
Figura 155: Espectro de energia.	172
Figura 156: Modo para conversão de comprimento de onda para número de onda.	174
Figura 157: Janela utilizada para que seja realizada a interpolação	174
Figura 158: Janela para obtenção dos valores de FFT.	175
Figura 159: Gráfico mostrando a relação entre ordem de interferências com o inverso do comprimento de onda.	176

Lista de equações

Equação 1: Porosidade

Equação 2: Dissociação da água

Equação 3: Formação da alumina na interface alumínio/alumina

Equação 4: Dissolução da alumina que ocorre na interface alumina/eletrolito

Equação 5: Difusão de cátions de alumínio

Equação 6: Evolução de hidrogênio

Equação 7: Equação de Fabry-Pérot

Equação 8: Equação de *Brugemann*

Equação 9: Relação entre equação de *Fabry-Pérot* e *effective optical thickness*

Equação 10: Relação entre variação de energia de cada crista e EOT

Equação 11: Regularidade

Equação 12: Circularidade

Equação 13: Dissociação do ácido oxálico em água

Lista de Tabelas

Tabela 1: Condições de síntese para investigação da origem da luminescência	52
Tabela 2: Valores estimados a partir das micrografias da Figura 59.....	76
Tabela 3: Valores estimados a partir das micrografias da Figura 71.....	85
Tabela 4: Parâmetros utilizados durante o processo de anodização *.	91
Tabela 5: Valores de composição obtidos para as membranas pela análise simultânea do RBS.....	120
Tabela 6: Valores extraídos a partir das curvas de anodização	123
Tabela 7: Lista de reagentes utilizados para fabricação dos filmes de AAP.	148

Lista de abreviações

Sentença

Alumina anódica porosa

Espectroscopia de retroespalhamento de Rutherford

Espectroscopia de infravermelho de transformada rápida de Fourier

Espessura óptica efetiva

Microscopia eletrônica de varredura

Transformada rápida de Fourier

Variação de energia

Abreviação

AAP

RBS

FTIR

EOT

MEV

FFT

ΔE

Sumário

Epígrafe	3
Agradecimentos	4
Resumo	5
Abstract.....	6
Lista de Figuras	7
Lista de equações.....	13
Lista de Tabelas.....	14
Lista de abreviações.....	15
1. Introdução.....	14
2. Revisão bibliográfica.....	18
2.1. Estrutura e formação da AAP.....	19
2.2. Reações no processo de síntese da AAP.....	21
2.3. Variáveis no processo de anodização da AAP	25
2.3.1. Pré-tratamento	25
2.3.2. Pureza do alumínio	26
2.3.3. Eletrólito	27
2.3.3.1. Composição	27
2.3.3.2. Concentração	30
2.3.3.3. Temperatura.....	31
2.3.4. Anodização	32
2.3.4.1. Tempo	33
2.3.4.2. Regime	34
2.3.4.3. Modo de crescimento.....	36
2.3.4.4. Agitação	37
2.4. Interferências de onda e AAP.....	37
2.4.1. Interferências de onda	37
2.4.2. Interferências de Fabry-Pérot e filmes de óxidos.	38
2.5. Aplicações.....	42
3. Objetivos	44
3.1. Objetivo geral	44
3.2. Objetivo específico.....	44
4. Materiais e métodos.....	45
4.1. Síntese da alumina anódica porosa	45
4.1.1. Pré-tratamento	45

4.1.2. Polimento mecânico	46
4.1.3. Limpeza	47
4.1.4. Desengraxe.....	47
4.1.5. Eletropolimento	47
4.2. Anodização.....	49
4.2.1. Investigação das interferências de <i>Fabry-Pérot</i>	49
4.2.2. Investigação sobre a origem da luminescência.....	51
4.3. Técnicas experimentais e instrumentação.....	53
4.3.1. Espectroscopia de Fotoluminescência	53
4.3.2. Espectroscopia de Reflectância	56
4.3.3. Análises dos espectros de luminescência e reflectância	58
4.3.4. Espectroscopia de Retroespalhamento de Rutherford	60
4.3.5. Microscopia eletrônica de varredura com emissão de campo	65
5. Resultados e discussão.....	69
5.1. Influência das variáveis de anodização nas interferências de <i>Fabry-Pérot</i>	69
5.1.1. Influência do pré-tratamento	69
5.1.1.1. Caracterização eletroquímica	69
5.1.1.2. Caracterização morfológica	71
5.1.1.3. Caracterização óptica	72
5.1.2. Influência no número de etapas de anodização	74
5.1.2.1. Caracterização eletroquímica	74
5.1.2.2. Caracterização morfológica	75
5.1.2.3. Caracterização óptica	78
5.1.2.3.1. Análises de luminescência	78
5.1.2.3.2. Análises de reflectância	80
5.1.3. Influência no modo de anodização.....	82
5.1.3.1. Caracterização eletroquímica	83
5.1.3.2. Caracterização morfológica	83
5.1.3.3. Caracterização óptica	87
5.1.3.3.1. Análises de luminescência	87
5.1.3.3.2. Análises de reflectância	88
5.1.4. Influência da temperatura do eletrólito	91
5.1.4.1. Caracterização eletroquímica	91
5.1.4.2. Caracterização morfológica	96
5.1.4.3. Caracterização óptica	103
5.2. Análises de composição.....	117

6. Conclusões.....	128
Referências bibliográficas.....	131
Anexo 1: Lista de marca, pureza e lote dos reagentes utilizados durante a síntese da AAP... 148	
Anexo 2: Influência dos ângulos de incidência e janelas de emissão/excitação em medidas de fluorescência.....	149
Anexo 3: Tutorial para tratamento de imagens	155
Anexo 4: Metodologia utilizada para análise das caracterizações ópticas.....	165
Anexo 5: Metodologias para estimativa de EOT.....	172
I. A partir da variação de energia.....	172
II. A partir da FFT.....	173
III. A partir do coeficiente angular.....	175

1. Introdução

A alumina anódica porosa (AAP) tem atraindo interesse em virtude de suas potencialidades ^[1], que podem ser utilizadas em células a combustível ^[2,3], cristais fotônicos ^[4-9], para fabricação de nanofios ^[10-12], em dispositivos eletrônicos ^[13], sistemas de liberação controlada de fármacos ^[14-16], implantes ^[17,18], sensores ^[19-21] entre outros.

Filmes de AAP são obtidos pela oxidação eletroquímica do alumínio que foi descoberta em 1897 por Buff ^[22]. Este processo de oxidação foi denominado anodização, pois o alumínio é o ânodo na célula eletrolítica ^[22]. Após investigações, Buff verificou que durante a síntese do alumínio ocorre a formação de uma camada de óxido poroso e espesso.

A formação do óxido poroso com mudanças na espessura aumentou a possibilidade de aplicações dos filmes de AAP, que passou na década de 40 a ser amplamente utilizada na indústria, como em decorações ^[23-25] e proteção de materiais ^[26-28], por apresentar boa adesão a pinturas e resistência à corrosão, além de poder ser utilizado na fabricação de dispositivos microeletrônicos como capacitores ^[29,30].

Em 1953, Keller ^[31] foi o primeiro a descrever esta estrutura através da técnica de microscopia eletrônica de varredura (MEV), verificando que a mesma pode ser descrita como uma matriz de formato hexagonal que resulta na formação de poro. Este trabalho impulsionou diversos estudos teóricos que visavam descrever como ocorria a formação dos poros e quais eram suas propriedades físicas e químicas ^[32].

Diggle ^[23,33], em 1968, foi pioneiro na elaboração de modelos teóricos sobre mecanismos de formação dos dois tipos de óxido que compõem os filmes de AAP, barreira e poroso, e acreditava que a composição deste óxido era Al_2O_3 . Todavia, Thompson *et al.* ^[34,35], na década de 80, consideraram que durante a formação dos poros ocorre a incorporação de ânions na estrutura da AAP, além desta possuir uma camada hidratada. Apesar dos trabalhos que foram e vêm sendo desenvolvidos para tentar entender a formação da AAP ainda não há um modelo aceito de forma unânime pela comunidade científica para explicar a formação desse material.

Grande parte da pesquisa realizada até 1995 se concentrava em estudos teóricos ou relacionados à compreensão das características citadas anteriormente ^[22,23,36]. Porém, mais tarde, Masuda e Fukuda ^[23,36] obtiveram uma estrutura de AAP com alta

regularidade utilizando a técnica denominada “anodização em duas etapas” que tornou possível a obtenção de filmes de AAP com grande regularidade e baixo custo de fabricação, aumentando a possibilidade de aplicações.

A partir do trabalho de Masuda *et al.* [23,36] houve aumento significativo das publicações, como as relacionadas aos fatores envolvendo o processo de anodização, Figura 1, no qual são divididos em quatro grandes grupos: eletrólito, anodização, pré-tratamento e pureza do alumínio. As mudanças nestes parâmetros influenciam as propriedades morfológicas [1], eletroquímicas [1,37] e ópticas [38-44] da AAP.

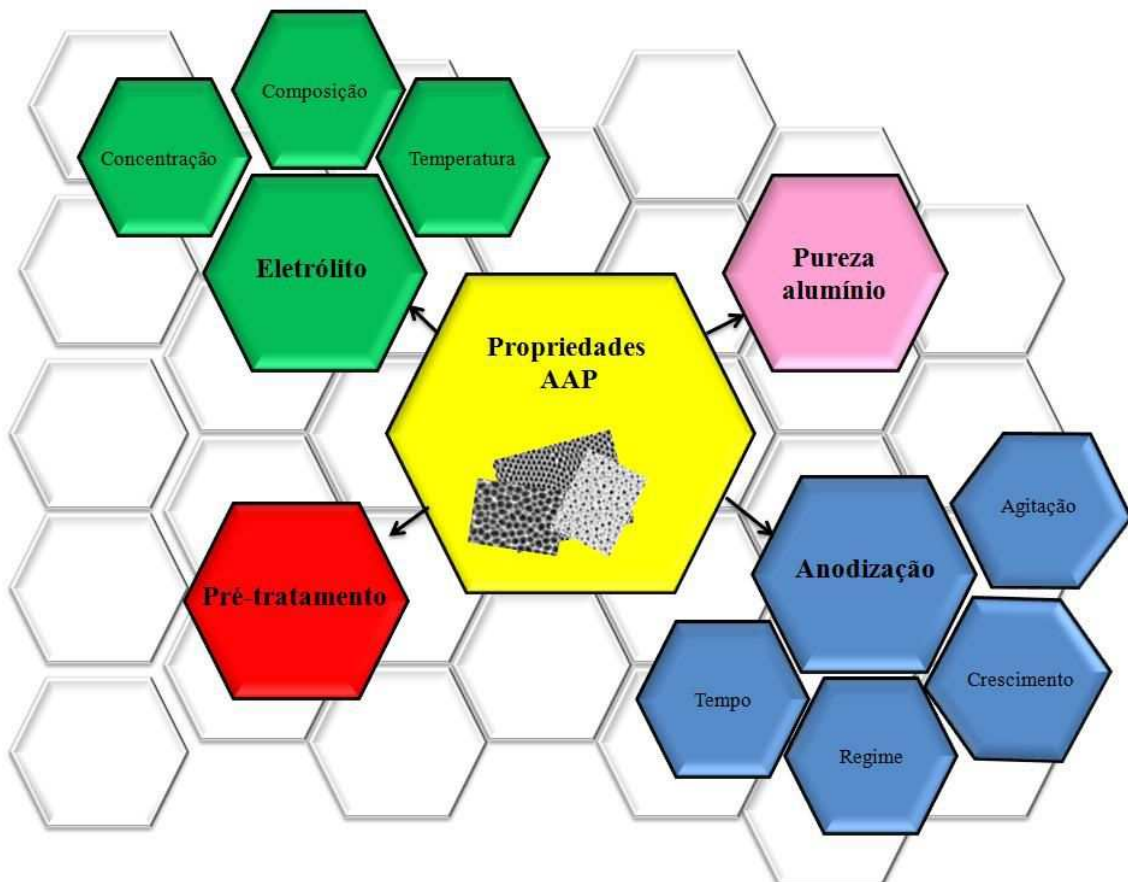


Figura 1: Fatores que influenciam a anodização da AAP.

Uma das principais investigações que vem sendo realizada é com relação à luminescência na AAP, pois, quando se utiliza determinados eletrólitos como ácido oxálico, observa-se a presença de uma banda de emissão na região azul do espectro, e diversos trabalhos vêm sendo realizados para compreender sua origem [45-47].

Du *et al.* [48] e Li *et al.* [49] propuseram que a fotoluminescência é decorrente de defeitos na estrutura da AAP [50-56], [57] sendo que estes atuam como centros de cor, ou centros luminescentes, que para a alumina anódica porosa pode ocorrer de duas formas,

centros F e F⁺, e ambas coexistem tanto na camada barreira como nas paredes do óxido poroso. Os centros F estão relacionados às vacâncias de oxigênio, enquanto os centros F⁺ estão associados às vacâncias de oxigênio ionizadas.

Já outros autores [46,58-60] relacionam a luminescência às impurezas do eletrólito que se incorporam no óxido durante o processo de anodização. O primeiro a propor este mecanismo foi Yamamoto *et al.* [61], que sugeriu que as impurezas oxálicas se agregavam na membrana de AAP e, ao realizar o espectro de emissão, se tornavam centros luminescentes possibilitando a formação de uma banda na região azul. Isto, segundo os autores, ocorre em virtude do alto campo elétrico imposto ao filme durante o processo de anodização, que faz com que os íons oxálicos atuem como compostos intermediários que se incorporam nas paredes dos poros.

Vrublevsky *et al.* [58] realizaram dois tipos de análises, uma com a alumina anódica porosa e outra com AAP após tratamento térmico (*annealing*). Para os dois casos citados foram feitos os espectros de emissão em que foi possível verificar a banda característica na região azul. Os autores realizaram análises de FTIR e observaram que para a amostra sem tratamento apresentava bandas com estiramentos simétricos e assimétricos do grupo carboxilato. Isto indica a formação de um composto de coordenação bidentado entre íons carboxilato e alumínio. Para filmes de AAP após tratamento térmico notou-se também a presença de uma banda relacionada à formação do dióxido de carbono e isso ocorre em virtude da decomposição de íons carboxilatos, os quais os autores relacionaram isto à incorporação dos íons oxálicos. A presença dessas “impurezas”, na opinião dos autores, eram as estruturas responsáveis pela luminescência da AAP.

A terceira teoria afirma que a luminescência na AAP ocorre por uma combinação dos centros de luz e das impurezas oxálicas, quando o eletrólito utilizado é o ácido oxálico. Isso foi demonstrado no estudo de Gao *et al.* [62] que realizaram anodizações com mistura de ácido oxálico e sulfúrico e obtiveram um espectro com banda na região azul só que em uma região diferente de quando a AAP é obtida apenas com ácido oxálico.

Somada à luminescência observada nesse material, a AAP pode, em certas condições de síntese, apresentar espectros de fotoluminescência com guias de onda, denominadas interferências de *Fabry-Pérot*. Este fenômeno possibilita que filmes de AAP possam ser utilizados como plataformas em diversas aplicações ópticas. Desta

forma são necessárias novas investigações para que seja possível propor os mecanismos de origem de fotoluminescência e para compreender o motivo pelo qual as interferências ocorrem. Isto pode possibilitar melhorias nos espectros obtidos que por consequência possibilitará, por exemplo, um aumento na eficiência e sensibilidade de sensores e biossensores ^[63-69] que se baseiam nesse fenômeno da AAP.

2. Revisão bibliográfica

O alumínio pode formar dois tipos de óxidos, barreira e poroso. O óxido barreira é compacto, com poucos nanômetros de espessura e que está em contato direto com o metal. Pode ser formado espontaneamente, a partir do contato alumínio com o ar, ou quando se utiliza eletrólitos com pH neutro, ou que dissolvem pouco o óxido. Já o óxido poroso, que pode ser formado por poros com estruturas ordenadas de formato hexagonal, é obtido, principalmente, quando a anodização é realizada em soluções cujo pH é ácido e que dissolve adequadamente esse óxido ^[1,21]. É importante ressaltar que a condição que favorece a formação da AAP é uma faixa estreita de variáveis experimentais que atuam durante a anodização e que será explicada mais adiante. A Figura 2 ilustra os dois tipos de óxido que podem ser formados.

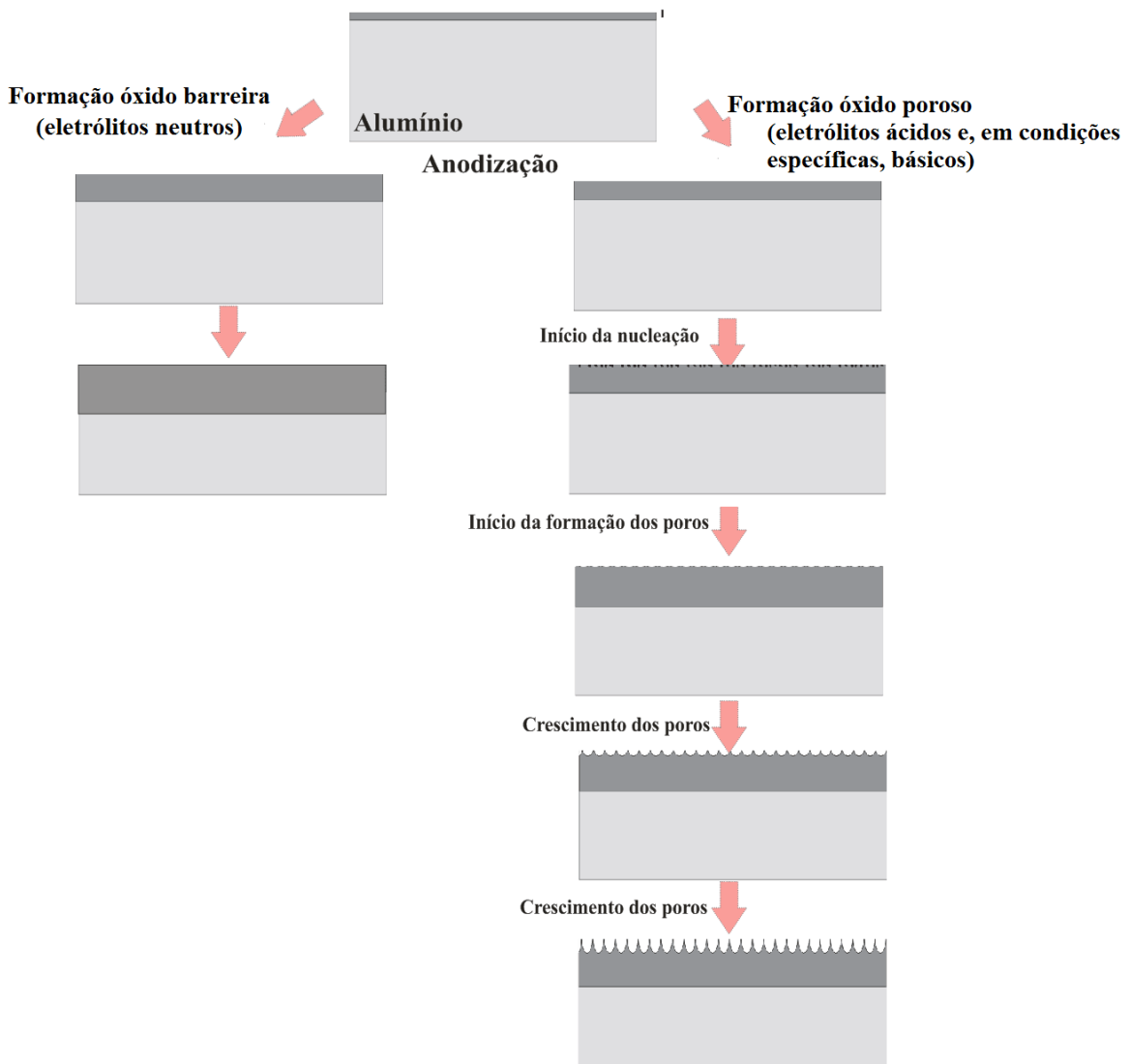


Figura 2: Esquema ilustrando de forma simplificada a formação dos óxidos barreira e poroso.

2.1. Estrutura e formação da AAP.

A AAP pode ser obtida a partir da aplicação de potencial (regime potencioestático) ou corrente (regime galvanostático) no alumínio. As Figura 3 (A) e (B) mostram, respectivamente, as curvas típicas de potencial e densidade de corrente para estes processos com as zonas de anodização, enquanto a Figura 3 (C) mostra o estágio correspondente da estrutura da AAP em cada uma dessas zonas e as setas em vermelho indicam as linhas de campo associadas à formação dos poros ^[1,22,23,70]. A primeira etapa de ambos os processos (Figura 3 (A) I e Figura 3 (B) I) está relacionada ao crescimento do óxido barreira que possui alta resistência ^[32,70]. Na parte II Figura 3 (A) e (B) tem-se a formação dos canais de penetração que são os precursores para a formação dos poros. Isto ocorre em virtude da formação de trincas no óxido barreira que se formam preferencialmente em locais com defeitos e *pits*, devido ao aumento das forças de campo local que advém de uma tensão acumulada. Isto resulta na polarização das ligações Al-O, o que permite que a dissolução assistida pelo campo atue de forma mais efetiva possibilitando que os canais de penetração formem bases côncavas (Figura 3 (A) III e (B) III) que darão início a formação dos poros. As linhas de potencial começam a concentrar nas bases côncavas ao contrário do que ocorria anteriormente, quando estas estavam distribuídas de forma irregular ao longo da superfície do óxido. Isto só é possível em virtude de um equilíbrio dinâmico entre a taxa de dissolução e a de formação do óxido. Por fim, em IV das Figura 3 (A) e (B) tem-se o estado estacionário em que ocorre o crescimento do óxido poroso ^[1,22,23,70,71].

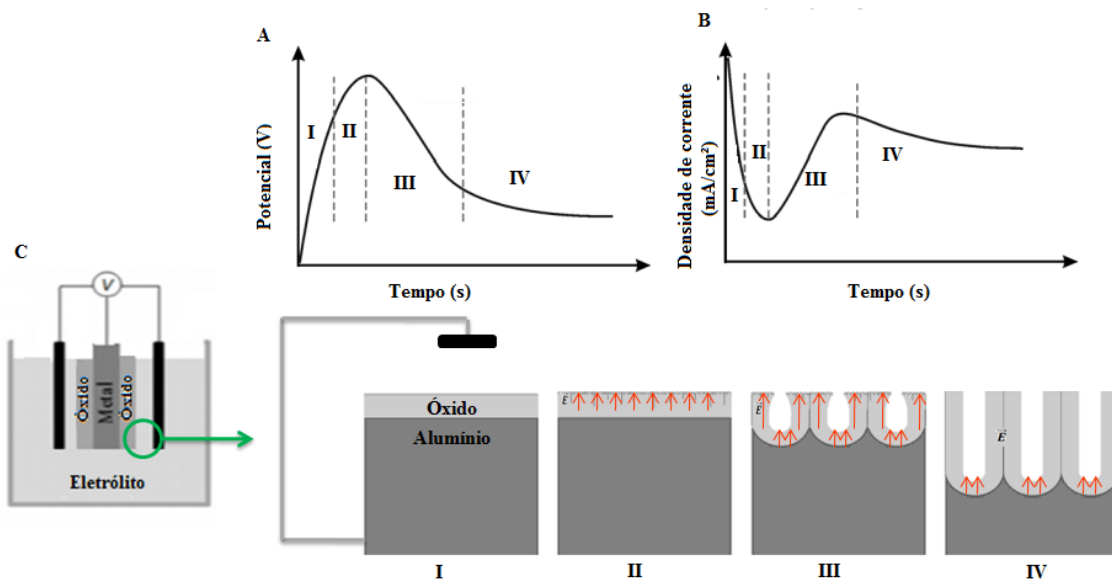


Figura 3: Processo de formação da Alumina Anódica Porosa (AAP) ^{[1,21] adaptado}.

A cinética de formação da alumina anódica porosa, porém, ainda não é clara. Como dito, acredita-se que o óxido barreira cresce até uma espessura limite para que então haja trincas que irão resultar nos caminhos de penetração. Para alguns autores estes caminhos são formados pela entrada dos prótons em locais preferenciais, no qual o campo elétrico atua de forma mais concentrada. Isto ocasiona um aumento na taxa de dissolução do óxido que irá possibilitar a formação dos poros. Uma proposta menos aceita é que pouco antes do óxido barreira atingir uma espessura limite, a corrente que passa pelo sistema é maior em determinadas partes e isto resulta em um maior aquecimento devido ao efeito joule que irá resultar nas trincas no óxido barreira que irão gerar os poros. Já para outros autores ocorre uma combinação das duas teorias citadas, ou seja, há um aumento na temperatura onde os caminhos de penetração são originados e este aumento é acompanhado pelo acréscimo na taxa de dissolução do óxido [1,22,23,70,71].

Como dito, para que seja possível a obtenção de filmes de AAP com poros bem ordenados tem-se utilizado o método de duas etapas em uma faixa estreita de condição experimental [1,21,72]. Neste método, cresce-se uma camada de óxido poroso, com tempo que geralmente varia de 1 à 24 horas, com objetivo de realizar marcações na base do substrato, para que, nas etapas posteriores seja possível obter um crescimento mais ordenado da AAP quanto maior for o tempo de primeira etapa. Em seguida, ocorre à remoção do óxido poroso que foi formado na etapa anterior. Geralmente, se utiliza ácido fosfórico, que é o principal responsável pela remoção do óxido poroso, e crômico, que atua como catalisador, com temperatura superior à 60°C e tempo com duração mínima de uma hora [73-78]. Por fim, tem-se a segunda anodização, normalmente realizada nas mesmas condições da primeira anodização, que resulta na AAP com os poros ordenados [37,72,74,79-83].

Após a anodização pode-se realizar um ataque químico com o intuito de aumentar o diâmetro do poro e diminuir a espessura da parede do poro. A Figura 4 ilustra o que ocorre no processo de alargamento de poros, que consiste em emergir o filme de AAP em solução de ácido fosfórico, normalmente à 35°C, por tempo variado [84]. Com isso a camada do óxido poroso é dissolvida. A camada externa, que é aquela que contém impurezas do eletrólito, será dissolvida primeiramente e isto pode influenciar nas propriedades ópticas, principalmente na luminescência, pois, quanto mais dissolvida for a camada 1 maior será a intensidade de luminescência do filme de AAP, e isto está

relacionada a presença das impurezas [84,85]. Após a dissolução da camada 1, tem-se a camada 2, que possui maior concentração de vacâncias de oxigênio. E por fim, têm-se as camadas 3 e 4, que são as consideradas livres de contaminantes [84,85].

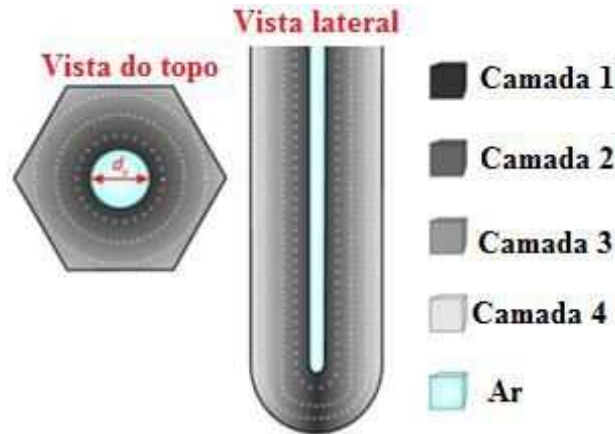


Figura 4: Esquemática do processo de alargamento de poros [85].

A Figura 5 ilustra o tamanho médio dos poros (D_p) e a distância entre poros (D_{in}) que podem, a partir da Eq. 1, permitir a estimativa da porosidade (P) do filme, que normalmente apresenta valores entre 10-30%. Variações de fatores de anodização podem ocasionar aumento ou diminuição deste valor [86,87].



Figura 5: Ilustração teórica do diâmetro/distância poro.

$$P = \frac{\pi}{2 \cdot \sqrt{3}} \cdot \left(\frac{D_p}{D_{int}}\right)^2 \quad \text{Eq.1}$$

2.2. Reações no processo de síntese da AAP

Filmes de AAP podem ser divididos, de forma simplificada, em duas regiões principais: a parte externa, que possui contaminações vindas do eletrólito, e a interna,

cujo óxido formado é puro, como ilustra a Figura 6, e desta forma a principal distinção entre estes dois óxidos é a presença de contaminantes [85,88,89].

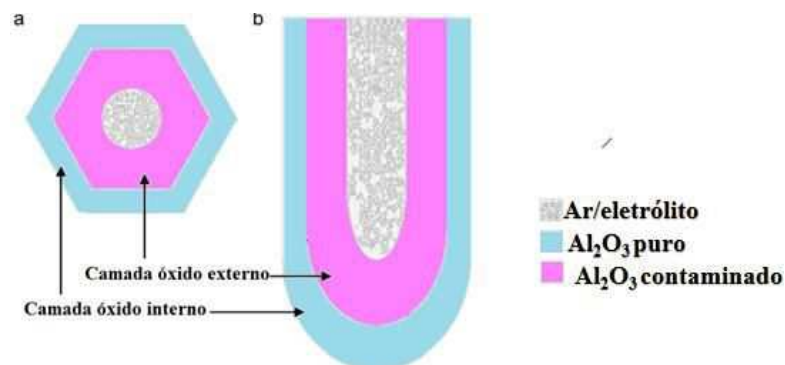


Figura 6: Esquema ilustrando a composição da alumina.

Alguns estudos indicam que a composição do óxido de alumina é AlOOH, com espessura nanométrica e está localizado na interface entre óxido/eletrólito [88]. Além disso, os ânions advindos do eletrólito podem se incorporar no óxido formando óxido não puro. Um exemplo disso está no estudo de Stepniowski *et al.* [89] que demonstraram um esquema para explicar um aumento na intensidade de luminescência da AAP anodizada em ácido sulfúrico com citrato de sódio e vanádio, e conseqüentemente o papel das impurezas proveniente do eletrólito (Figura 7). Foi proposto um mecanismo em que os ânions, no caso o citrato de vanádio e sulfato, se agregam ao óxido poroso. O citrato de vanádio é responsável pelo aumento na intensidade de luminescência, além disso, neste modelo também se considerou a formação do AlOOH bem como do Al₂O₃.

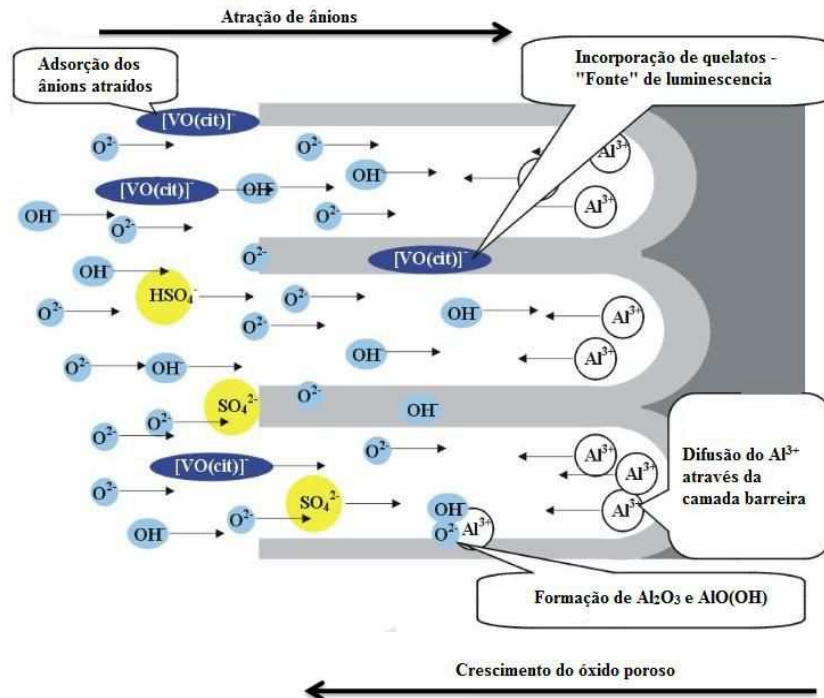
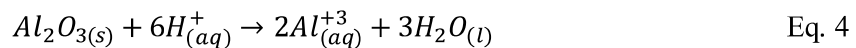
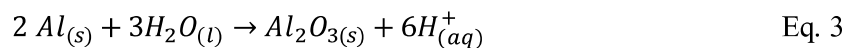


Figura 7: Modelo de incorporação de íons no interior da AAP [adaptada de [89]]

O processo de formação da AAP pode ser expresso de forma simplificada pelas reações químicas representadas pelas equações 2 à 6, sendo que apenas a Eq. 6 ocorre no cátodo. A Eq. 2 mostra a reação de dissociação da água que ocorre na interface óxido/eletrólito. A Eq. 3 ilustra a formação da alumina na interface alumínio/alumina. As Equações 4 e 5 mostram, respectivamente, a dissolução da alumina, que ocorre na interface alumina/eletrólito e a difusão de cátions de alumínio. A partir dos $H_{(aq)}^+$ produzidos na Eq. 3 ocorre a evolução de hidrogênio (Eq.6) no cátodo que resulta na liberação do gás hidrogênio [22,32,70].



A Figura 8 mostra o processo de formação da AAP. Desta forma, quando o campo elétrico é aplicado ocorre a dissociação das moléculas da água. Após isto os ânions, no caso O^{-2} , irão migrar e se concentrar na interface metal/eletrólito (Eq. 5 e 6). Também

ocorrerá a dissolução do alumínio, gerando Al^{3+} que atravessa o óxido barreira até a interface óxido/eletrólito (Eq. 7), etapa denominada ejeção de íons. Assim, o oxigênio proveniente da eletrólise da água reage com o alumínio formando o óxido de alumínio (Eq. 6). Entretanto, junto aos processos citados ocorre a dissolução do óxido assistida pelo campo elétrico, ou seja, uma parte do óxido formado é dissolvida e retorna à solução (Eq.7). Isto ocorre em virtude da formação de próton resultante da eletrólise da água, da dissociação do eletrólito, pois parte as reações citadas acima ocorre de forma simultânea. Como dito, metal sofre oxidação, obtendo-se os íons Al^{3+} que na interface óxido de alumínio/eletrólito gerando Al_2O_3 que é formado a partir da reação com O^{2-} vindos da eletrólise da água [90].

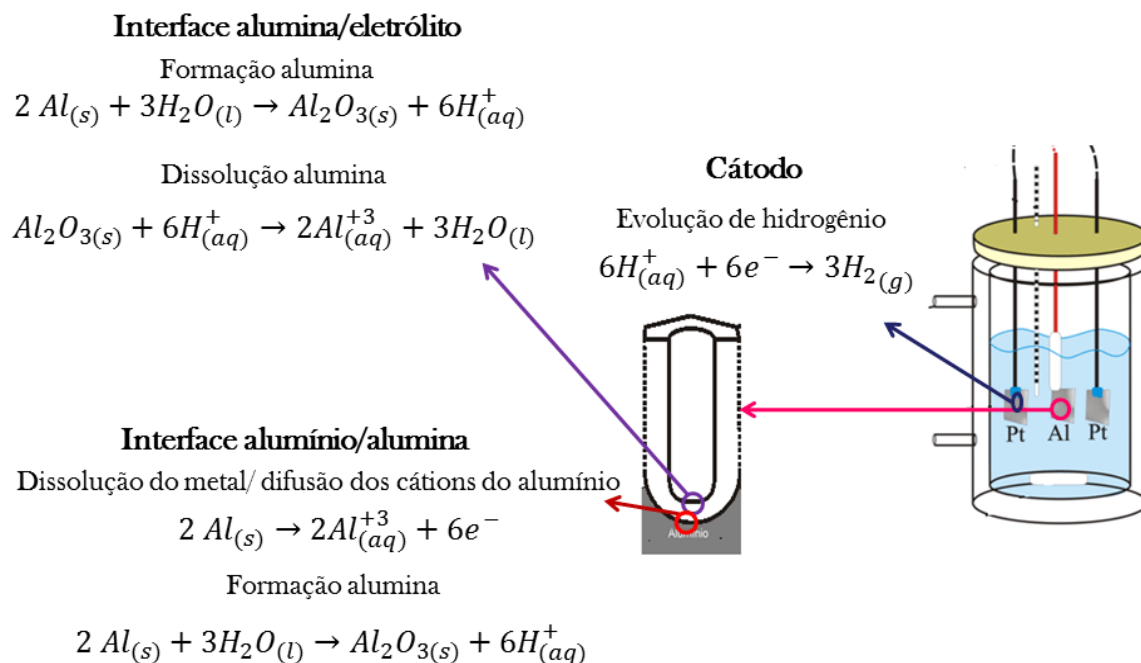


Figura 8: Possíveis reações que ocorrem durante a anodização do alumínio

A Figura 9 ilustra o processo de formação da alumina que ocorre na interface óxido/eletrólito. De acordo com Sulka^[1], a Figura 9 (A) mostra a eletrólise da água que, devido a carga superficial positiva do óxido, ocorre na dupla camada elétrica. Simultaneamente, na interface óxido/eletrólito ocorre a adsorção das hidroxilas junto ao óxido. Devido ao alto campo elétrico que atua nessa região, os prótons são removidos da dupla camada elétrica para a solução, enquanto as hidroxilas que foram adsorvidas enfraquecem as ligações entre Al^{3+} e O^{2-} (Figura 9 (B)). O íon O^{2-} formado migra para a interface metal/óxido deixando, em sua posição, uma vacância na estrutura que poderá posteriormente ser ocupada (Figura 9 (C) e (D)).

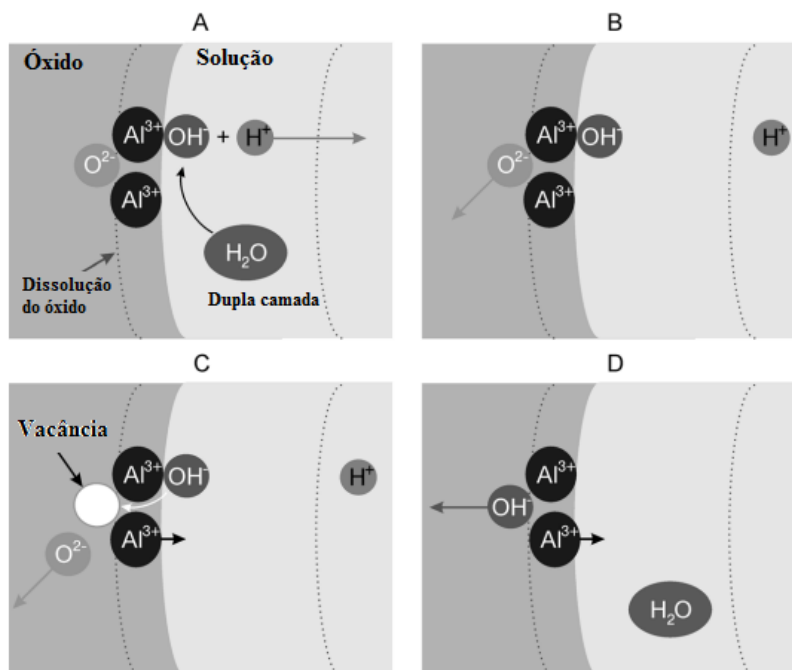


Figura 9: Ilustração do processo que ocorre na interface eletrólito/óxido [1].

2.3. Variáveis no processo de anodização da AAP

Neste tópico pretende-se abordar cada um dos parâmetros Figura 1 que podem influenciar no processo de anodização e formação dos poros de alumina.

2.3.1. Pré-tratamento

Existem cinco tipos gerais de pré-tratamentos: térmico, desgraxe, mecânico, químico e eletroquímico que, quando combinados de forma adequada, podem resultar em uma superfície com baixa rugosidade que irá influenciar na morfologia dos filmes de AAP [1]. O tratamento térmico [91-98], também denominado como *annealing*, consiste em submeter o metal que será anodizado à alta temperatura, normalmente superior à 400°C , em ambiente inerte como $\text{N}_{2(\text{g})}$ para remoção de tensões, diminuição de defeitos na estrutura do alumínio, bem como aumento do tamanho dos grãos. O desengraxe tem o objetivo de desengordurar e limpar a superfície metálica decorrentes do processo de laminação [91]. Já as três técnicas de polimento: mecânico [91], [99,100], químico [101,102] e eletroquímico [101,103-113] têm como objetivo a obtenção de uma superfície mais uniforme e com menor rugosidade, pois contornos de grãos e fissuras na face do alumínio podem se tornar locais preferenciais para crescimento dos poros, obtendo-se então uma AAP com menor ordenação [1].

Rauf *et al.*^[114] verificou a influência do eletropolimento no espectro de emissão da AAP. Para isto, primeiramente, realizou o pré-tratamento, com ácido perclórico e etanol (Figura 10 - set P) e uma mistura de carbonato de sódio, fosfato de sódio, tartarato de sódio e potássio e água (Figura 10 - set B). Em seguida foi realizada anodização em condições idênticas. O resultado, Figura 10, mostra um aumento na intensidade de espectro de fotoluminescência de excitação de acordo com o pré-tratamento, o que foi interpretado como o efeito da ordenação da amostra, melhor na amostra eletropolida em mistura de ácido perclórico e etanol.

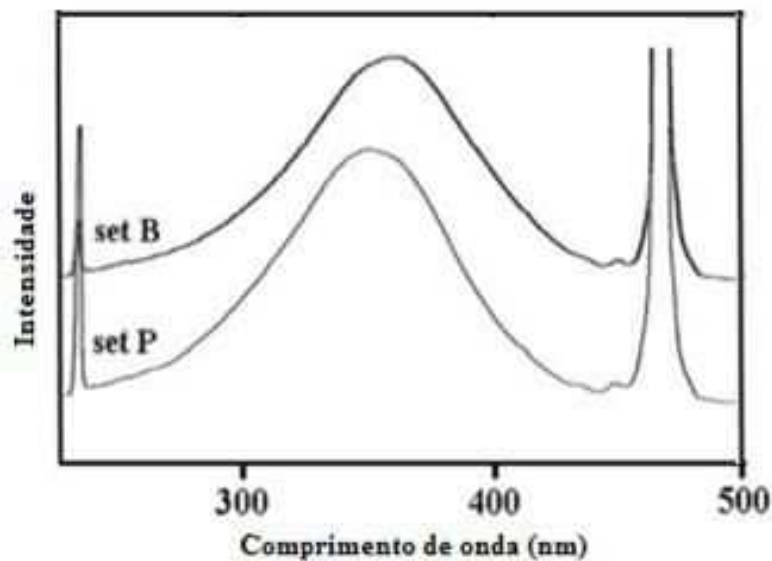


Figura 10: Espectro de fotoluminescência de excitação (do inglês *photoluminescence excitation* - PLE) da AAP submetida a dois diferentes pré-tratamentos^[114].

2.3.2. Pureza do alumínio

Existem diversos graus de pureza do alumínio e este fator pode ser crucial na obtenção da AAP ordenada, pois, quanto menor o grau de pureza maior é a presença de outros metais, como cobre, manganês, ferro entre outros. Alguns autores acreditam que durante processo de anodização, a presença desses metais na liga, por possuírem diferentes resistividades se comparados ao do alumínio, podem ocasionar um aumento na temperatura local. Como a temperatura está relacionada à velocidade de crescimento do óxido, nas regiões onde as impurezas estiverem presentes, a taxa de crescimento será maior, que resulta em um filme de AAP com estrutura mais desordenada^[115].

Alguns trabalhos^[82,116-128] vêm sendo feitos para verificar como este fator influencia na anodização do alumínio e na morfologia da alumina obtida. Zaraska e

colaboradores ^[124] realizaram um comparativo entre dois tipos de alumínio, 99,9995% e 99,95% (ou 1150). Para isto realizaram anodização em condições idênticas e o resultado principal está ilustrado na Figura 11. É possível verificar que a anodização realizada em Al puro apresentou maior grau de ordenação bem como poros com distribuição mais uniforme. Isto pode ser explicado pela presença de outros elementos metálicos no alumínio 1050 que dificulta o crescimento ordenado da AAP.

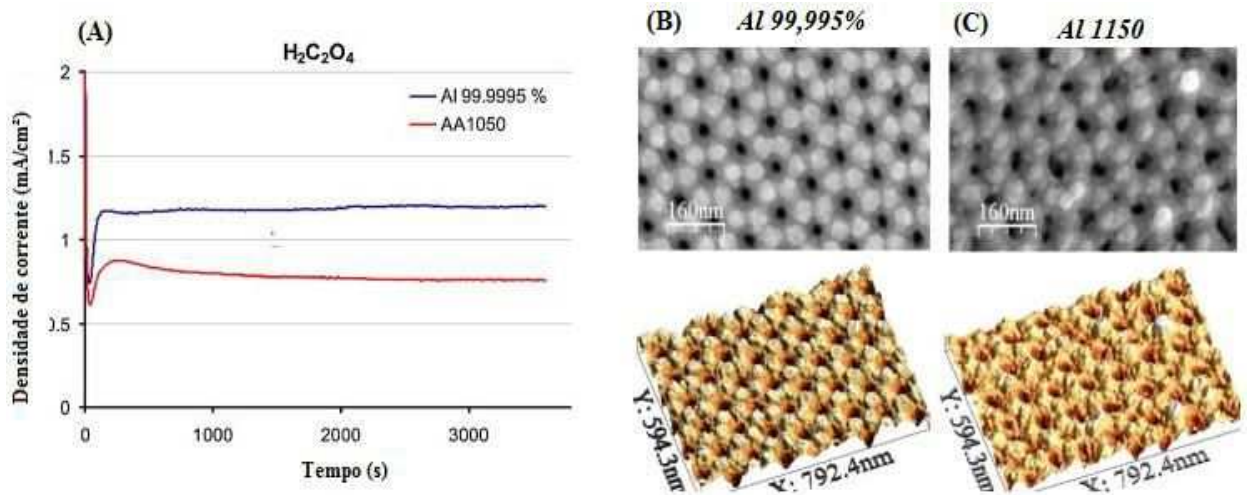


Figura 11: Comparativos entre alumínio 99,9995% e AA 1150. (A) Curvas de anodização feitas com os diferentes alumínios e morfologia, obtidas por microscopia de força atômica (AFM, do inglês *Atomic Force Microscope*) da AAP com (B) a alumínio 99,9995% e (C) AA 1150 ^[124].

Para Montero-Moreno *et al.* ^[82] é possível obter um filme de AAP com boa ordenação utilizando alumínio com grau de pureza baixo. Para isto é preciso realizar anodizações com tempos menores, pois, as partículas metálicas de outros materiais presentes no substrato podem não ser atingidas, permitindo uma melhor homogeneidade dos poros.

2.3.3. Eletrólito

Os parâmetros ligados ao eletrólito têm influência direta na morfologia de AAP obtida. A composição, temperatura e concentração pode afetar tanto a taxa de crescimento do óxido poroso como a ordenação dos poros, como será discutido nos próximos tópicos.

2.3.3.1. Composição

Diversos eletrólitos têm sido utilizados para anodização da AAP, como os ácidos inorgânicos, tais como, fosfórico [129-133], fluorídrico [134], nítrico [135], sulfúrico [91,136-142], ácidos orgânicos, como por exemplo, oxálico [143-152], cítrico [153], acético [154], tartárico [155-157], malônico [110,158], esquárico [159] além de eletrólitos alcalinos [160]. A Figura 12 ilustra o efeito de diferentes eletrólitos no qual é possível verificar como estes interferem na morfologia da AAP. As estruturas mais ordenadas são obtidas quando se utiliza ácido oxálico, fosfórico, malônico e sulfúrico, e por isto são os mais utilizados. Entretanto, para investigações das propriedades da AAP, principalmente ópticas, tem-se utilizado também outros eletrólitos.

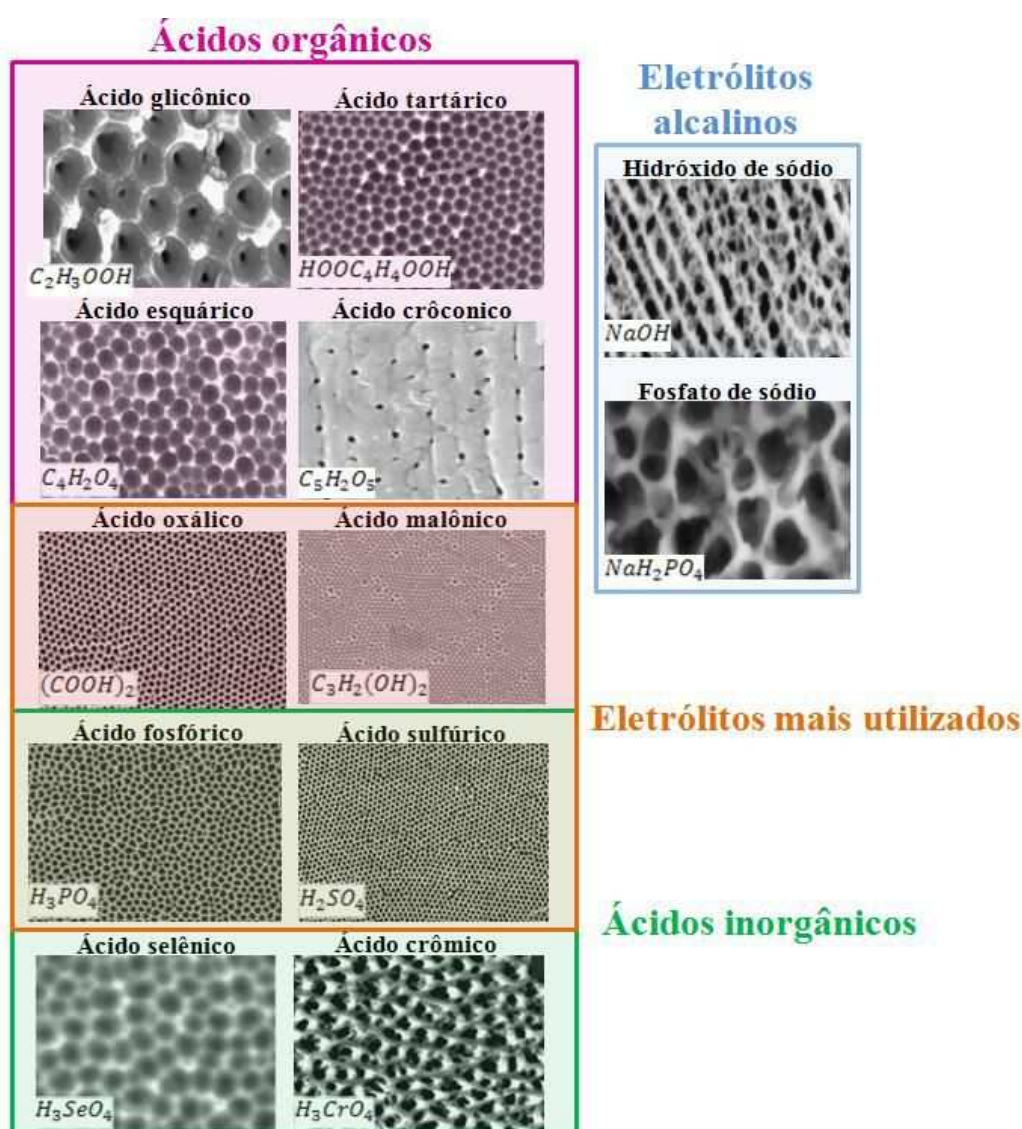


Figura 12: In fluência da mudança do eletrólito da micrografia de filmes de AAP [97,154,155,158,160-162]

Como os eletrólitos mais utilizados são os ácidos fosfórico e oxálico, Xu *et al.* [163] verificaram que ocorre uma mudança na coloração do filme quando utilizado cada eletrólito. Para comprovar isto, os autores realizaram anodizações com ácido fosfórico e oxálico e como resultado foi identificado uma mudança na coloração da superfície da alumina, como mostra as Figura 13 (C) e (D) e esta modificação pode ocasionar influências em diversas características ópticas da AAP. Além disto, os autores também constatarem diferença na regularidade dos poros entre as AAP sintetizadas com diferentes eletrólitos a partir de imagens de MEV-FEG. Para as amostras de ácido fosfórico, Figura 13 (A), há maior irregularidade dos poros do que para as amostras feitas com ácido oxálico, Figura 13 (B) [163].

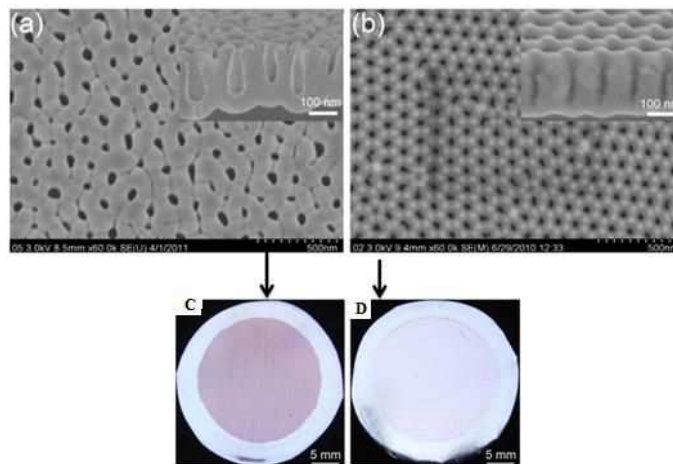


Figura 13: MEV-FEG de AAP sintetizada com (A) ácido fosfórico, (B) ácido oxálico. Fotografia de substrato de alumínio anodizado com (C) ácido fosfórico e (D) ácido oxálico [163].

Huang *et al.* [164] realizaram anodização com três diferentes eletrólitos, ácidos fosfórico, sulfúrico e oxálico em mesmas concentrações. A partir disso, foram obtidos os espectros de emissão, Figura 14, sendo possível verificar que para anodizações feitas com ácido oxálico à banda na região azul é mais intensa. Isto pode indicar, como explicado anteriormente, que os processos de emissão de luz de amostras anodizadas com ácidos sulfúrico e fosfórico são diferentes daquelas feitas com ácido oxálico.

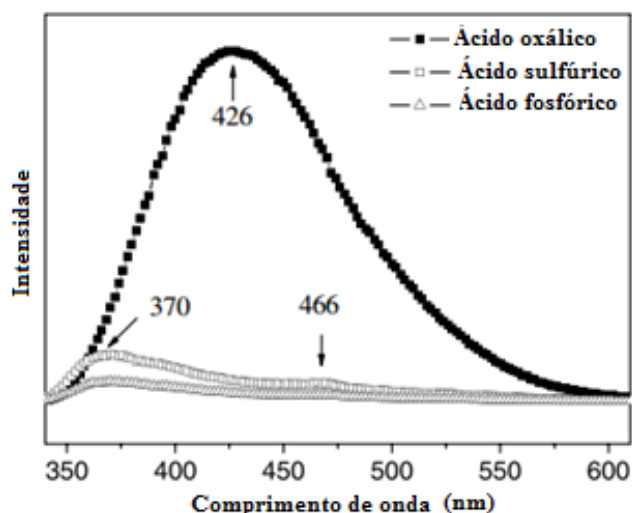


Figura 14: Espectro de fotoluminescência de emissão de filmes de AAP obtidos em diferentes eletrólitos ($\lambda_{exc}=320nm$)^[164].

2.3.3.2. Concentração

Alguns estudos ^[118,165-168] vêm sendo realizados com intuito de verificar a influência da concentração, e conseqüentemente pH, na formação da AAP. Song *et al.* ^[165] verificou como a concentração de ácido oxálico influencia na curva de anodização. Para isto realizou-se síntese da alumina em mesmas condições, variando-se apenas a concentração do eletrólito. Como resultado, Figura 15, foi observado que o aumento na concentração resultava em diminuição da tensão máxima, parâmetro relacionado ao momento de formação dos poros e com o crescimento do óxido barreira, e com o potencial estacionário. Os autores relacionaram isto com a quantidade de íons presentes no eletrólito, pois como a formação da AAP está relacionada com ânions do eletrólito, em concentrações baixas a cinética do processo ficará limitada ocasionando um aumento na tensão.

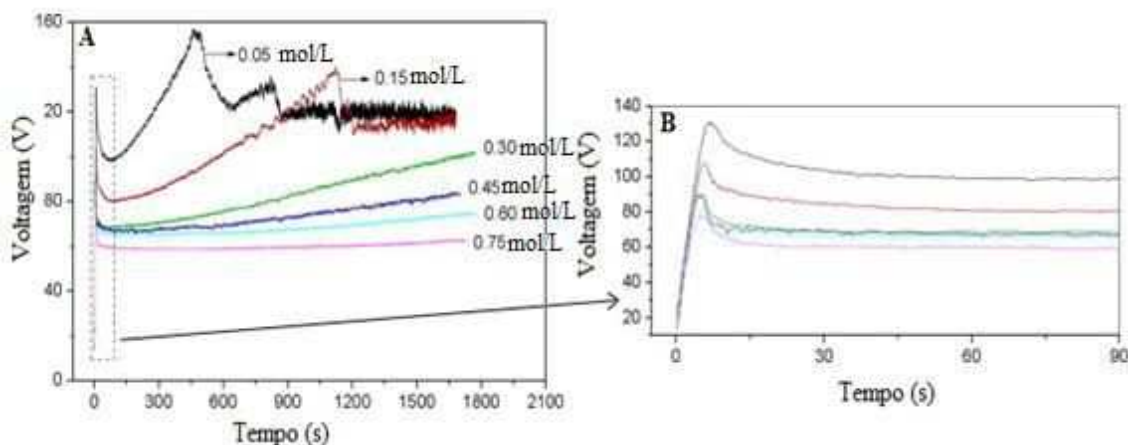


Figura 15: (A) curvas de tensão por tempo de anodização à 50 mA/cm² em solução de ácido oxálico com diferentes concentrações, (B) ampliação da parte destacada da Figura anterior ^[165].

Já Chung *et al.* ^[118] realizaram anodização com ácido oxálico em diferentes concentrações com proporcional valor de tensão aplicada. Como resultado eles verificaram que para as amostras com concentrações elevadas, os diâmetros dos poros foram próximos, entretanto, a uniformidade foi menor. Isto pode ocorrer, pois altas tensões e concentrações resultam em um campo elétrico elevado, e isto está diretamente relacionado com o ordenamento da AAP. Todavia, este alto campo elétrico desfavorece a uniformidade devido ao efeito joule que prejudica a organização dos poros durante sua formação.

2.3.3.3. Temperatura

Diversos trabalhos ^[80,142,143,151,169-175] vêm sendo feitos para a verificar a influência da temperatura de eletrólito na morfologia da AAP. Sabe-se que a temperatura está relacionada com a taxa de crescimento no óxido poroso, ou seja, quanto maior é a temperatura de anodização maior será a taxa de crescimento.

Sulka *et al.* ^[143] analisaram a influência da temperatura na velocidade de crescimento dos poros realizando anodizações em diferentes temperaturas. Os resultados obtidos mostram que quanto maior foi a temperatura maior a densidade de corrente do sistema que atravessa o sistema em regime potencioestático. De acordo com os autores, isto está relacionado ao movimento dos íons oxigênio do eletrólito para a formação da camada de óxido barreira com maior velocidade de crescimento para a anodização feita à 30°C.

Já *Stepniowski et al.* [174] verificaram como temperaturas relativamente altas de eletrólito afetam a morfologia dos filmes de AAP. Os autores verificaram que é possível obter poros bem ordenados à 50°C, como ilustra a Figura 16, que mostra as micrografias obtidas com as respectivas FFT. As imagens de FFT podem demonstrar um indicativo sobre a regularidade da amostra, quanto mais bem definidos e nítidos forem os *spots*, melhor é a regularidade da AAP. Nota-se também que à 50°C os *spots* para as imagens de FFT foram mais definidos por se tratar da condição de maior temperatura do eletrólito. Entretanto, para que seja possível realizar anodizações nesta temperatura é necessário um sistema de resfriamento potente do substrato e do eletrólito.

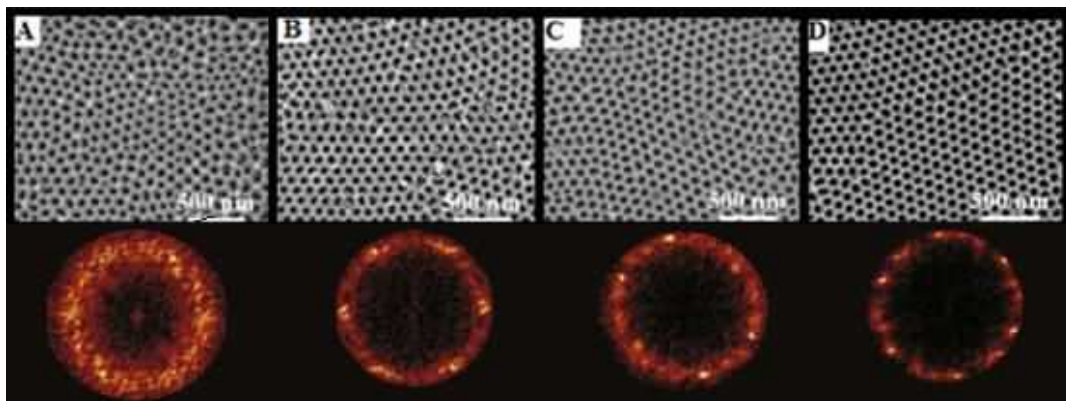


Figura 16: Morfologia FE-SEM de AAP obtidas com duas etapas, cada uma com 0,3 mol/L de ácido oxálico, 60 minutos e 40 V e (A) 35°C, (B) 40°C (C) 45°C e (D) 50°C [174].

Alguns autores^[33] [176] utilizaram a equação teórica de *Cabrera-Matt* para relacionar a densidade de corrente mínima e a temperatura do eletrólito, que para filmes de óxido porosos “aparentam” ser exponenciais. Os autores [33] observaram que a medida que a temperatura do eletrólito aumenta, a densidade de corrente mínima também aumentará e isto resulta em filmes mais espessos, pois a taxa de formação do óxido é maior.

2.3.4. Anodização

A metodologia empregada no processo de anodização tem grande influência na estrutura dos filmes de AAP que se deseja obter, por isso, o tempo, regime, modo de crescimento e agitação são fatores de grande importância durante o processo de formação da alumina anódica porosa.

2.3.4.1. Tempo

O tempo de anodização influencia na ordenação dos poros em filmes de AAP. Períodos longos de síntese, na primeira etapa de anodização, permitem a obtenção de poros mais bem ordenados. Além disso, tempos maiores de anodização possibilitam a obtenção de filmes de AAP mais espessos [126,152,177].

Liu *et al.* [126] realizaram anodizações em condições similares alterando apenas o tempo da primeira etapa de síntese. Os autores observaram por meio das micrografias, Figura 17, que a simetria dos poros aumenta conforme o tempo de anodização foi maior.

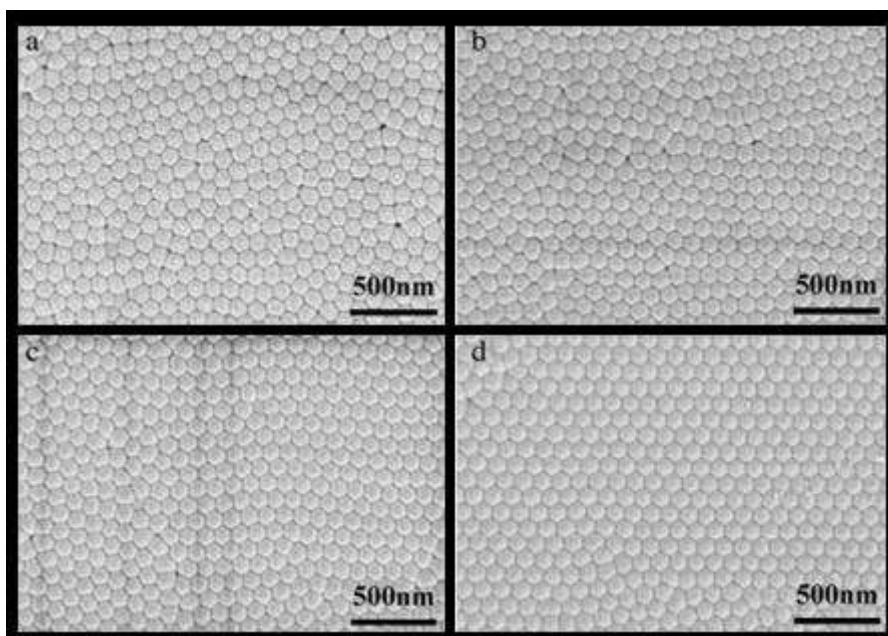


Figura 17: MEV de filmes de AAP anodizados com: (A) 1 hora, (B) 4 horas, (C) 8 horas e (D) 16 horas [126].

Nourmohammadi *et al.* [178] realizaram a fluorescência da AAP sintetizada em três diferentes tempos, 11, 20 e 40 horas. O comprimento de onda de excitação foi 265 nm, pois, segundo os autores, neste comprimento é possível verificar diversas transições ópticas para estas condições de síntese. Com o resultado, Figura 18, foi possível verificar que o aumento no tempo de anodização resulta em expansão no espectro de emissão das amostras, além de ocasionar mudanças significativas no formato do

espectro. De acordo com os autores, isto pode significar um aumento nas vacâncias de oxigênio presentes no óxido formado.

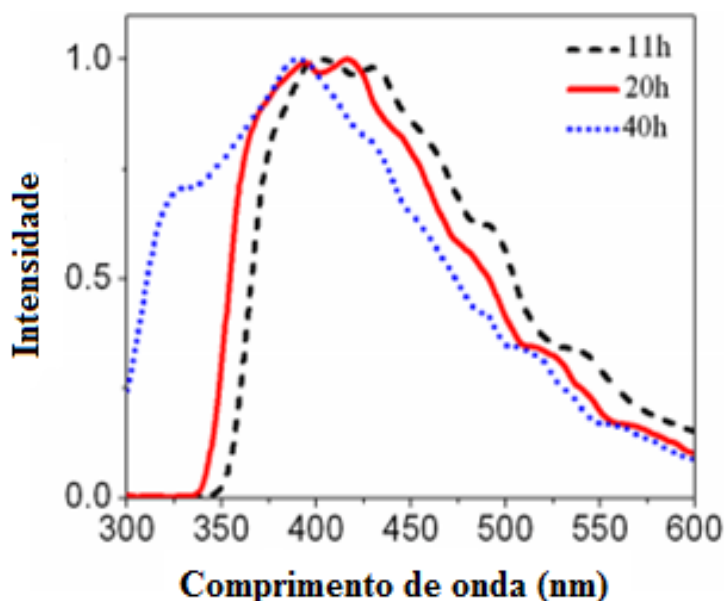


Figura 18: Espectro de fluorescência de emissão para AAP com diversos tempos de anodização ^[178].

2.3.4.2. Regime

Filmes de AAP podem ser obtidos a partir do regime galvanostático ou potencioestático. Para ambos os regimes, alguns estudos apontaram que o grau de ordenamento e tamanho dos poros é proporcional, respectivamente, à corrente e ao potencial aplicado ^[118,165,167].

Stepniowski *et al.* ^[167] realizaram anodizações aplicando diferentes tensões, que variaram de 20 à 50 V. Com o trabalho, foi possível verificar, pela Figura 19, que a distância entre os poros aumenta com o aumento da tensão. Além disso, em tensões baixas os poros são mais desordenados e em 40 V foi obtido o melhor ordenamento de poros.

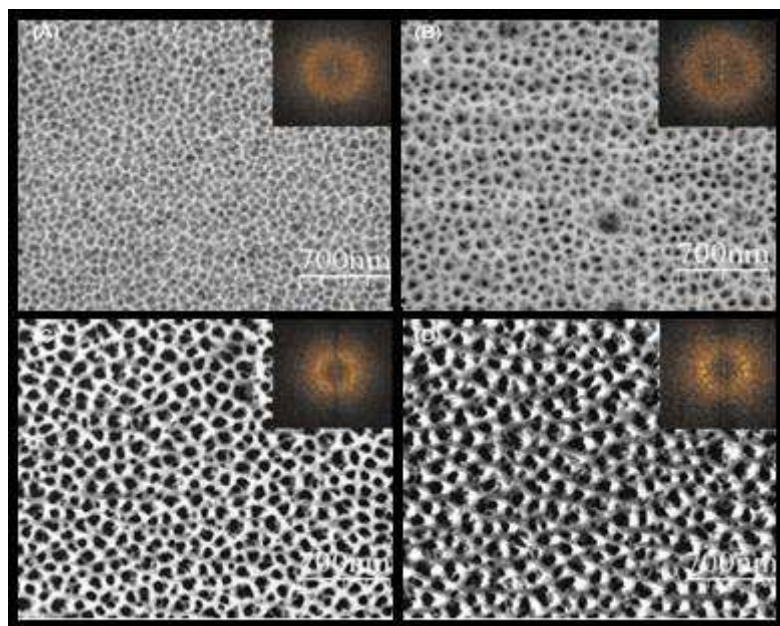


Figura 19: Micrografia de AAP anodizada com diferentes tensões: (A) 20 V; (B) 30 V; (C) 40 V e (D) 50 V^[167].

Ye Song *et al.*^[165] realizaram anodizações com diferentes densidades de corrente aplicadas, os resultados mostraram que quanto maior foi a corrente aplicada maior a tensão de anodização, entretanto, há uma corrente máxima suportada pelo sistema, no caso, 100 mA/cm². Segundo os autores isto ocorre porque acima de 100 mA/cm² a taxa de dissolução assistida pelo campo é muito baixa pois os H⁺ não conseguem se difundir até a base do poro, que resulta no aumento da tensão que chega ao ponto de ruptura.

De acordo com alguns autores, outro fator importante é a geometria do sistema de anodização, isto é, a conformação espacial existente entre anodo e catodo, bem como o sistema de agitação. Tanto para medidas galvanostáticas, como para medidas potencioestáticas, há um campo elétrico envolvido. Assim, quando a relação entre as áreas dos eletrodos muda, a distribuição das linhas de campo pode ocasionar efeitos importantes na cinética de crescimento dos poros. O nome usual para isso é o "efeito de borda", isto é, as linhas de campo estão mais concentradas na borda das amostras do que no centro, e isto irá ocasionar (i) um estrutura mais ordenada no centro em comparação à borda e (ii) uma taxa de crescimento maior para poros se formando na borda das amostras, visto que as linhas de campo estão mais concentradas nestes locais^[179].

A partir destes resultados Feir^[179] estabeleceu uma relação entre as áreas do contra eletrodo e anodo de forma a formar preferencialmente nanoporos ou nanotubos. A vantagem de se utilizar essa metodologia é o baixo custo envolvido, ademais é possível aumentar a velocidade de formação dos poros significativamente de forma que

ao aplicar um potencial relativamente baixo, por exemplo, 40 V para anodização comum em ácido oxálico 0,3 mol/L, 5°C, obtém-se a velocidade de anodização referente ao processo de *hard anodization*. O processo de *hard anodization* será explicado no tópico seguinte.

2.3.4.3. Modo de crescimento

O processo para a formação da AAP normalmente é lento e feito pelo método da *mild anodization*, entretanto, uma nova metodologia, a *hard anodization*, vem sendo empregada e permite obter poros mais organizados, com maior profundidade e em curto espaço de tempo [126,137,180-186]. A principal diferença entre estes modos é a velocidade de reação, que para a primeira é 1-2 $\mu\text{m/h}$ e para a segunda 50-100 $\mu\text{m/h}$.

Woo Lee e colaboradores [181] compararam estes dois tipos, *mild* e *hard*, com mesmo tempo de anodização, 2 horas, em ácido oxálico 0,2 mol/L. De acordo com os autores, foi possível concluir que a *hard anodization* possibilita a formação de uma camada mais espessa do poro, Figura 20 (A), além de maior distanciamento entre os poros, bem como um diâmetro médio de poros maior, Figura 20 (B). No entanto, para se atingir a condição de *hard anodization*, maiores potenciais ou correntes são aplicados durante a anodização. Nesse caso, o efeito Joule pode ser prejudicial e para contornar esse problema, reatores avançados foram desenvolvidos [23,187,188] com um sistema de arrefecimento melhorado.

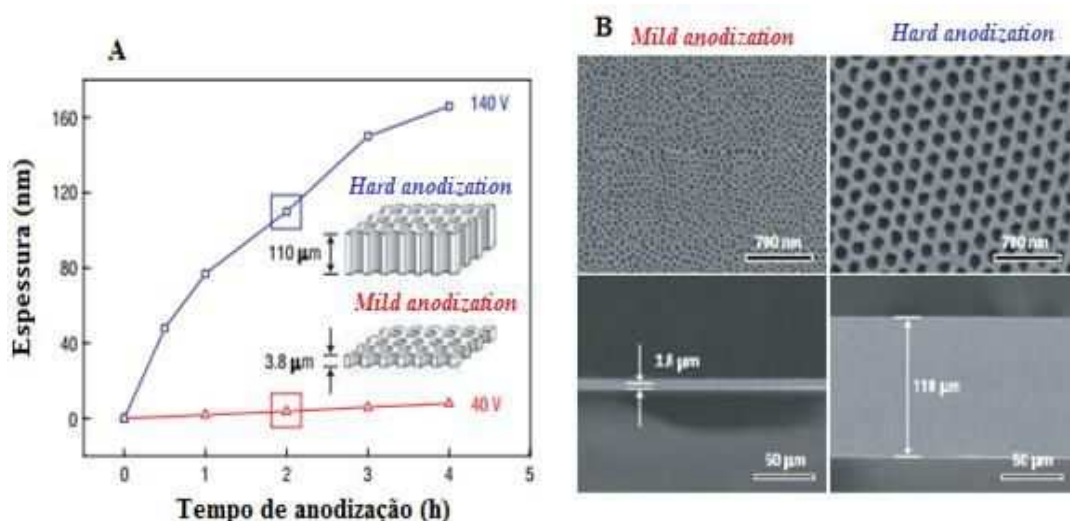


Figura 20: (A) Comparativo entre espessura do filme pelo tempo de anodização. (B) Micrografia de MEV de amostras anodizadas em mesmas condições experimentais, tendo como única variável o modo em que os filmes de AAP foram anodizados [181].

2.3.4.4. Agitação

A agitação [71,165,189] durante o processo de anodização também influencia nas propriedades da AAP. Sem a agitação adequada do eletrólito a difusão dos íons Al^{3+} ocorre com dificuldade e, por isto, estes permanecem próximos à base do poro aumentando sua concentração nesses locais. Esse efeito prejudica a dissipação do calor gerado neste processo, como consequência tem-se um aumento, no caso de anodizações potencioestáticas, da densidade de corrente, como ilustra a Figura 21.

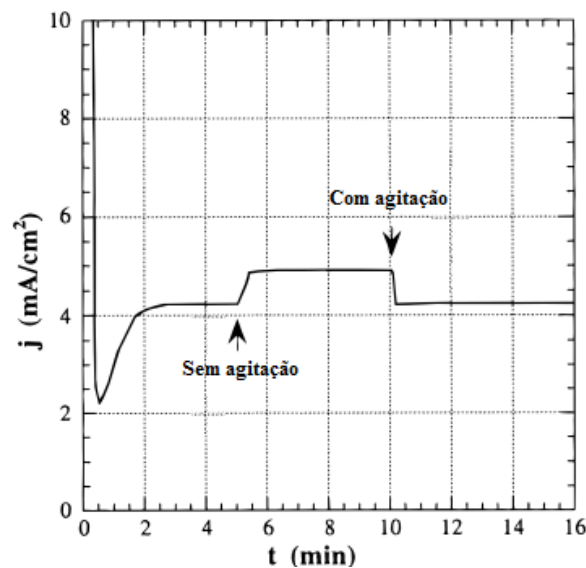


Figura 21: Curva de anodização para AAP obtida em mesmas condições com e sem agitação [175].

2.4. Interferências de onda e AAP.

2.4.1. Interferências de onda

As ondas podem se combinar de três maneiras distintas, de forma construtiva, em que a interferência resultará em um vale com o dobro de amplitude, de maneira destrutiva, na qual a amplitude resultante é nula e mista, que ocorre quando a amplitude/vale possui valores distintos [190,191].

O entendimento sobre o conceito de interferência só foi possível com os experimentos de Young, que no início do século XIX elaborou um experimento em que foi incidido um feixe de luz em duas fendas, como resposta obteve um padrão de franjas claras e escuras decorrentes da interferência das ondas. Os fenômenos de interferência costumam ser analisados em aparelhos conhecidos como interferômetros [190,191]

2.4.2. Interferências de Fabry-Pérot e filmes de óxidos.

Os interferômetros podem ser divididos em quatro grupos, interferômetro de dupla onda, de múltiplas ondas, diferenciais e de caminho recíproco. O interferômetro de *Fabry-Perót* foi elaborado por *Charles Fabry*, que era um físico francês, que realizou diversos estudos teóricos sobre os fenômenos de interferência de múltiplos feixes. Após alguns anos, *Alfred Pérot* colocou os estudos teóricos de *Fabry* em prática, construindo o primeiro interferômetro, que tinha como principal função estudar como as descargas que passam por uma superfície metálica podem se separadas por espaços menores que um micron. Ao realizar os estudos, *Fabry* e *Perót* obtiveram franjas, que permitiram extrair uma série de fatores ópticos ^[192]. Acredita-se que o fenômeno de interferência obtido tanto em filmes de AAP como em outras estruturas de óxido poroso como poros de silício (PS) ^[193] e dióxido de titânio ^[194] sejam similares quanto à reflexão de feixes no seu interior que são próximos ao fenômeno de interferências obtido por *Fabry* e *Pérot*.

A Figura 22 ilustra a reflexão de feixes que ocorre na alumina anódica porosa e o espectro. Acredita-se que a reflexão dos feixes em fase e fora de fase ocorre na cavidade óptica, que é composta pela interface ar/óxido poroso e na base dos poros na interface óxido poroso/alumínio. Como resultado serão obtidas um espectro com oscilações, denominadas interferências de *Fabry-Pérot* ^{[84,190,191][195]}.

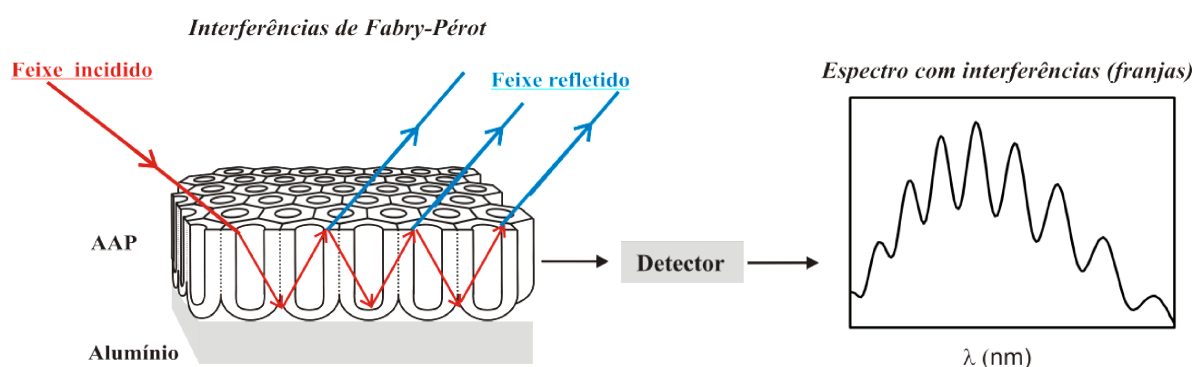


Figura 22: Esquema da reflexão dos feixes de luz na AAP.

Desta forma, define-se que as interferências que ocorrem na alumina anódica porosa podem ser relacionadas pela Eq. 7, conhecida também como equação de *Fabry-Pérot* ^[196,197] que relaciona parâmetros do espectro, como comprimento de onda e ordem máxima de oscilação, com características da amostra, no caso, espessura e índice de refração efetivo.

$$m.\lambda = 2\cos\theta.n_{ef}.L \quad \text{Eq. 7}$$

Em que m é a ordem máxima da oscilação no comprimento de onda (λ); θ é o ângulo de incidência, n_{ef} o índice de refração efetivo e L a espessura do filme de AAP. O índice de refração está relacionado com a mudança na velocidade de propagação da luz quando ocorre uma mudança de meio. Já o termo índice de refração efetivo está relacionado à mudança na velocidade de propagação de cada fase de uma guia de onda. Desta forma, o parâmetro índice de refração efetivo pode estar relacionado às características de cada filme de AAP, como diâmetro do poro, distância entre poros, tamanho da parede do poro e porosidade ou com mudanças que ocorrem na cavidade óptica como um todo. Existem diversos modelos que podem ser utilizados para relacionar índice de refração e porosidade em situações em que ocorrem guias de onda [198]. As equações mais conhecidas são *Maxwell–Garnett* [199-202], *Looyenga-Landau-Lifshits (3L)* [69,203,204] e de *Brugemann* [205-208] (Eq. 8), em que $n_{alumina}$ é 1,51, e cada uma é utilizada em determinadas situações. A última é utilizada quando a porosidade do filme de AAP tem até 66%, possui estruturas relativamente bem ordenadas e quando não foram submetidos a nenhum tratamento de superfície [209,210]. Nesse caso, a mais indicada e utilizada para análise de propriedades ópticas em filmes de AAP.

$$(1 - p) \frac{n_{alumina}^2 - n_{eff}^2}{n_{alumina}^2 + n_{eff}^2} + p \frac{1 - n_{eff}^2}{1 + n_{eff}^2} = 0 \quad \text{Eq. 8}$$

É preciso que o filme de AAP seja sintetizado em condições com a qual três fatores juntos possibilitem que as interferências ocorram. Estes são: (i) espessura, (ii) diâmetro do poro e (iii) porosidade (p). Quanto à espessura máxima em que as interferências podem ser obtidas, de acordo com Santos *et al.* este valor é 25 μm [84].

Quanto ao diâmetro do poro, sabe-se que a distância mínima e máxima deve estar entre 30 à 70 nm, respectivamente [84,195,211,212]. Todavia, é preciso controlar outros dois fatores, distância entre poros e espessura da parede do poro, que também podem interferir na obtenção das interferências [84,211,212]. No caso de biossensores, é preciso que estes fatores sejam bem controlados, pois, além de evitarem a obstrução dos poros que fará com que as interferências cessem, é necessário também uma geometria de poro

que permita melhor ancoragem de moléculas específicas. Segundo Santos *et al.* o diâmetro do poro deve ter o tamanho 8 vezes maior do que essa molécula de interesse [64].

Uma forma normalmente utilizada para se controlar o diâmetro médio de poros é pelo processo de alargamento de poros. Em condições usuais de anodização, potencioestáticas e em ácido oxálico, espera-se que quanto maior for o tempo de alargamento menos franjas ocorram [84,195,212]. Ou seja, apesar de ser possível obter as interferências sem que esse procedimento seja realizado, esse processo é realizado para adaptar o diâmetro do poro para a aplicação que se deseja utilizá-lo.

Kumeria *et al.* estabeleceram uma correlação entre a razão espessura/diâmetro (E_p/D_p) de filmes de AAP de forma que seja mais preciso saber qual o diâmetro ideal para se trabalhar com determinada espessura. A relação ideal é 50 a 130, pois abaixo desta relação poucas interferências são obtidas. Já para valores acima de 130, a amplitude das franjas é mais baixa [195].

Por outro lado, a porosidade Eq. 1 está diretamente relacionada com o diâmetro e a distância dos poros. A faixa de porosidade indicada para obtenção de franjas entre 8 até 40%. Todavia, porosidades muito baixas não são indicadas para biossensores ópticos, pois pode dificultar a imobilização de enzimas ou biomoléculas [211].

Com as interferências de *Fabry-Pérot* alguns autores têm criado padrões que carregam informações sobre a onda evanescente da luz que interage com a amostra e substâncias presentes em seu caminho óptico, como ilustra a Figura 22. Estes padrões podem ser convertidos em códigos de barra através de algoritmos específicos, sendo este código específico para cada condição de anodização da AAP. Com isto é possível escolher, a partir do código de barra conhecido, quais os melhores parâmetros de síntese que irão favorecer o tipo de sensor que está sendo desenvolvido, diminuindo custos e aumentando a sensibilidade do sensor [212,213]. Entretanto apenas os parâmetros tempo de anodização [196,214], potencial aplicado [84,195] e tempo de alargamento de poros [84,195,215] foram explorados.

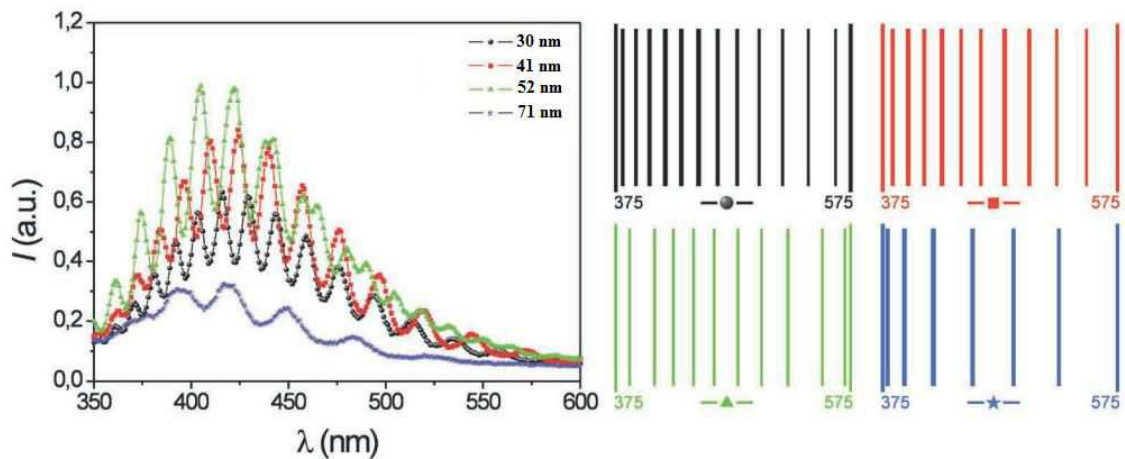


Figura 23: Exemplificação da metodologia empregada para emprego de códigos de barras. Todas as amostras têm mesma espessura com diâmetro (preto) 30 nm, (vermelho) 41 nm, (verde) 52 nm e (azul) 71 nm^[84].

Segundo Santos *et al.*^[84] isto permite dividir em duas classes os tipos de sensores ópticos possíveis que utilizam a AAP como transdutores. Os mais sensíveis e os mais específicos do ponto de vista de quantidade e intensidade de sinal. Os sensores mais sensíveis necessitam de uma AAP cujo espectro tenha muitas franjas, por exemplo os códigos de barra preto e vermelho da Figura 23. Já quando se deseja fabricar um sensor específico é preciso um número menor de franjas, todavia em posições específicas, como o código de barras azul da Figura 23^[10].

A sensibilidade de sensores ópticos ocorre com mudanças na morfologia dos filmes de AAP. Em outras palavras, a geometria dos poros, como diâmetro entre poros, porosidade e espessura, é crucial para melhorar sua sensibilidade. Além disso, a geometria destes filmes possibilita certa seletividade aos sensores, pois as dimensões do analito ocasionam uma mudança no índice de refração efetiva que, por consequência, irá ocasionar mudanças nas interferências no espectro^[10]. E também é possível realizar modificações na superfície do filme de AAP com a finalidade de aumentar a seletividade do sensor^[216,217], por exemplo, utilizando técnicas de modificação de superfícies como fabricação de filmes automontados^[218], entre outros.

Outro parâmetro que pode ser extraído a partir das interferências de *Fabry-Pérot* é a espessura óptica efetiva, denominada EOT, do inglês *effective optical thickness*, Eq. 9. Este parâmetro está relacionado com o índice de refração efetivo da amostra, que pode ser utilizado para a determinação da espessura da camada porosa da AAP^[196] ou como resposta de sensores ópticos^[64,69,84,212].

$$m \cdot \lambda = 2 \cos \theta \cdot n_{ef} \cdot L = EOT \quad \text{Eq. 9}$$

Para determinação da EOT existem três métodos descritos na literatura que são os mais utilizados no momento. A primeira maneira é através da diferença de energia entre duas cristas consecutivas (Eq. 10), onde é possível estimar a EOT ^[196] em que h é a constante de *Planck* ($6.624 \cdot 10^{-34} J \cdot s$) e c é a velocidade da luz ($2,998 \cdot 10^8 m/s$).

$$\Delta E = \frac{h \cdot c}{EOT} \quad \text{Eq. 10}$$

A segunda maneira é por meio da transformada rápida de Fourier (FFT) ^[69,219]. Está técnica transforma os sinais de interferências, que podem ser considerados como soma de funções periódicas (senos e cossenos, por exemplo), em uma função de frequências, onde se coleta a posição do pico com máxima intensidade. A posição desta em relação ao eixo x é denominada EOT ^[211,212], feita as transformadas inversas. Já os parâmetros de largura e amplitude vêm sendo utilizados para otimizar a resposta do sensor, fornecendo a este a possibilidade de atuar de forma específica para determinadas enzimas e biomoléculas ^[211,212].

Por fim, é possível estimar o EOT através de um gráfico da ordem de interferência de cada franja em função do seu número de onda ^[219]. O coeficiente angular da reta será o valor de espessura óptica efetiva. Nesse caso, é necessário que a faixa de número de onda seja linear.

2.5. Aplicações

A AAP vem tendo grande destaque em aplicações ópticas em virtude das suas potencialidades, principalmente em virtude do fenômeno de *Fabry-Pérot*, que são de fundamental importância para a fabricação/resposta ^[216] de sensores, biossensores ópticos ^[220,221], sistemas de liberação controlada de fármaco ^[222,223], entre outros.

A espessura óptica efetiva, atualmente, é a principal forma de resposta de sensores e biossensores ópticos por apresentar valores exclusivos para cada amostra de AAP e para cada enzima, biomolécula ou funcionalização, além disso é um parâmetro interessante, do ponto de vista qualitativo, por utilizar uma metodologia simples.

Losic *et al.* [21,69,195,211-213,216,217,220,224] e Marsal *et al.* [64] vêm realizando diversos trabalhos envolvendo aplicações ópticas de alumina anódica porosa principalmente relacionados aos sensores ópticos. A Figura 24 ilustra um dos sensores desenvolvidos que tinha o objetivo de detectar tripsina. Primeiramente, o filme de AAP foi funcionalizado com 3-amino-propil-trietoxissilano (APTES), em seguida foi realizada a ativação com glutaraldeído (GTA) e por fim a imobilização da tripsina. Em cada um destes estágios ocorreu mudança no índice de refração efetivo da amostra que resultou em diferentes aumentos no valor da EOT, principalmente quando a enzima foi imobilizada, o que se caracterizou como a resposta do sensor [64].

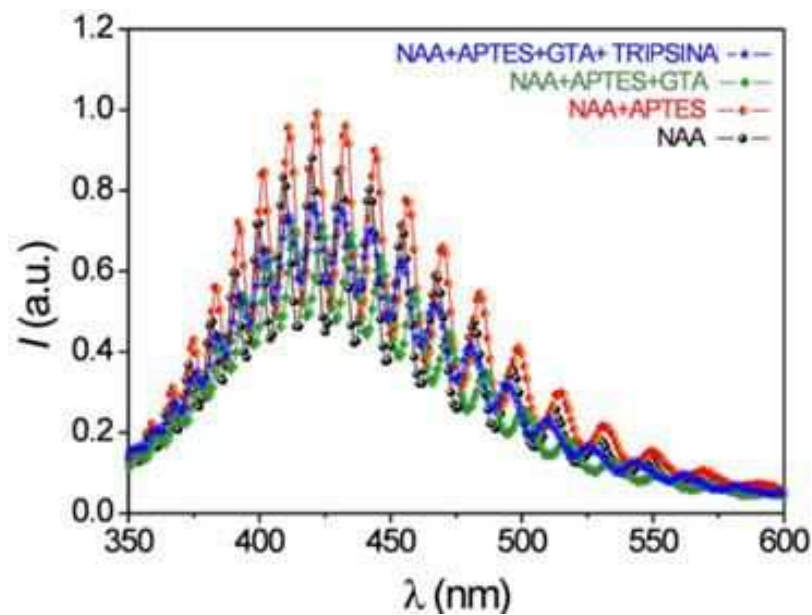


Figura 24: Espectros de AAP na identificação de tripsina [64].

Além disso, outros trabalhos relacionados com liberação controlada de fármacos também utilizam as mudanças nos padrões de interferências como forma verificar o funcionamento destes dispositivos [222,223]. Outra forma de aplicação é como sensores de gás [225], que diferentemente das aplicações citadas anteriormente, não necessitam de AAP bem ordenada, sendo possível utilizar amostras com apenas uma etapa. Haroldo *et al.* [225] fabricou um sensor para gás etanol e foi possível verificar mudança das interferências com o tempo de contato entre AAP e gás.

Tendo em vista as grandes possibilidades de aplicação, são necessárias novas investigações envolvendo a síntese da AAP que ainda não foram exploradas, como temperatura do eletrólito, mudança no regime de anodização, entre outros.

3. Objetivos

3.1. Objetivo geral

Analisar como as interferências de *Fabry-Pérot* ocorrem e a forma que mudanças nas condições de síntese da AAP modificam o espectro com guias de onda. Isto pode permitir a obtenção de novas plataformas para serem utilizadas em aplicações de sensores, biossensores e sistemas de liberação controlada de fármacos.

Busca-se também tentar compreender a origem da fotoluminescência em filmes de AAP. Para isto será utilizada a técnica de retroespalhamento de *Rutherford* (RBS) para verificar a presença de impurezas vindas do eletrólito. Além disso, tentar-se-á quantificar as impurezas presentes na estrutura da alumina anódica porosa. Isto pode contribuir para compreensão de sua origem.

3.2. Objetivo específico

- ✓ Averiguar condições em que ocorrem as interferências de *Fabry-Pérot*;
- ✓ Estimar a espessura dos filmes de AAP pelas técnicas de FFT, ΔE e coeficiente angular da reta entre ordem da interferência e $1/\lambda$ a partir dos espectros de luminescência e reflectância;
- ✓ Investigar a origem da luminescência na AAP;
- ✓ Analisar a composição da AAP;
- ✓ Verificar a presença de contaminantes nos filmes de AAP.

4. Materiais e métodos

4.1. Síntese da alumina anódica porosa

A Figura 25 ilustra um fluxograma simplificado do procedimento utilizado ao longo do trabalho. Primeiramente o alumínio foi submetido aos pré-tratamentos, em seguida foram obtidos os filmes de AAP a partir do processo de anodização. Após obtenção destes filmes foram feitas análises de MEV, RBS, refletância e/ou luminescência. Nos próximos tópicos será abordado com mais detalhes o procedimento empregado para cada etapa citada além de detalhes sobre as técnicas e instrumentação utilizadas.

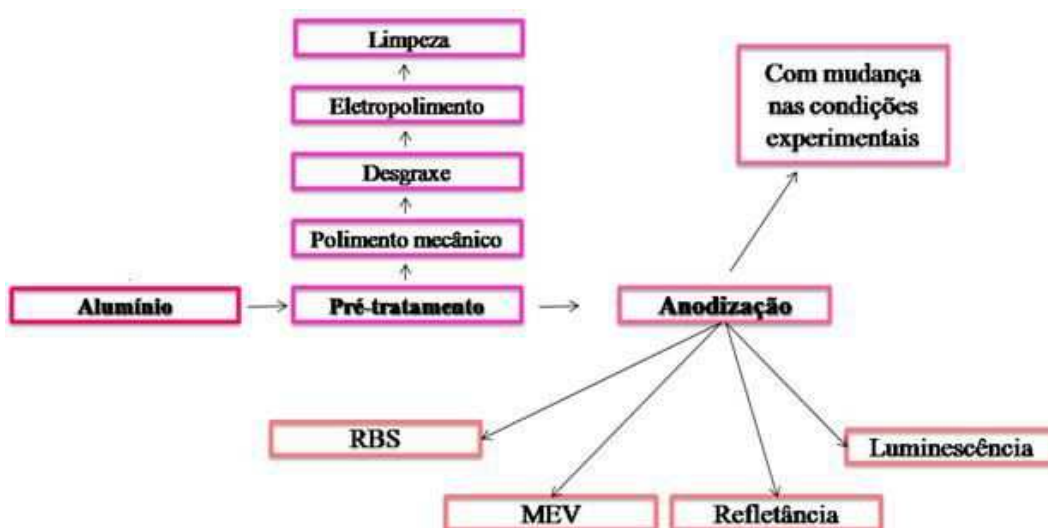


Figura 25: Fluxograma ilustrando a metodologia utilizada ao longo do trabalho.

4.1.1. Pré-tratamento

Previamente a anodização para obtenção dos filmes de AAP, o substrato foi submetido ao polimento mecânico, limpeza, desengraxe e eletropolimento, como ilustra a Figura 26 que contém as etapas realizadas para o pré-tratamento do alumínio. Cada uma destas etapas será explicada com maiores detalhes nos próximos parágrafos.

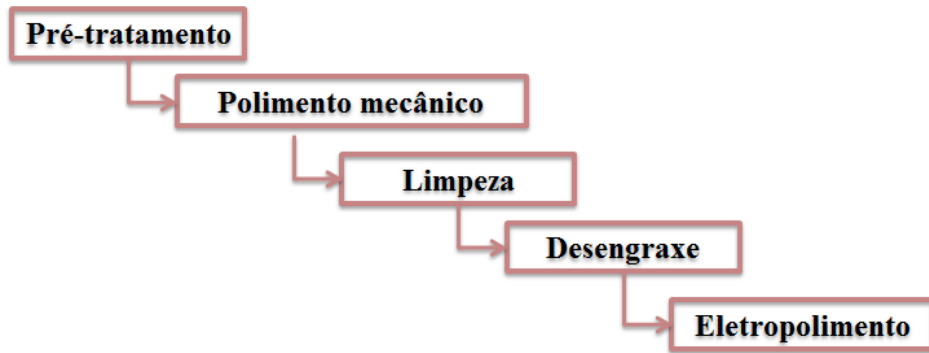


Figura 26: Esquema ilustrando as etapas realizadas no pré-tratamento do alumínio.

4.1.2. Polimento mecânico

Com o intuito de remover do substrato alumínio imperfeições e riscos macroscópicos, foi feito o polimento mecânico com lixas de diferentes gramaturas. A metodologia empregada foi à mesma usada em metalurgia ^[226] em que a peça foi inicialmente lixada com lixa com carbeto de silício de gramatura 600 na direção de 90° em relação às marcações iniciais da peça, em seguida utilizando a lixa com gramatura 1200, a peça foi lixada na direção de 90° em relação às últimas marcações. As Figura 27 e Figura 28 ilustram o procedimento citado.

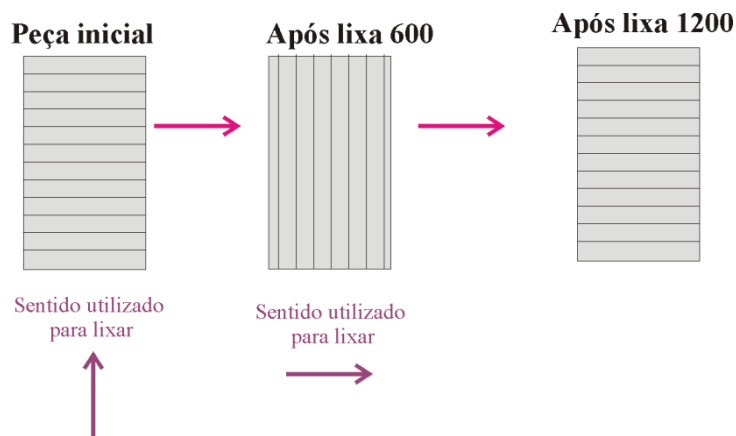


Figura 27: Metodologia empregada no polimento mecânico.

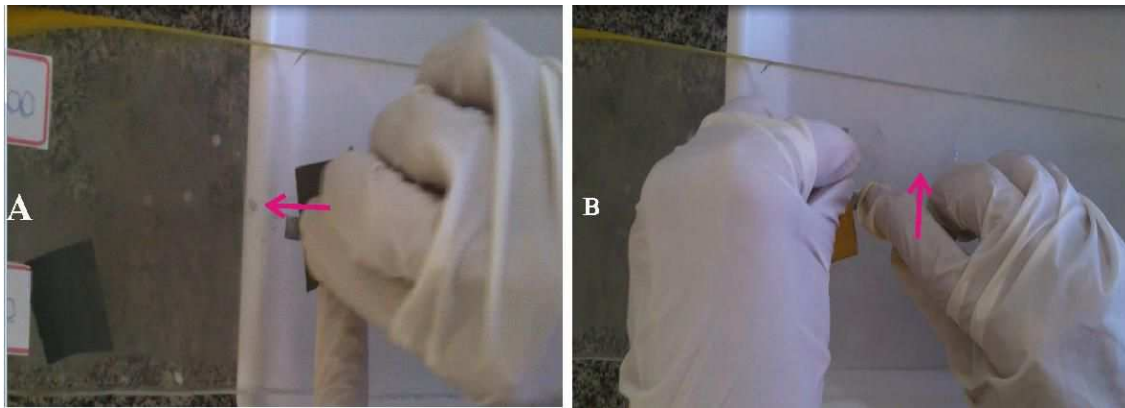


Figura 28: Representação fotográfica da execução do polimento mecânico (A) lixa 600; (B) lixa 1200.

4.1.3. Limpeza

Após o polimento mecânico as amostras de alumínio foram submetidas à limpeza em água ultra-pura filtrada em aparelho de milli-Q com 20 gotas de detergente comercial durante 10 minutos aquecidos à 60°C.

4.1.4. Desengraxe

O desengraxe foi realizado deixando as peças de alumínio submergidas em acetona (Anexo 1), sob agitação, durante 30 minutos. Tanto a limpeza como o desengraxe foram realizados para que os resquícios do alumínio ou da lixa que ficaram aderidos na amostra fossem removidos.

4.1.5. Eletropolimento

O eletropolimento é um processo de acabamento superficial que, além de amenizar a rugosidade da superfície, melhora sua aparência, sua refletividade e resistência à corrosão. Além disso, após o eletropolimento o alumínio adquire um aspecto espelhado como ilustra a fotografia na Figura 29 que mostra o substrato antes e após esse pré-tratamento.

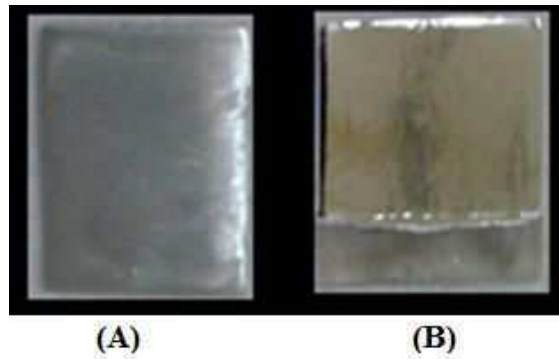


Figura 29: Fotografia dos substratos de alumínio (A) antes e (B) após o eletropolimento

O eletropolimento foi realizado em mistura de ácido perclórico: etanol com relação de 1:4 (v.v.) à 0 °C, 15 V por 3 minutos ^[23]. Mais informações sobre os reagentes utilizados nessa etapa estão apresentadas no anexo 1. Esse processo, como ilustra a Figura 30, consiste em imergir a amostra em uma solução eletrolítica e conectá-la ao ânodo da fonte. Para que a corrente passe pelo sistema é preciso conectar dois contra eletrodos, que serão utilizados como cátodo ^[227]

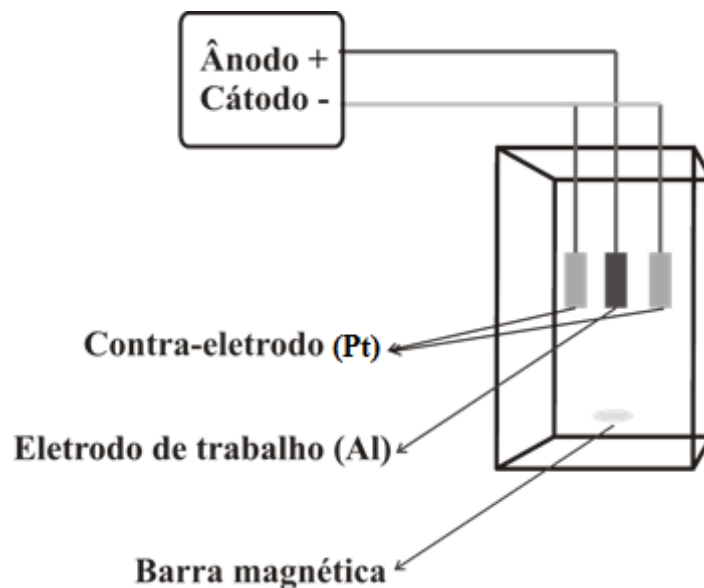


Figura 30: Esquema básico de uma célula eletrolítica para eletropolimento.

O procedimento foi realizado em uma célula eletrolítica sob um agitador magnético. Conectado à célula estava o banho termostatzado (TE-0851) que foi utilizado para que o eletrólito permanecesse em 0°C. Por fim, foi utilizada uma fonte de corrente (DC Power Supply Minipa MPL- 1303M) para aplicação do potencial.

4.2. Anodização

Para a fabricação das amostras de AAP foram utilizadas duas células eletroquímicas diferentes, uma para investigar as interferências de *Fabry-Pérot* e outra para verificar origem na luminescência, que serão mostradas nos próximos tópicos. Além disso, foi utilizada uma fonte (*Keithley 2410 1100V Source Meter*) para aplicação de corrente ou potencial e o registrador de sinal de tensão (*e-corder 410 Edaq-Q*). Para medidas galvanostáticas foi necessário utilizar junto a fonte uma ponta de prova de alta tensão (*Tektrnix - P6015A*) para que o sinal da tensão fosse dividido por mil, possibilitando que o programa pudesse registrar os sinais. Os *softwares* que realizaram os registros das curvas de anodização para medidas foram *E-Chart - Edaq®* (medidas galvanostáticas) e *Labview®* (medidas potencioestáticas).

4.2.1. Investigação das interferências de *Fabry-Pérot*

Para investigação das interferências de *Fabry-Pérot* foi utilizada a célula presente na Figura 31 que é de vidro com tampa de teflon® que possuía quatro entradas, uma para o eletrodo de trabalho, duas para os contra-eletrodos e uma para termopar, além de possuir entrada e saída para o banho termostato para que o eletrólito pudesse ser mantido à temperatura constante. O eletrodo de trabalho foi o alumínio e os contra eletrodos, que são constituídos de material inerte na faixa de potencial que se deseja trabalhar e têm como função servir de fonte de elétrons durante o procedimento, nestes experimentos foram utilizados contra eletrodos de platina. O banho termostatizado (TE-2005 - Tecnal) e o agitador magnético (1KA® C-MAG HS 4) foram utilizados para manter o eletrólito com temperatura e agitação constante ao longo dos experimentos.

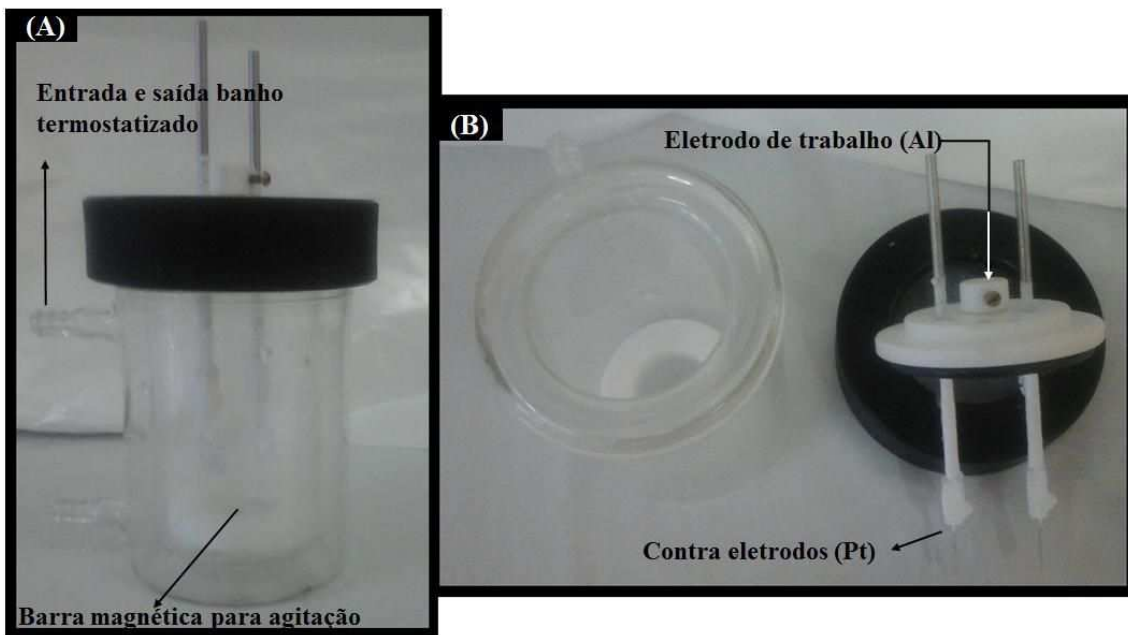


Figura 31: (A) Célula eletroquímica utilizada; (B) contra eletrodos utilizados e corpo de vidro da célula.

A Figura 32 mostra o esquema simplificado para ilustrar como os filmes de AAP foram fabricados. Quatro parâmetros diferentes foram investigados (pré-tratamento, temperatura do eletrólito, número de etapas e modo de anodização) e por isso detalhes das condições experimentais utilizadas estão dispostos na seção de resultados e discussão.

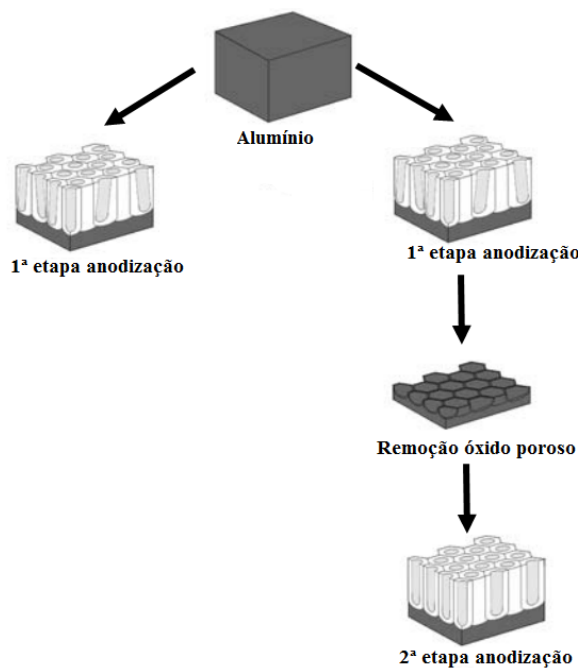


Figura 32: Ilustração do procedimento empregado.

O esquema (Figura 32) ilustra o procedimento empregado, em que foi feita a primeira etapa de anodização, em seguida, quando realizada, a remoção do óxido poroso foi feita com solução de ácido fosfórico (0,2 mol/L) e óxido crômico (0,2 mol/L) à 60°C por uma hora, por fim, a segunda etapa de anodização foi realizada nas mesmas condições na primeira etapa.

4.2.2. Investigação sobre a origem da luminescência

Já para investigação da origem da luminescência foi utilizada a célula ilustrada na Figura 33, que possibilita realizar a anodização de apenas um dos lados do substrato. A célula eletroquímica é de vidro com tampa de teflon® e possui um sistema de arrefecimento composto pela *peltier* e o *cooler*, que permaneceram desligados durante os experimentos, pois a densidade de corrente aplicada foi baixa. A agitação do eletrólito foi feita controlando-se um motor elétrico específico e o contra-eletródo também foi de platina. O eletrodo de trabalho foi a amostra de alumínio colocada em contato no centro da placa de cobre com uma das faces voltadas para o eletrólito.

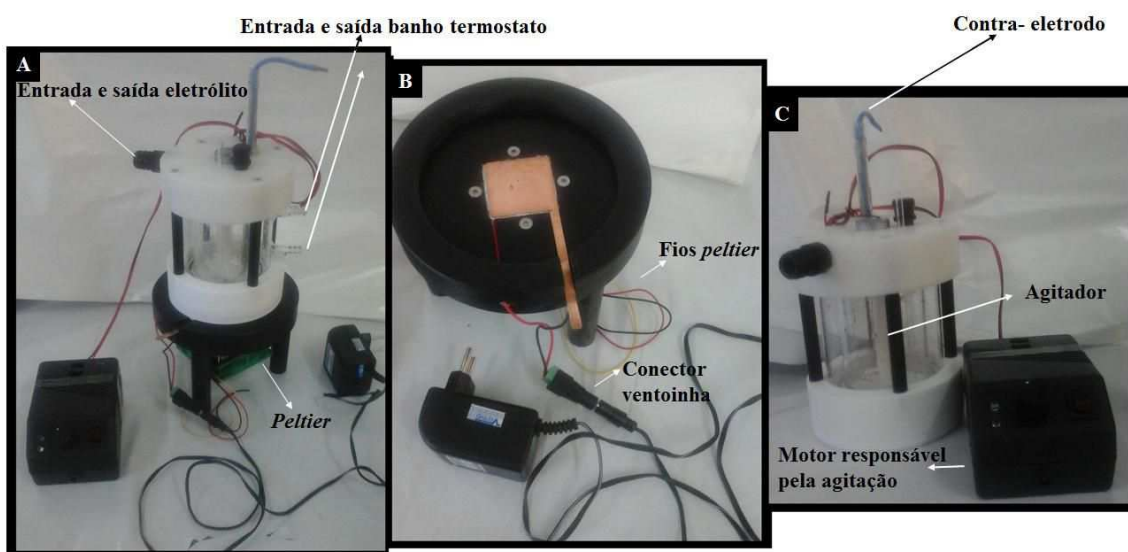


Figura 33: Célula eletroquímica utilizada na investigação da origem da fotoluminescência na AAP. (A) (B) base da célula, mostrando o contra-eletródo de cobre, o conector que liga a ventoinha e os fios da *peltier*; (C) Corpo da célula de vidro e motor responsável pela agitação do eletrólito.

Nesta etapa do trabalho foram feitas membranas de AAP como mostra a Figura 34. A fabricação da membrana foi necessária para que as simulações do espectro de RBS fossem feitas com maior precisão, pois foram feitas amostras de AAP sem a

remoção do substrato, com diferentes tempos de anodização, mas as simulações obtidas não foram adequadas.



Figura 34: Metodologia utilizada para obtenção das amostras para análise de RBS

As condições de anodização foram fixadas como ilustra a Tabela 1, as condições de temperatura, concentração e densidade de corrente aplicada foram escolhidos a partir de resultados anteriores obtidos pelo grupo^[228], entretanto, o tempo de anodização foi 90 minutos para que fosse possível obter uma espessura mínima de óxido poroso que pudesse ser manipulada após a retirada da base de alumínio.

Tabela 1: Condições de síntese para investigação da origem da luminescência

Eletrólito	Concentração (mol/L)	Temperatura (°C)	Densidade de corrente aplicada (mA/cm ²)
Ácido oxálico	0,3	20,0	5,0
Ácido fosfórico	0,3	20,0	5,0
Ácido fosfórico: ácido oxálico (1:1)	0,3	20,0	5,0

Para obtenção das membranas após as anodizações dos filmes de AAP foi feita a remoção do substrato de alumínio com solução de cloreto de cobre 0,1 mol/L e ácido clorídrico 20% em temperatura ambiente. A metodologia empregada está ilustrada na Figura 35.

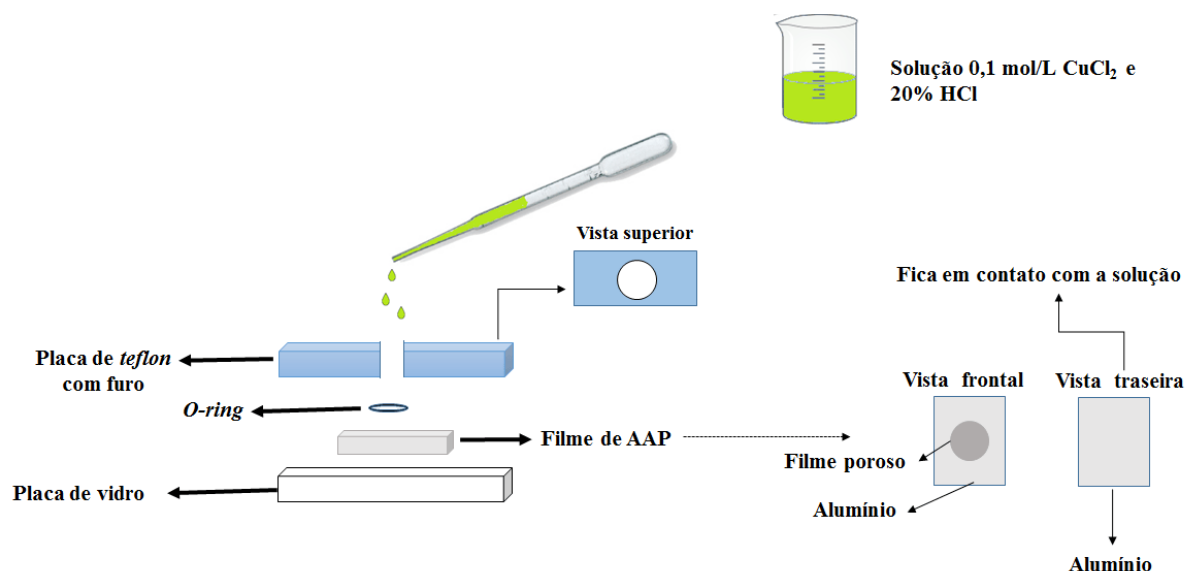


Figura 35: Esquema ilustrando forma que a remoção do alumínio foi realizada [adaptado de [229]].

A amostra de AAP foi colocada entre a placa de vidro (que serviu como apoio) e a placa de teflon[®] furada (que foi utilizada para que apenas a parte que se desejava remover o alumínio ficasse em contato com a solução de remoção) e gotejou-se a solução de HCl:CuCl₂. A amostra foi lavada com frequência, para que fosse possível verificar quando o óxido poroso foi alcançado e todo o Al da base removido.

4.3. Técnicas experimentais e instrumentação

4.3.1. Espectroscopia de Fotoluminescência

A espectroscopia de fotoluminescência está relacionada com excitação de elétrons para o estado excitado e posterior o decaimento da energia do estado excitado para o estado fundamental, que pode ocorrer em diferentes níveis. Os fenômenos de luminescência mais comuns são os de fosforescência e fluorescência.

Os fenômenos de fosforescência e fluorescência são processos de luminescência e estão relacionados com absorção de fótons pela radiação eletromagnética geralmente no comprimento de onda na região do ultravioleta e ultravioleta visível. Quando ocorre essa absorção, um elétron do material é excitado para um estado de maior energia e decai, em seguida, para o estado fundamental, podendo passar por níveis intermediários, com emissão de fótons de energia correspondente à diferença entre os níveis. No fenômeno de fluorescência a emissão perdura o tempo de excitação do material, pois o

decaimento ocorre em intervalos de tempo muito curtos. Na fosforescência, por outro lado, a emissão pode perdurar por um longo tempo após a interrupção da excitação^[230]. O diagrama de *Jablonski*, Figura 36, ilustra os processos de fluorescência e fosforescência através dos estados energéticos de uma molécula e suas transições.

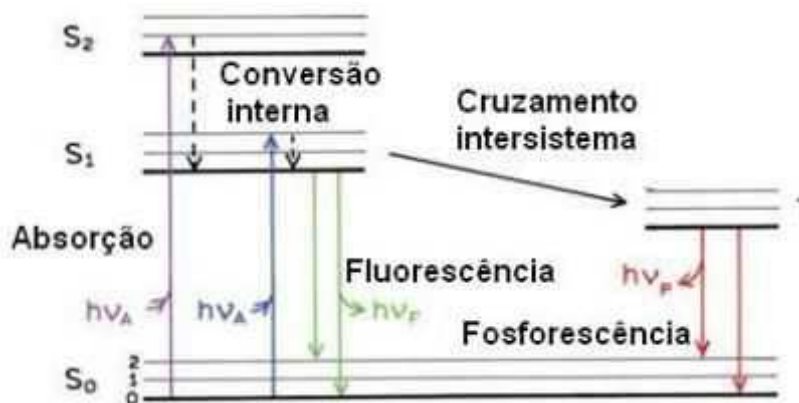


Figura 36: Exemplificação do diagrama de *Jablonski* ^[231].

É possível obter dois tipos de espectros de fluorescência, de emissão, na qual o comprimento de onda de excitação é fixo e a luz emitida é detectada ao longo de determinado intervalo de comprimento de onda, e de excitação, que consiste em fixar determinado comprimento de onda, em geral o pico de maior emissão e coletar a energia de excitação ao longo de uma faixa de comprimento de onda menor ^[232-239].

Os espectros de emissão foram obtidos utilizando o espectrofluorímetro Shimadzu RF-5301 com lâmpada de xenônio. A Figura 37 ilustra a disposição da amostra no interior do espectrofotômetro. A AAP é inserida no centro do porta-amostras e então escolhe-se o ângulo de análise. Além disso, é possível escolher qual o tamanho da fenda do monocromador que irá favorecer as análises de interesse.

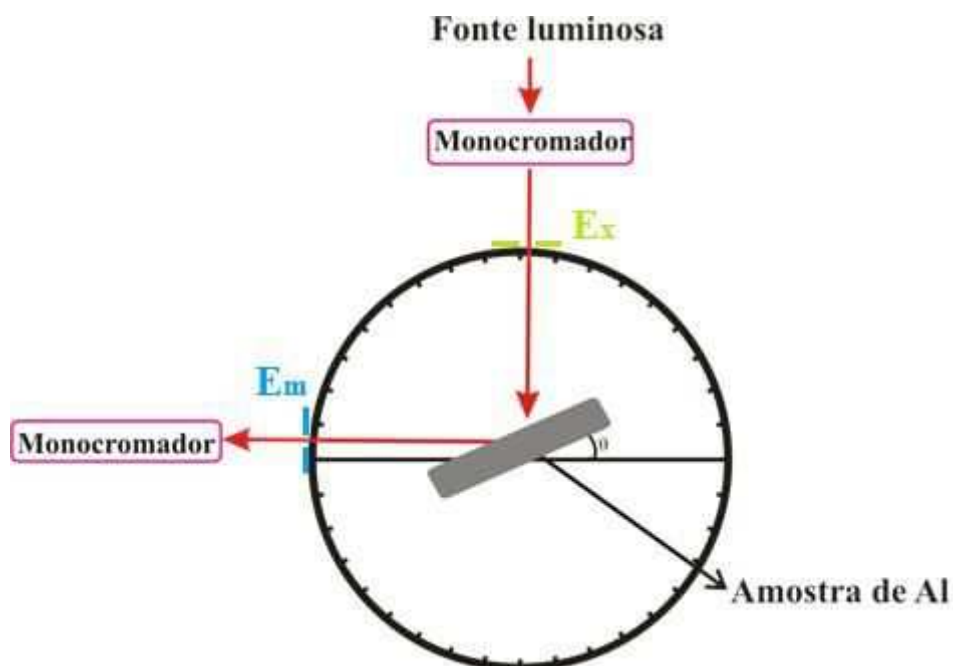


Figura 37: Ilustração da vista superior da disposição da amostra no interior do espectrofluorímetro.

Durante o trabalho, foi realizada uma análise com todas as configurações possíveis para os parâmetros do espectrofluorímetro. Verificou-se a intensidade e quantidade das franjas de interferência como função da variação de: a) abertura da janela de emissão (E_m) que consistia em fechada, 1,5 nm, 3 nm, 5 nm, 10 nm, 15 nm, 20 nm; b) abertura da janela de excitação (E_x) que era dividida em 1,5 nm, 3 nm, 5 nm, 10 nm, 15 nm, 20 nm e 6 hh (que é uma configuração específica para amostras sólidas) e c) ângulo de incidência (θ) que foi variado de 0° à 90° , em intervalo de 2° .

Para as análises, fixaram-se dois dos parâmetros citados e variou-se o terceiro em todas as configurações possíveis. Por exemplo, fixou-se E_m em 10 nm, em 0° e E_x nas 7 janelas possíveis. No total, foram obtidos 1053 espectros, permitindo verificar como cada configuração influencia nas interferências de *Fabry-Pérot*.

Foi possível notar que a janela de excitação influencia na intensidade do espectro enquanto a janela de emissão ocasiona mudanças na posição e número das franjas. Já com relação ao ângulo, foi possível observar interferências até 10° , o que era esperado já que as franjas são obtidas, em geral, quando se utiliza ângulos rasantes. O Anexo 2 mostra os espectros obtidos durante as análises citadas. Para o trabalho fixou-se as janelas de emissão (10 nm), excitação (15 nm) e ângulo de incidência do feixe em relação à amostra (0°).

4.3.2. Espectroscopia de Reflectância

Quando a radiação eletromagnética incidente é refletida pela amostra, tem-se a espectroscopia de reflectância, a qual pode ser especular, difusa ou total. A reflectância especular ocorre em superfícies lisas e todos os feixes de luz emitidos são refletidos em mesmo ângulo ^[240] como mostra a Figura 38.

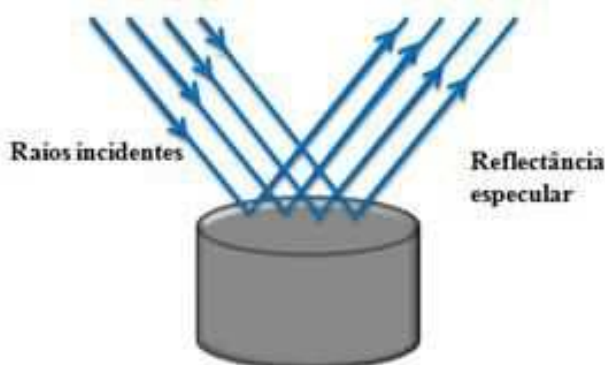


Figura 38: Exemplificação reflectância especular.

A reflectância ocorre quando a radiação é incidida em superfícies irregulares e com alta rugosidade. Quando os feixes de luz emitidos atingem a amostra, ocorre dispersão dos feixes refletidos em diversos ângulos como ilustra a Figura 39 ^[240].

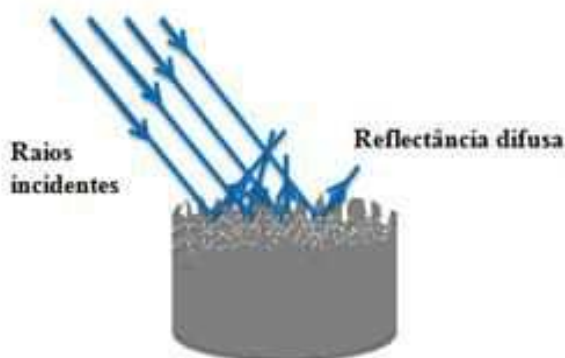


Figura 39: Exemplificação da reflectância difusa

Já a reflectância total corresponde a uma combinação dos dois modos citados anteriormente ^[240]. Os espectros de reflectância foram obtidos no espectrofotômetro Shimadzu[®] 3600 acoplado à esfera de integração LISR-3100. A esfera de integração permite a obtenção dos espectros de reflectância e possuiu em seu interior uma série de espelhos que favorecem o tipo de reflectância que se deseja medir. A esfera utilizada

nesse trabalho é a que está exemplificada na Figura 40 em que o feixe de luz é emitido em ângulo de 7° em relação ao feixe de incidência.

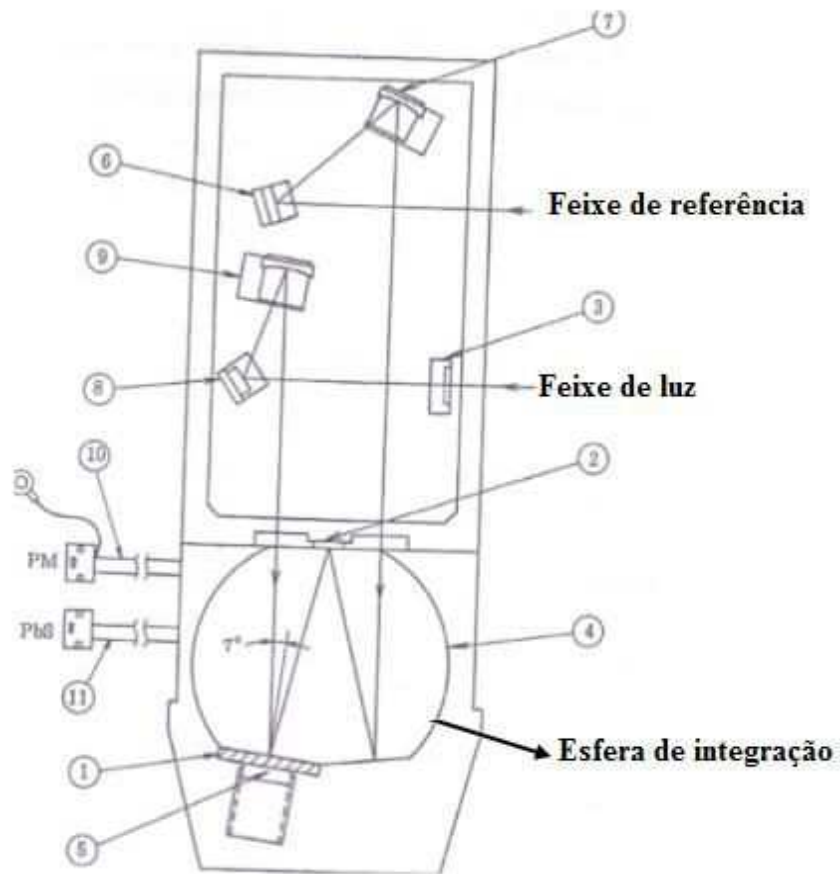


Figura 40: Esquemática de funcionamento da esfera de integração LISR-3100. 1-Medida da porção de reflexão; 2-Alargamento da Esfera; 3-Máscara titular S-1; 4-Esfera de integração; 5-Suporte de amostra; 6-Espelho R-1; 7-Espelho R-2; 8-Espelho S-1; 9-Espelho S-2; 10-Cabo de sinal Photomax; 11-Cabo de Sinal PbS^[24]

A Figura 41 **Figura 41:** Ilustração do interior da esfera de integração com a configuração necessária para realização das medidas de reflectância (A) total e (b) difusa. mostra a parte interna do espectrofotômetro em que a principal diferença é a abertura da esfera que se fechada têm-se medida de reflectância total (Figura 41 (A)), pois todos feixes permanecem dentro da esfera. Já quando a esfera está aberta a medida que ocorre é a de reflectância difusa, pois parte dos feixes não são qualificados, como mostra a Figura 41 (B). Para o trabalho, escolheu-se utilizar a reflectância total, pois este apresenta espectros com maiores amplitudes.

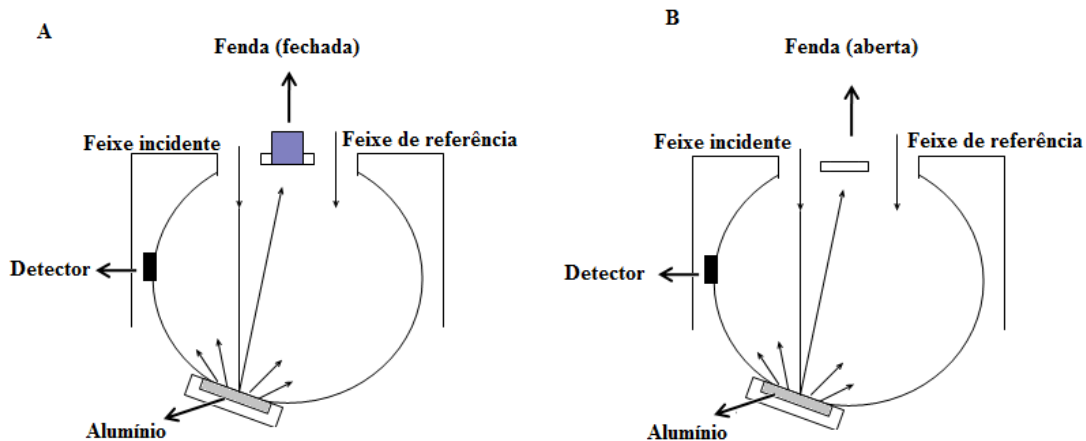


Figura 41: Ilustração do interior da esfera de integração com a configuração necessária para realização das medidas de refletância (A) total e (b) difusa.

4.3.3. Análises dos espectros de luminescência e refletância

Os espectros de refletância e luminescência foram analisados extraindo-se os valores de centroide (que foi utilizado por representar o centro geométrico de cada franja), altura, área e da largura de meia altura como mostra a Figura 42. Os valores de altura, área e da largura de meia altura permitem comparar, forma quantitativa, as diferenças observadas nos espectros de AAP obtidas em condições de síntese distintas.

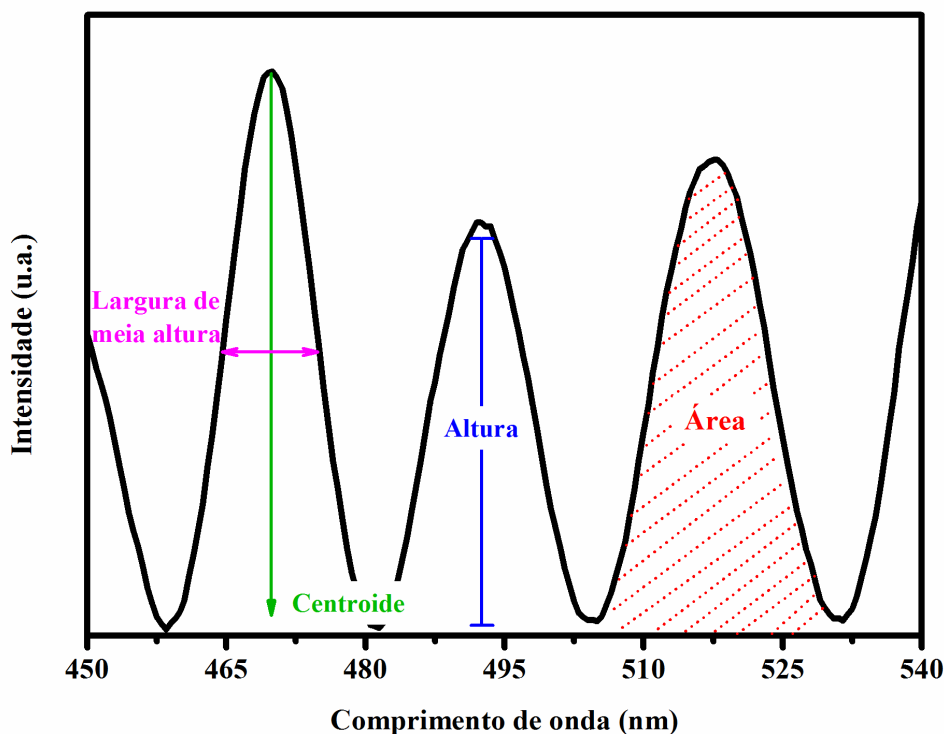


Figura 42: Exemplificação dos pontos extraídos no espectro com franjas.

Além disso, foram obtidos os valores de EOT a partir de três diferentes metodologias, como mostra Figura 43, que exemplifica as metodologias citadas, que são: variação de energia, FFT e coeficiente angular da reta que relaciona ordem da interferência com o inverso do comprimento de onda.

Para estimativa da EOT pela variação de energia (Figura 43(A)), é preciso converter o eixo horizontal do espectro de comprimento de onda para energia e o eixo vertical deve ter a intensidade multiplicada pelo quadrado do comprimento de onda. Calcula-se a diferença de energia ΔE entre cada crista e, em seguida, a média dessas diferenças. A partir da Eq. 10, em que $hc = 1240 \text{ eV.nm}$, é possível obter o valor de EOT.

$$\Delta E = \frac{h.c}{EOT} \quad \text{Eq. 10}$$

Já a obtenção do EOT a partir do método de transformada rápida de Fourier FFT, ocorre, como citado na introdução, transformando os sinais de interferências em um gráfico de intensidade como função do inverso das frequências, com um sinal de pico único semelhante à Figura 43(B), em que a posição do eixo X é o valor de EOT.

A última forma é a partir do coeficiente angular do gráfico, em que cada crista no espectro de interferência representa uma ordem de oscilação, que está relacionado a um comprimento de onda. Então, é possível obter um gráfico semelhante à Figura 43(C), que relaciona a ordem da interferência pelo inverso do comprimento de onda. O coeficiente angular desta reta é o valor de EOT.

O Anexo 5 descreve, de forma detalhada, o procedimento para estimativa da EOT para as três metodologias citadas.

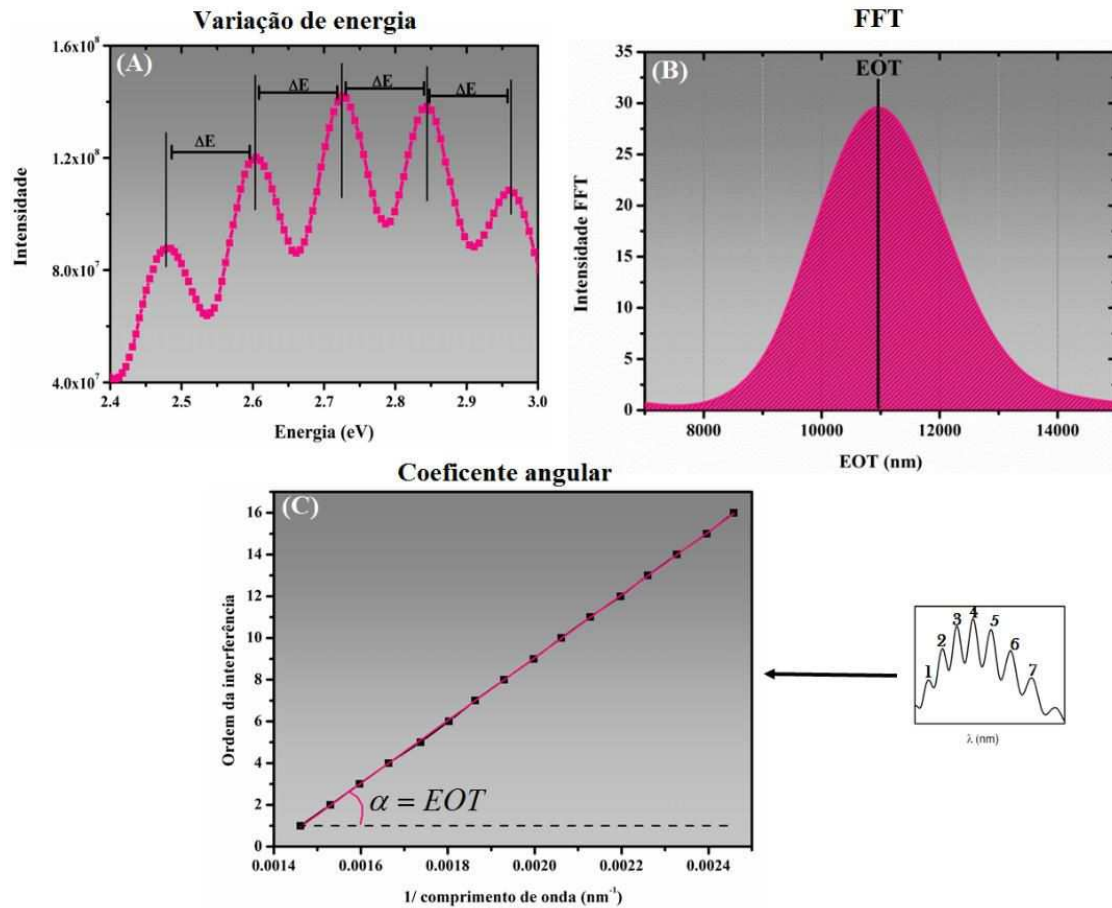


Figura 43: Metodologias para obtenção do EOT. (A) Variação de energia, (B) FFT e (C) coeficiente angular da reta que relaciona ordem da interferência com o inverso do comprimento de onda.

4.3.4. Espectroscopia de Retroespalhamento de Rutherford

A técnica RBS foi criada após o experimento de Rutherford, no qual partículas alfa foram incididas em uma folha de ouro, e como resultado percebeu-se que algumas partículas eram espalhadas enquanto outras desviavam. A técnica se baseia na interação de partículas monoenergéticas de um feixe de íons que ao incidirem em uma amostra podem colidir com os átomos da mesma e sofrer retroespalhamento como mostram a Figura 44 [242,243].

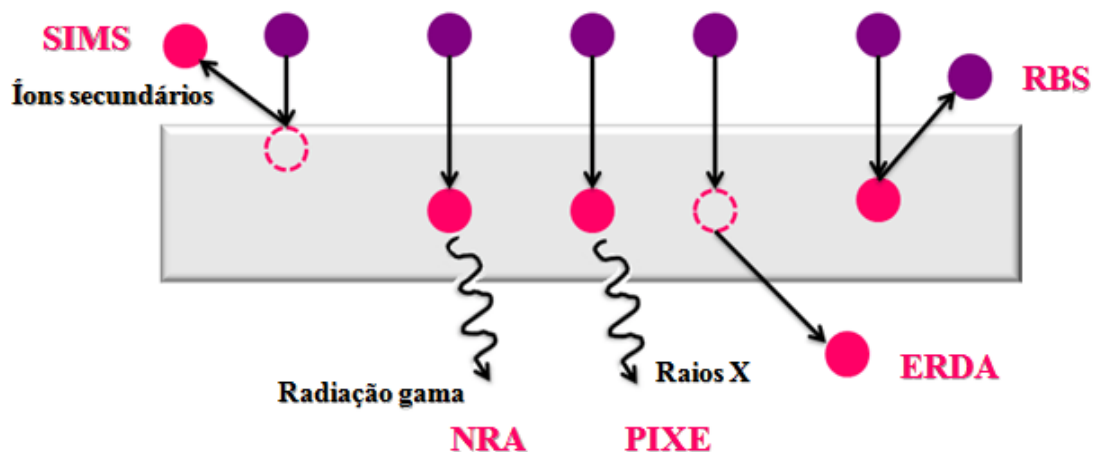


Figura 44: Tipos de interações com a matéria.

A Figura 45 ilustra o espalhamento das partículas na amostra de interesse. Ao colocar um detector na posição angular correspondente ao espalhamento que se deseja analisar, é possível quantificar os íons retro espalhados e sua energia. Os espectros resultantes possibilitam que informações como espessura [244], densidade [245], rugosidade, composição estequiométrica e presença de impurezas [246] sendo os dois últimos, o foco deste trabalho, sejam extraídas.

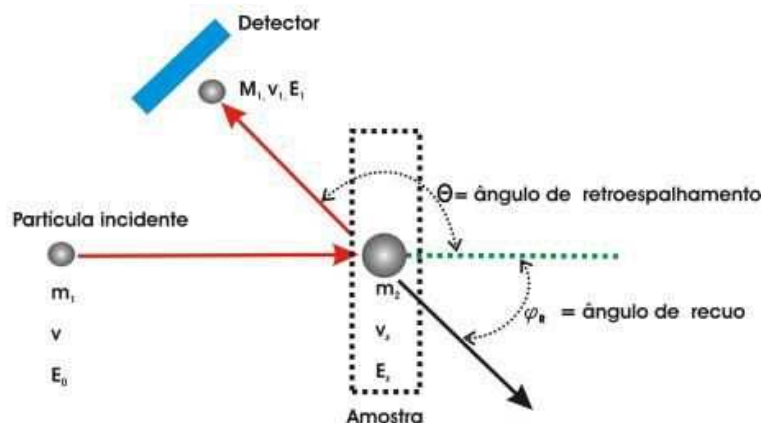


Figura 45: Modelo ilustrando as medida de RBS.

As medidas de espectroscopia de RBS são realizadas ao incidir partículas monoenergéticas em filme de interesse. Partículas He^+ e He^{++} são as mais comumente utilizadas. As configurações para as medidas podem ser resumidas pela Figura 46 que apresenta os quatro tipos de experimentos realizados. A primeira, RBS padrão, serve para possibilitar a obtenção de uma ideia geral da amostra. Após isto ser obtido pode-se quantificar com precisão o oxigênio, carbono e hidrogênio [242,243].

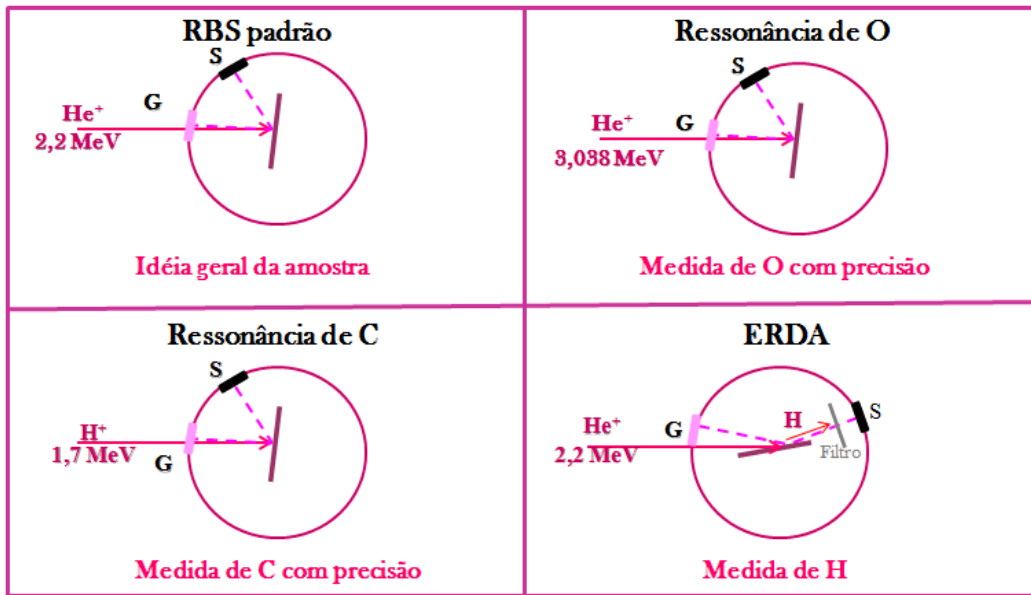


Figura 46: Configuração das medidas possíveis.

Além disso, é possível obter os espectros em dois diferentes detectores, G, situado em ângulo mais traseiro que é utilizado por permitir uma melhor separação dos elementos presentes na amostra e o S que permite analisar camadas mais superficiais da amostra. Além disso, dependendo da configuração da medida utilizada é possível obter um melhor resultado se analisado determinado detector ^[242,243].

As medidas de espectrometria de RBS foram feitas no Laboratório de Materiais e Feixes Iônicos localizado no Instituto de Física da Universidade de São Paulo (USP) - São Paulo utilizando o acelerador eletrostático *Pelletron-tandem*, modelo 5SDH, com *stripper* gasoso (N_2). A Figura 47 mostra um diagrama do aparato experimental citado, em que as amostras são colocadas na câmara de RBS e o feixe incide a partir da fonte de íons.

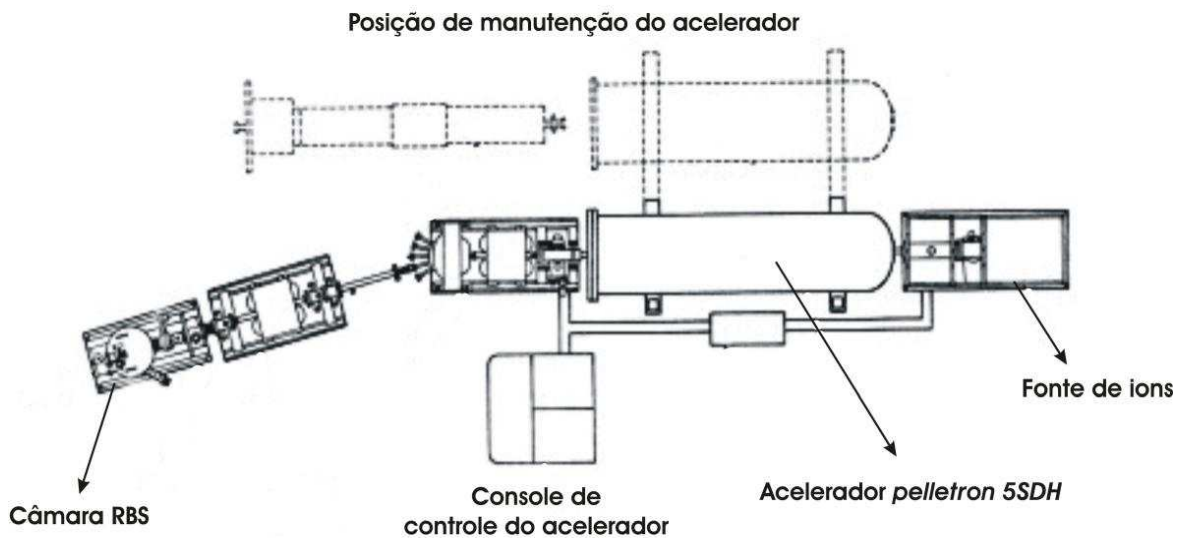


Figura 47: Ilustração do sistema de RBS utilizado [244].

A Figura 48 ilustra a colisão do feixe monoenergético com uma amostra composta por dois elementos, no qual B é mais pesado do que A. Com profundidade de alcance do feixe X, os íons são detectados possibilitando que um espectro em função da energia (ou número de canais) seja obtido em que os componentes mais pesados são os que apresentam maiores energias [245].

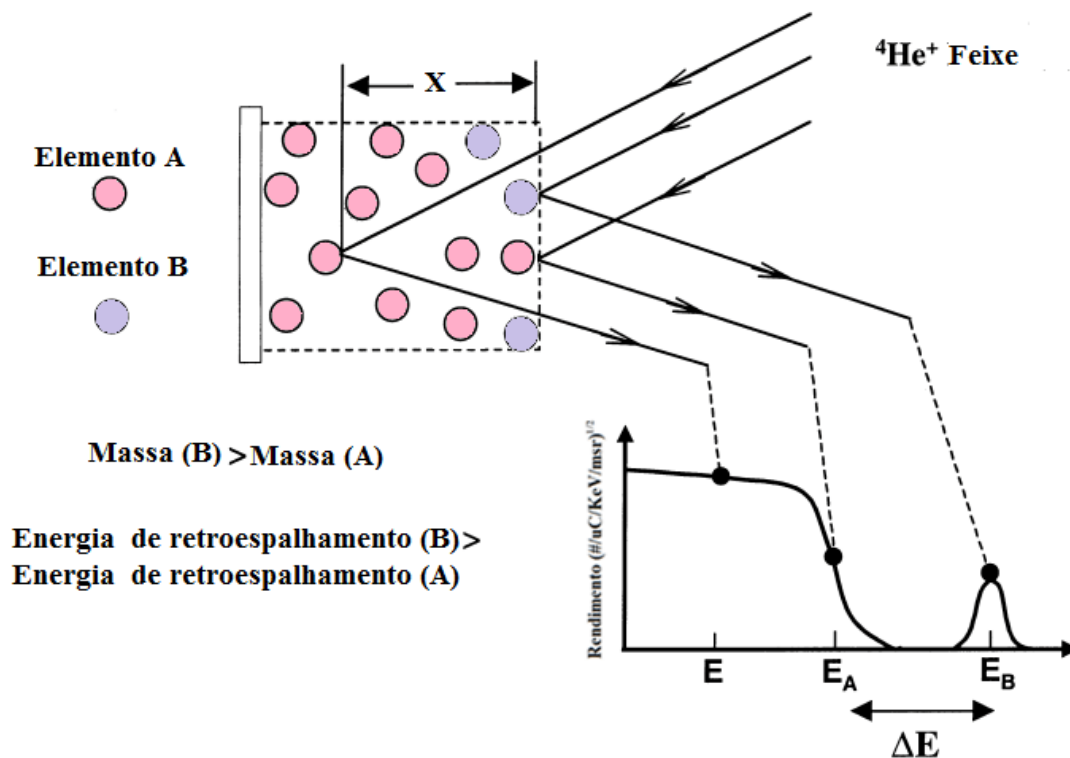


Figura 48: Representação esquemática do RBS em que os íons monoenergéticos colidem com uma amostra constituída por elementos A e B. A partir de átomos a uma superfície a uma profundidade de X um espectro de rendimento por energia (ou canal) é obtido. As diferentes energias de para cada pico estão relacionadas a propriedades atômicas e comportamento de dispersão [adaptado de [245]].

Para análise das respostas de RBS foram utilizados dois *softwares*, RUMP[®] (Figura 49) e SIMNRA[®] (Figura 50). O primeiro utiliza linhas de comando para traçar o espectro enquanto o segundo possui uma interface com janelas e ícones. As amostras de filmes de AAP foram caracterizadas nas condições de RBS padrão, ressonância de Carbono e ERDA. Já as membranas foram nas condições de RBS padrão e ressonância de carbono, esse foi realizado em dois ângulos de incidência, à 10° e 45° (para detecção superficial e profunda respectivamente) nos detectores S e R, resultando em 6 diferentes espectros que foram ajustados simultaneamente pelo software SIMNRA[®] em colaboração com o Dr. Tiago Fiorini. Os espectros típicos de ressonância e RBS padrão estão apresentados na seção de resultados e discussão.

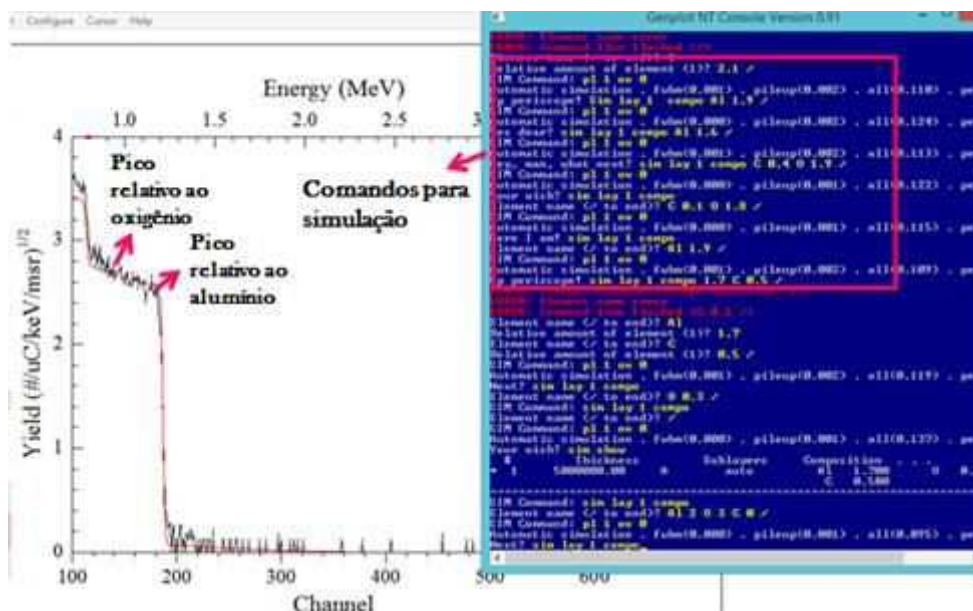


Figura 49: Interface do programa RUMP[®].

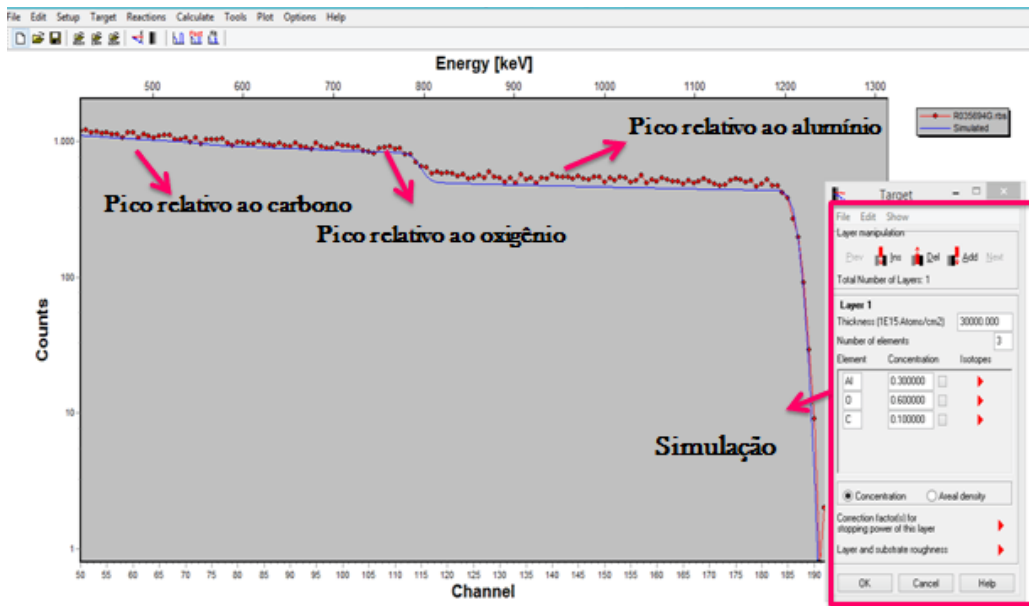


Figura 50: Interface do programa SIMNRA[®].

4.3.5. Microscopia eletrônica de varredura com emissão de campo

A microscopia eletrônica de varredura com emissão de campo (MEV-FEG) tem seu funcionamento baseado em um feixe de elétrons que são emitidos por um filamento capilar com aplicação de uma diferença de potencial. O feixe de elétrons atinge a superfície analisada e promove a emissão de elétrons secundários e retroespalhados, que podem ser captados e a intensidade de detecção é convertida em imagem.

As análises de morfologia foram realizadas no Centro Multidisciplinar para o Desenvolvimento de Materiais Cerâmicos (CMDMC-LIEC) de São Carlos no microscópio eletrônico de varredura de alta resolução, modelo FEG Supra 35 da Zeiss. O detector operou no modo de elétrons secundários, onde se obteve os melhores resultados de contrastes das imagens (topológico). Em alguns casos, o modo *InLens* também foi utilizado.

A partir das micrografias da superfície da AAPs foram extraídos valores de diâmetro do poro, circularidade (utilizando o *software ImageJ*[®]), distância entre poros e regularidade (com o *software Gwyddion*[®]). Com os valores de distância entre poros e diâmetro do poro foi obtido também a porosidade. Além disso, a partir das vistas transversais foi possível obter a espessura do óxido poroso.

A Figura 51 mostra, de forma simplificada, as etapas para processamento da imagem de MEV para determinação do número de poros, área e perímetros dos poros. Utilizando o *software ImageJ*[®], primeiramente, o tamanho da barra é ajustado, para que, em seguida, seja removida a barra de dados da amostra. Em seguida, utilizando a opção *bandpass filter* é possível melhorar o aspecto da imagem obtida, utilizando o *Threshold*, que possibilita definir os componentes da imagem, para que seja possível distinguir os poros do restante da imagem, ou seja, diferenciar os objetos principais do restante da micrografia. Por fim, a contagem dos poros foi obtida após a utilização da opção *analyse particles* em que se deve primeiramente delimitar o tamanho dos poros, para que, em seguida seja possível extrair os valores que se deseja, nesse trabalho, foram obtidos os valores de área e perímetro, pois, a partir destes valores foi possível obter os diâmetros dos poros e a circularidade. O Anexo 3 ilustra passo à passo, as etapas que foram necessárias para tratamento das imagens.

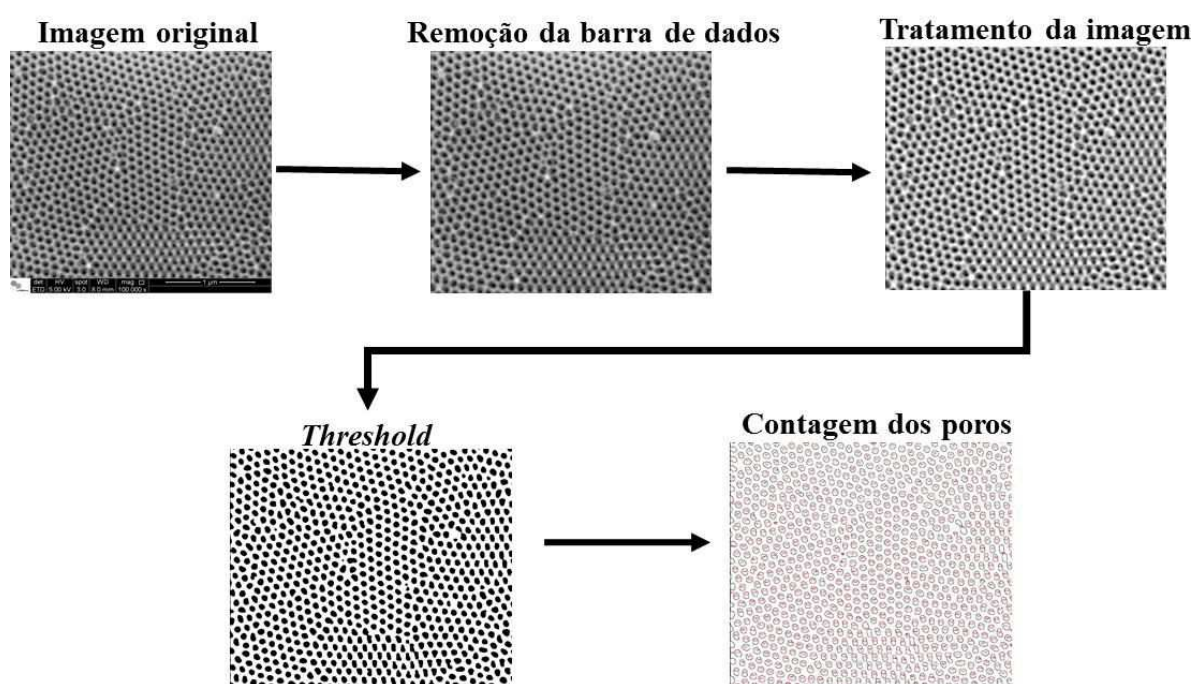


Figura 51: Ilustração das etapas para tratamento das imagens de MEV.

Após o tratamento citado, o diâmetro do poro foi obtido a partir dos valores de área, enquanto a circularidade foi calculada relacionando o perímetro e a área do poro, como mostra a Eq. 14. Foi obtida, além do valor médio de diâmetro de poro e circularidade para cada condição trabalhada, a distribuição destes valores, para que fosse possível analisar a homogeneidade destas distribuições.

Já, na figura 52, ilustra-se o procedimento utilizado para determinar a regularidade da distribuição dos poros e a distância entre poros. A partir da micrografia com o *Threshold* obtida (Figura 52(A)), aplica-se o *software Gwyddion*[®] para obter a imagem com a transformada de Fourier FFT dos poros (Figura 52(B)). Nessa imagem define-se uma linha radial, para a qual o software calcula o perfil radial da distribuição dos poros (Figura 52(C)). A partir do perfil radial é possível obter os valores de regularidade e distância entre poros. A Figura 52(C) ilustra um perfil de FFT em que, alguns pontos importantes deste gráfico podem ser demonstrados, como a posição do primeiro pico que está relacionado com o valor médio da distância entre poros (D_i). A amplitude (I) do pico, a largura de meia altura (w), o número de poros por área (n) e a área superficial (S) analisada são variáveis que irão auxiliar no cálculo de um parâmetro de qualidade da regularidade (R) da amostra, de acordo com a Eq. 11, a seguir:

$$R = \frac{I}{w} \cdot \frac{\sqrt{n}}{S^{2/3}} \quad \text{Eq. 11}$$

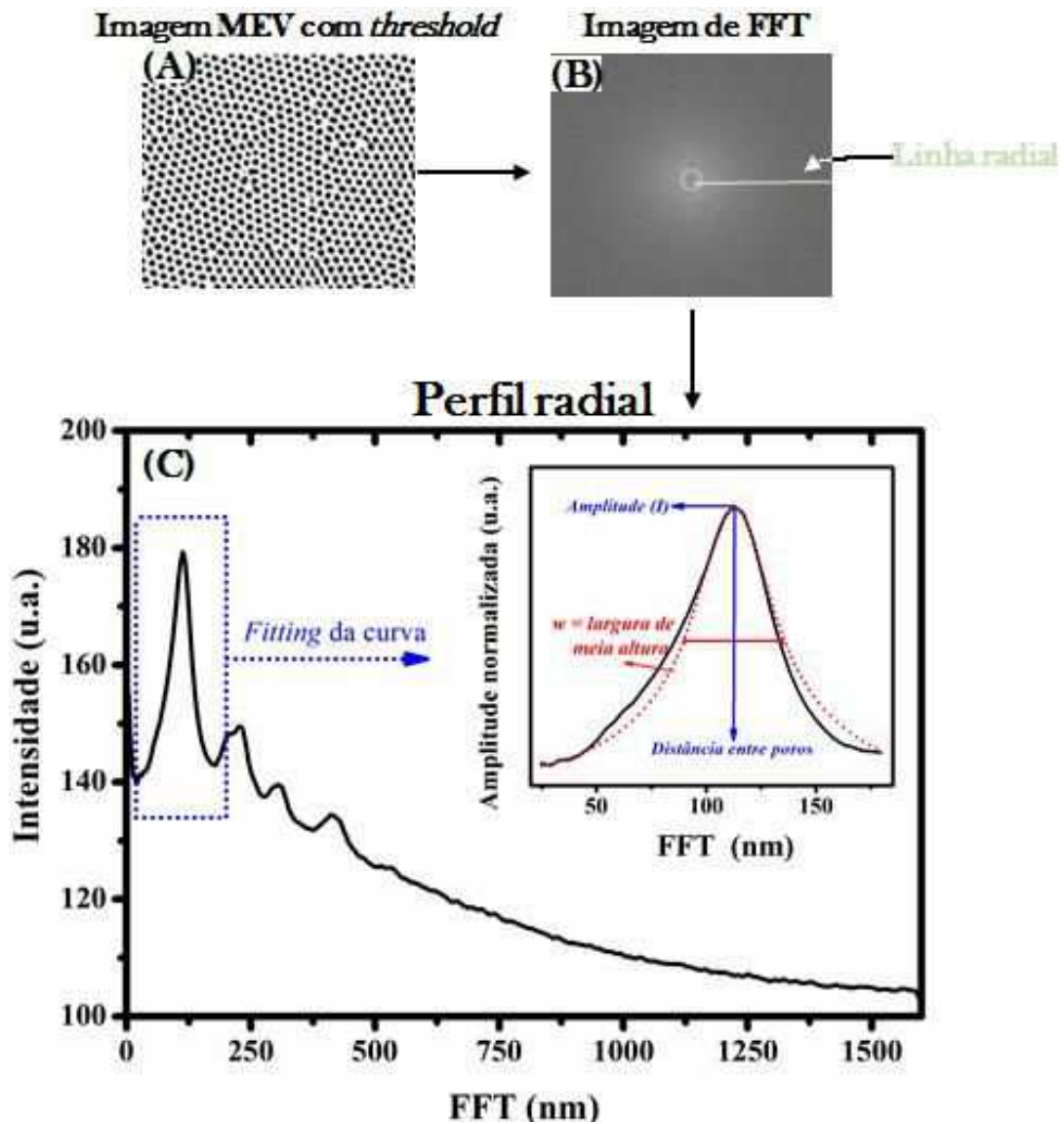


Figura 52: (A) Imagem de MEV com *threshold*, (B) Imagem de FFT e (C) Exemplificação dos pontos importantes no perfil radial obtido a partir da FFT.

5. Resultados e discussão

Os resultados foram divididos em duas partes, a primeira visa investigar como as interferências de *Fabry-Pérot* são afetadas por mudanças nas variáveis de anodização. As variáveis investigadas foram: realização de pré-tratamento, modo de anodização, número de etapas e temperatura do eletrólito em que foram analisadas como estes fatores influenciam nas caracterizações eletroquímicas, morfológicas e ópticas dos filmes de AAP.

A segunda parte do trabalho está relacionada à origem da luminescência em filmes de AAP, verificando se existe ou não a presença de impurezas no filme de AAP. O diferencial do trabalho é utilizar a espectroscopia de retroespalhamento de *Rutherford* para averiguar se existem impurezas agregadas no óxido poroso vindas do eletrólito e quantificar a composição dos elementos presentes nos filmes de AAP.

5.1. Influência das variáveis de anodização nas interferências de *Fabry-Pérot*

5.1.1. Influência do pré-tratamento

Primeiramente, foi verificado como a realização do pré-tratamento antes da obtenção dos filmes de AAP é necessária para a obtenção das interferências de *Fabry-Pérot*. Para isto, foi fixado o parâmetro de síntese da AAP com base em trabalhos prévios em que foi obtida as interferências de *Fabry-Pérot*. O eletrólito utilizado foi ácido oxálico 0,3 mol/L, com carga de 40,1 C/cm² na primeira etapa e 9,1C/cm² para a segunda etapa com mais 30 minutos de alargamento de poros, a 20°C. Entre a primeira e segunda etapa foi realizada a remoção do óxido poroso em solução de H₃PO₄(0,4 mol/L):CrO₃(0,2mol/L) durante 60 minutos à 60°C. Os experimentos foram feitos em triplicata.

5.1.1.1. Caracterização eletroquímica

A Figura 53 ilustra as curvas de anodização para as amostras sintetizadas no substrato com e sem eletropolimento. A curva de anodização presente na Figura 53(A) foi obtida para o filme de AAP feito em duas etapas em alumínio em que o

eletropolimento foi realizado. Inicialmente, foi observada a formação do óxido barreira, que é caracterizado por um aumento linear do potencial em função da densidade de carga. Em seguida, quando se atinge o potencial máximo, têm-se a formação dos canais de penetração, que são formados a partir de pequenas rachaduras na camada de óxido barreira. Estes canais são precursores para a formação da base dos poros. Após essa etapa, tem-se a estabilização do potencial, consequência do equilíbrio dinâmico entre os processos de crescimento de óxido na interface óxido/metal e dissolução do filme de AAP na base de poro. O potencial máximo foi menor para a segunda etapa em virtude da energia necessária para promover a formação das concavidades que originam os poros. Esse potencial também é consequência do aumento da área superficial após a primeira etapa de anodização em virtude da superfície agora estar completa com uma estrutura de bases côncavas.

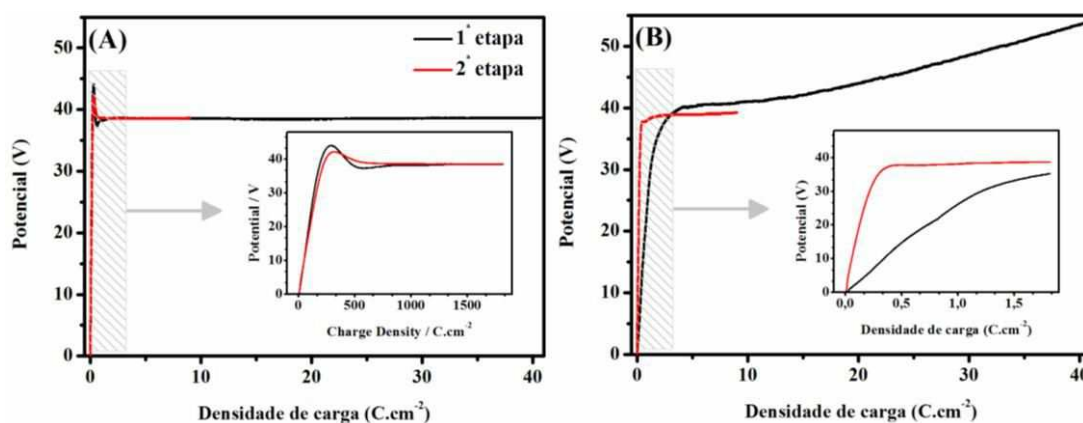


Figura 53: Curva de anodização para filme de AAP anodizado (A) com e (B) sem eletropolimento.

Já com relação às curvas de anodização do filme de AAP em substrato sem eletropolimento, Figura 53(B), nota-se que ocorre mudança tanto na formação do potencial estacionário como no potencial máximo atingido. O pré-tratamento tem como objetivo remover a rugosidade e imperfeições na superfície do alumínio permitindo a obtenção do óxido poroso com maior ordenação. Quando esse procedimento não é realizado ocorre uma modificação na cinética de crescimento de óxido que pode resultar na formação de poros com tamanhos heterogêneos e irregularidades na superfície de alumínio. Segundo Rauf *et al* ^[247], a ausência do potencial máximo pode estar relacionada com o fato dos poros se formarem aleatoriamente quando partem de uma superfície irregular ^[247]. Além disso, de acordo com Parkhulik ^[248], o potencial de anodização não atingiu um valor estacionário, podendo ser um indicativo do

crescimento desordenado do óxido poroso e também da continuidade do processo de formação de óxido na base^[248].

5.1.1.2. Caracterização morfológica

As Figura 54 (A) e (B) ilustram a micrografia da superfície dos filmes de AAP obtidos em substrato com e sem pré-tratamento, respectivamente. A morfologia obtida para o filme de AAP sem a realização do eletropolimento foi irregular, não sendo observada a formação de poros com ordenação hexagonal. Além disso, foram obtidos os perfis de FFT a partir das micrografias vistas da superfície das amostras. Essas imagens permitem obter informações qualitativas sobre a ordenação e qualidade dos poros. Quando há poros hexagonais, homogêneos e ordenados, observam-se anéis concêntricos e *spots* simétricos bem definidos. Na ausência de alta ordenação os anéis e os spots são difusos ou ausentes ^[124,161,249,250].

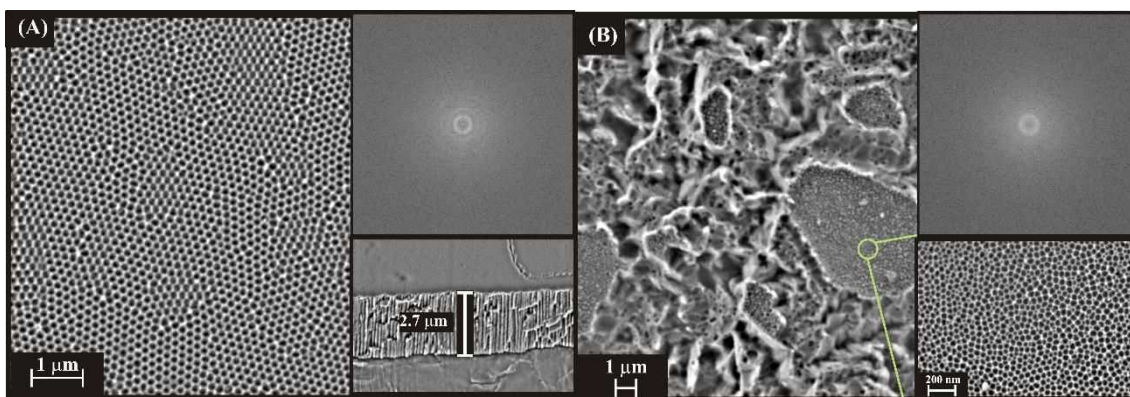


Figura 54: Vista de cima de filmes NAA. *Input* inferior ilustra a vista transversal (A) ou aumento da amostra (B) e o *input* superior mostra as imagens de FFT obtidas a partir da vista superior das amostras anodizadas em substrato (A) com e (B) sem eletropolimento.

Uma vez que as imagens de transformada rápida de *Fourier* (do inglês *Fast Fourier Transform* – FFT) estão relacionadas com a qualidade de ordenação dos poros da AAP, é possível obter a partir destas imagens o gráfico de perfil radial (Figura 52) onde é possível extrair valores médios de distância entre poros e um parâmetro qualitativo da regularidade dos poros.

As Figura 55 (A) e (B) mostram os perfis radiais para as amostras obtidas com e sem eletropolimento, respectivamente. Observa-se que o pico foi mais estreito, para a amostra em que o eletropolimento foi realizado, o que indica uma menor distribuição

das distâncias entre poros, já para a AAP feita sem o pré-tratamento o pico foi mais largo indicando que a distribuição dos poros é maior, ou seja, têm-se uma distribuição mais heterogênea. Os valores de regularidade calculados foram $0,80 \pm 0,05$ para a amostra com eletropolimento e $0,20 \pm 0,02$ para a AAP sem o pré-tratamento, o que está de acordo com o esperado, tendo em vista que a AAP obtida sem o eletropolimento foi mais irregular. De acordo com Alam *et al.* [101] o eletropolimento é necessário para que seja possível obter a AAP com poros bem ordenados de formato hexagonal. Isto é possível em virtude do substrato de alumínio, que ao final do pré-tratamento apresenta menos imperfeições e rugosidades, o que possibilita o crescimento ordenado dos poros.

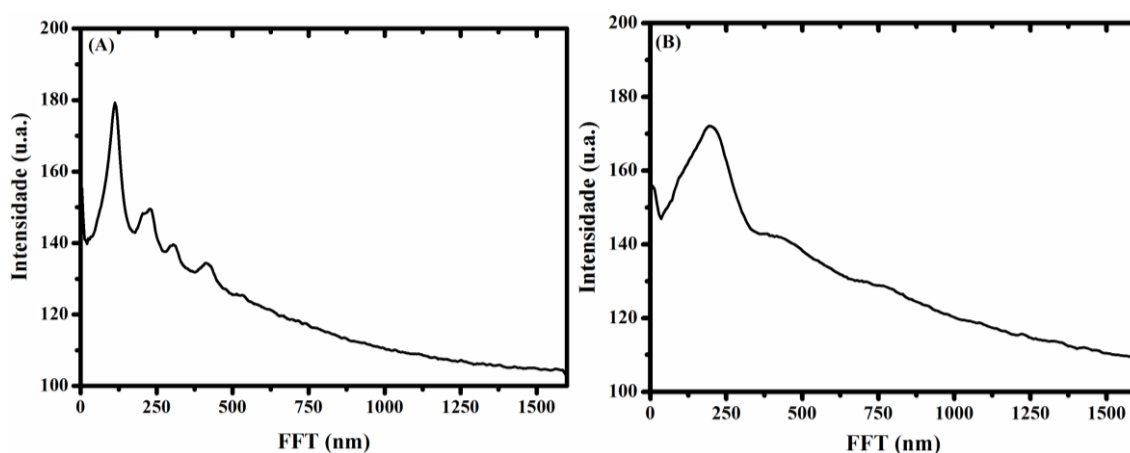


Figura 55: Perfil radial dos filmes de AAP em substrato (A) com e (B) sem eletropolimento.

5.1.1.3. Caracterização óptica

A Figura 56 ilustra o espectro de luminescência para as amostras de AAP obtidas em substrato com e sem eletropolimento. Percebe-se que foram observadas interferências apenas quando o pré-tratamento foi realizado. Isto pode estar relacionado ao aspecto espelhado que a superfície adquire após esse pré-tratamento, que serve como uma base refletora para as múltiplas reflexões no interior do material, que dão origem às interferências de *Fabry-Pérot*. Além disso, como a espessura do óxido poroso para a amostra de AAP obtida sem o eletropolimento não é homogênea, tendo em vista que o crescimento deste não é regular (Figura 54 (B)) isto pode ter contribuído para a ausência das interferências nesta condição.

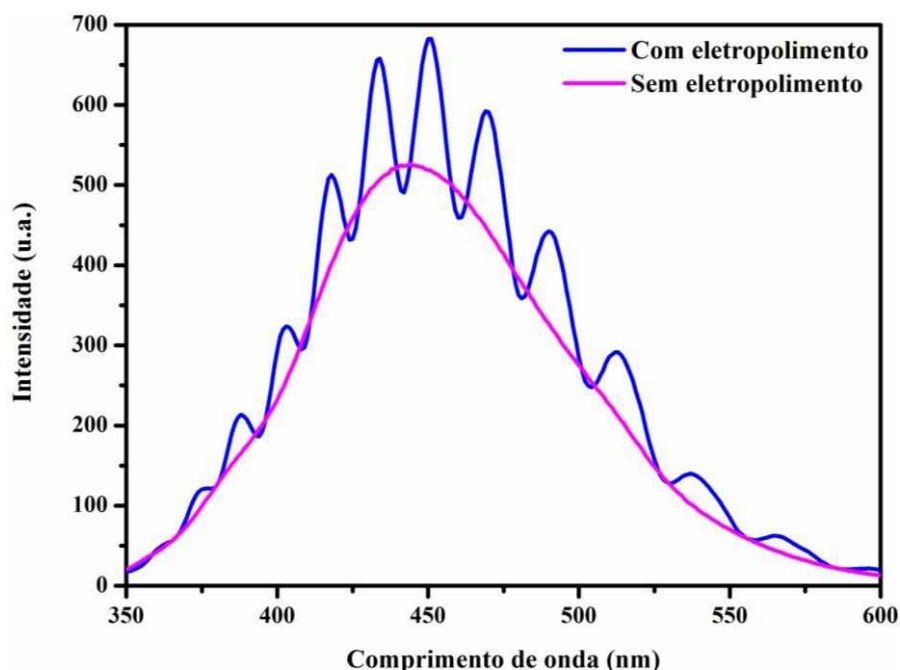


Figura 56: Espectro de luminescência para filmes de AAP obtidos em substrato com e sem pré-tratamento.

A Figura 57 ilustra o espectro de reflectância total obtido para as amostras citadas. Da mesma maneira que os espectros de luminescência apresentados na Figura 56, não foram observados a formação de franjas quando o eletropolimento não foi realizado. Possivelmente, isto está relacionado às mesmas razões discutidas anteriormente.

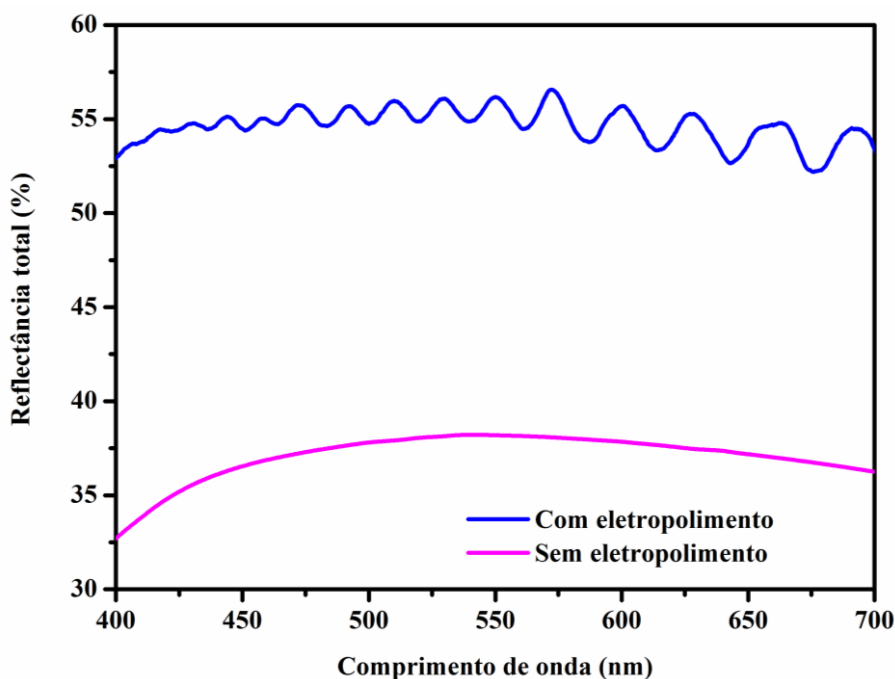


Figura 57: Espectro de reflectância total para filmes de AAP obtidos em substrato com e sem pré-tratamento.

Desta forma, foi possível verificar que filmes de AAP obtidos em substratos em que o eletropolimento não foi realizado têm suas características eletroquímicas e morfológicas afetadas, não sendo possível, por exemplo, obter poros com boa ordenação. Além disso, para a obtenção das interferências de *Fabry-Pérot* a realização desse procedimento é necessária.

5.1.2. Influência no número de etapas de anodização

Para verificar a possibilidade de se obter as interferências de *Fabry-Pérot* em filmes de AAP com poros menos ordenados, foram comparadas amostras de AAP feitas em uma e duas etapas de anodização. Ao se realizar apenas uma etapa de anodização, os resultados de morfologia dos poros são menos ordenados em comparação às amostras de AAP preparada com duas etapas de anodização. Para isto, as anodizações da AAP foram realizadas, em triplicata, fixando-se eletrólito (ácido oxálico 0,3 mol/L), temperatura (20°C), no modo galvanostático (5mA/cm²) e carga final aplicada (9,10 C/cm²) em duas condições diferentes, uma e duas etapas. Para as amostras feitas em duas etapas, realizou-se a remoção do óxido poroso, com solução de H₃PO₄(0,4 mol/L): CrO₃(0,2mol/L) durante 60 minutos à 60°C, entre a primeira e a segunda etapa de anodização. Os diferentes filmes de AAP foram submetidos à caracterização eletroquímica, morfológica e óptica.

5.1.2.1. Caracterização eletroquímica

As Figura 58 (A) e (B) mostram as curvas de anodização obtidas para filmes de AAP obtidos em uma e duas etapas, respectivamente. Percebe-se que a principal diferença está no potencial máximo, que foi cerca de 3 V menor para a segunda etapa de anodização da AAP. O início do potencial estacionário também foi ligeiramente maior para essa condição, tendo seu início em 0,3 C.cm⁻², o que pode estar relacionado à inércia do início do processo de formação dos poros. Além disso, na segunda etapa de anodização já existe uma superfície previamente marcada com estruturas côncavas que aumentam a área superficial total e ocasiona uma diminuição na densidade de corrente que atravessa o sistema responsável pela formação dos poros ^[2,82,251,252].

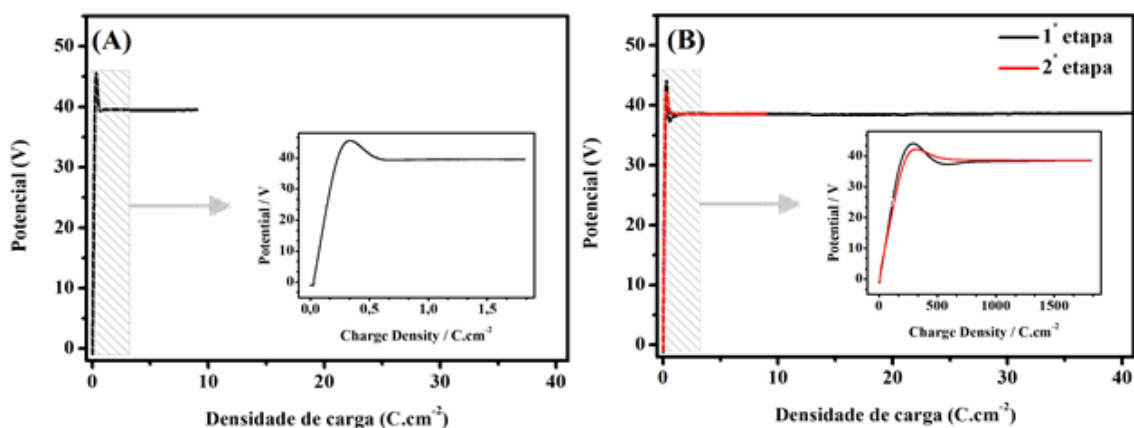


Figura 58: Curva de anodização para filme de AAP anodizado em (A) uma e (B) Duas etapas.

5.1.2.2. Caracterização morfológica

Foi realizada a micrografia dos filmes de AAP obtidos em uma e duas etapas, como mostra a Figura 59, onde se percebe distinção nas estruturas porosas. Na análise da morfologia e comparação dessas amostras utilizaram-se ferramentas de processamento de imagem e determinação de diâmetro do poro, distância entre poros, porosidade e circularidade, a metodologia utilizada para essas determinações está descrita na seção de materiais e métodos.

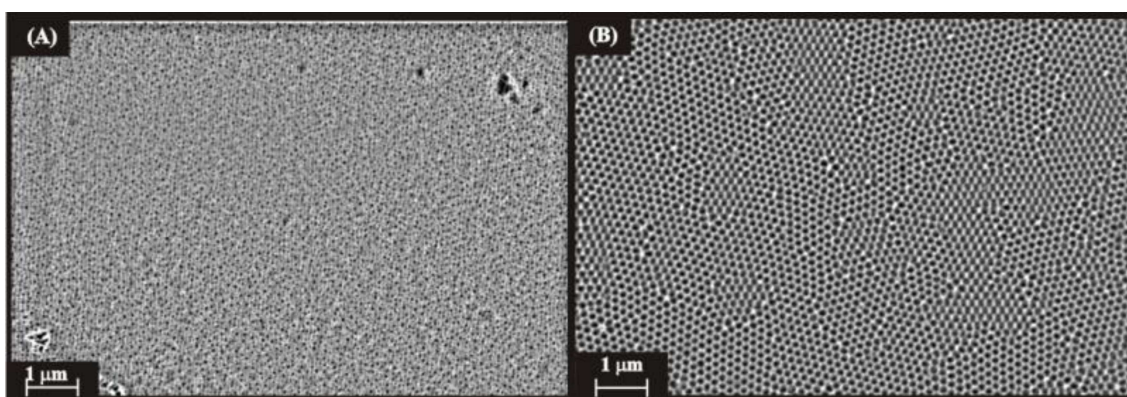


Figura 59: Vista topológica de filmes NAA para as amostras anodizadas em (A) uma e (B) duas etapas.

A Figura 60 (A) mostra a distribuição dos valores de diâmetro de poro para os filmes de AAP anodizados com uma ou duas etapas. É possível notar que a distribuição foi mais homogênea quando o procedimento de anodização em duas etapas foi empregado. Valores de diâmetro de poros também foram maiores. Para estimativa a

circularidade foi utilizada a Eq. 14 e os valores estão na faixa de $c = 0$ (para poros alongados) e $c = 1$ (para poros circulares)^[249].

$$c = 4\pi \frac{\text{Área poro}}{(\text{Perímetro poro})^2} \quad \text{Eq. 14}$$

Com relação à circularidade (Figura 60 (B)), os valores foram mais próximos de 1 quando as duas etapas foram realizadas. Além disso, o filme de AAP obtido por uma etapa de anodização apresentou uma circularidade menor e com uma distribuição mais dispersa de valores. Isso era esperado tendo em vista que a realização das duas etapas tem o intuito de possibilitar a obtenção de poros com melhor ordenamento ^[253].

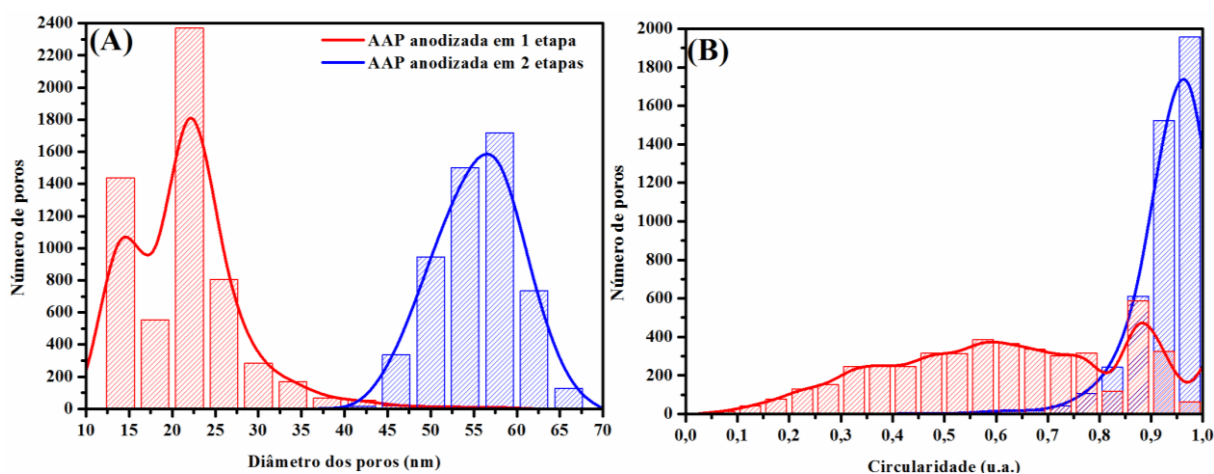


Figura 60: Relação da distribuição (A) do diâmetro do poro e (B) da circularidade.

A Tabela 2 mostra um comparativo dos valores de diâmetro, porosidade, diâmetro de poros e circularidade médios estimados em que é possível notar que os valores foram bem diferentes para todos os parâmetros analisados quando a AAP é anodizada em 1 ou 2 etapas.

Tabela 2: Valores estimados a partir das micrografias da Figura 59.

Parâmetros	1ª Etapa	2ª Etapa
Diâmetro de poro (nm)	21,91 ± 0,11	55,36 ± 0,06
Distância entre poros (nm)	143,20 ± 5,10	101,80 ± 2,00
Porosidade (%)	2,12 ± 0,16	26,82 ± 1,01
Circularidade (u.a.)	0,73 ± 0,32	0,94 ± 0,06

A Figura 61 mostra as imagens de FFT obtidas a partir da vista superior das micrografias da Figura 59. Observa-se que os *spots* foram bem definidos somente quando as duas etapas de anodização foram realizadas, enquanto para a amostra obtida em uma etapa os *spots* estão difusos.

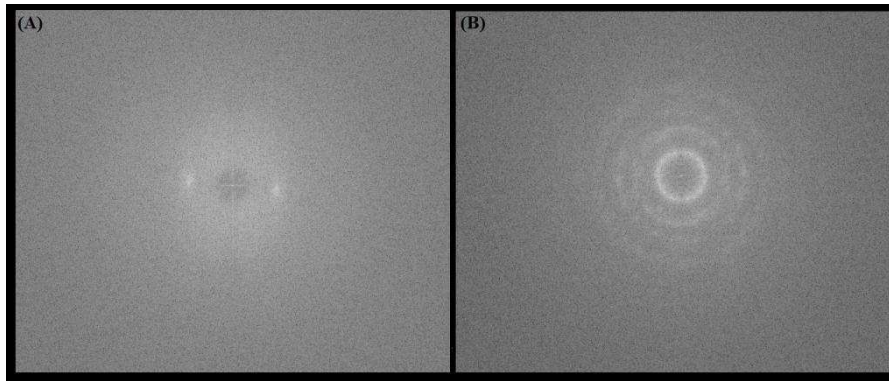


Figura 61: Imagens de FFT obtidas a partir da vista superior das amostras em (A) uma e (B) duas etapas.

Para comprovar a diferença na regularidade das amostras, foram obtidos os perfis radiais a partir das imagens (A) e (B) da Figura 61. A Figura 62 (A) ilustra o perfil radial para a AAPs anodizadas em uma etapa, é possível notar que pico máximo não é bem definido, ao contrário do que é observado na Figura 62 (B), que mostra a AAPs anodizadas em duas etapas. Quanto à regularidade destes filmes de AAP, os valores estimados de R , a partir da Equação 11, foram discrepantes para as condições citadas ($R_{AAP1etapa} = 0,06$ e $R_{AAP2etapas} = 0,30$) apresentando valores maiores quando as duas etapas foram realizadas, resultado já esperado.

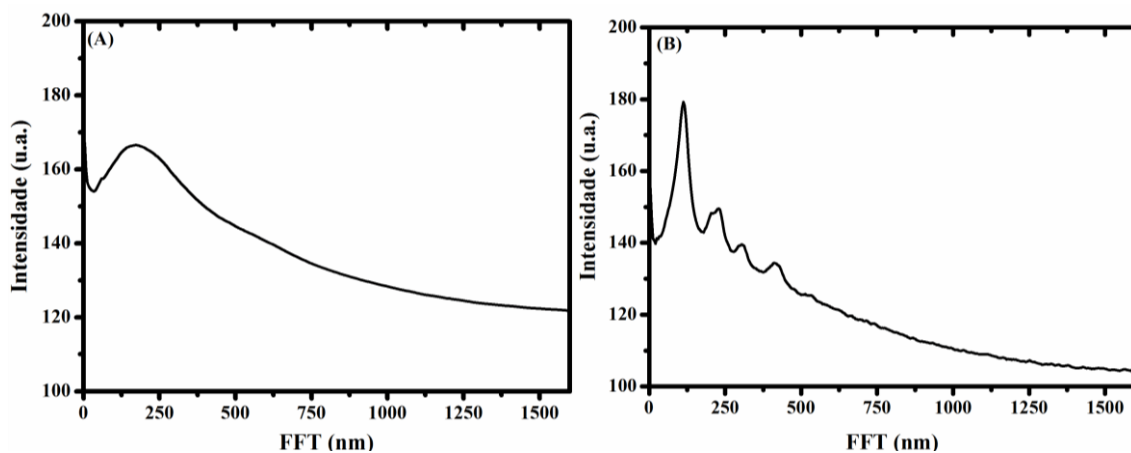


Figura 62: Perfil radial para filmes da AAP anodizados em (A) uma e (B) duas etapas.

A Figura 63 mostra a micrografia da vista lateral obtida para os filmes de AAP citados. A espessura do óxido poroso foi $2,7\pm 0,1\ \mu\text{m}$, quando a anodização foi realizada em duas etapas, a enquanto quando feito em uma etapa este valor foi $1,8\pm 0,1\ \mu\text{m}$. A diferença na espessura, apesar da mesma carga final ser aplicada, ocorre porque praticamente toda a carga é utilizada para crescimento do óxido poroso no caso de duas etapas de anodização, enquanto que na obtenção do filme de AAP em apenas uma etapa, parte da carga aplicada foi consumida devido à cinética de formação dos poros sem a concavidade superficial do alumínio ser diferente, o que torna o processo menos eficiente.

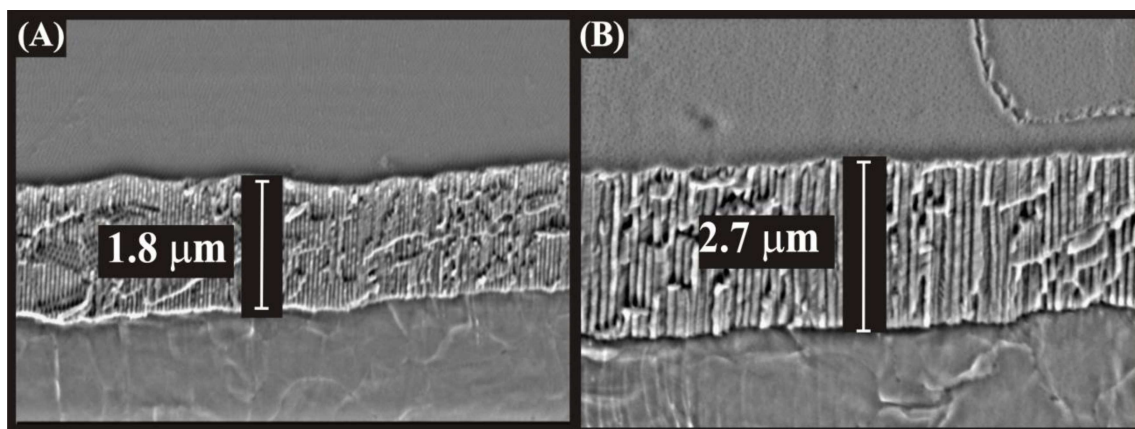


Figura 63: Micrografia lateral das amostras anodizadas em (A) uma e (B) duas etapas.

5.1.2.3. Caracterização óptica

5.1.2.3.1. Análises de luminescência

A Figura 64 (A) mostra o espectro de luminescência para as amostras anodizadas em uma e duas etapas. Percebe-se que a principal diferença foi com relação à intensidade das franjas, resultado que fica mais nítido quando os espectros são corrigidos pela mesma linha de base, Figura 64 (B). Então, a partir dos espectros foi possível obter os valores de centroide, área, largura a meia altura para cada uma das condições, como descrito na seção de materiais e métodos

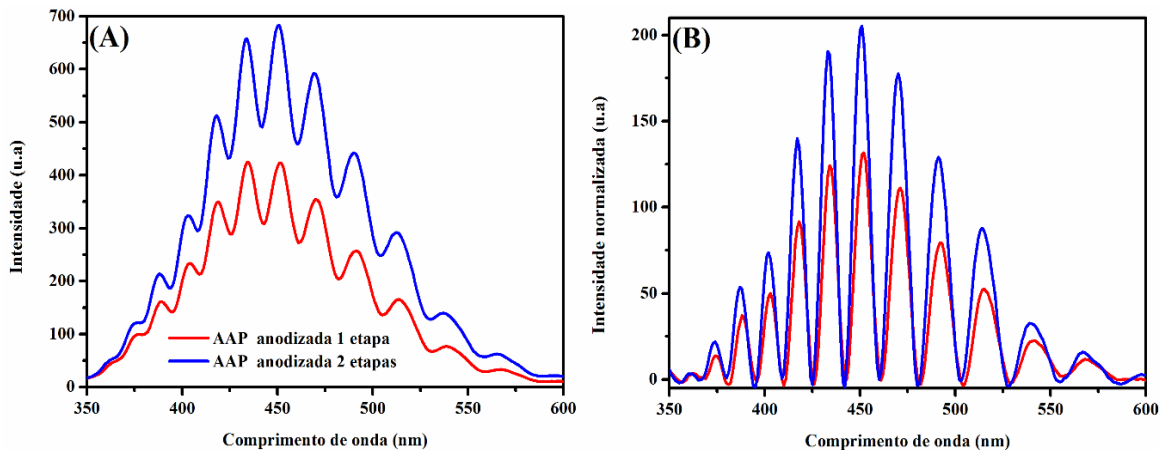


Figura 64: Espectro de luminescência para amostras anodizadas em diferentes etapas (A) com e (B) sem linha de base.

Percebe-se pela relação entre centroide e número de interferência (Figura 65 (A)) que a posição das franjas independe do número de etapas. Todavia, a área destas franjas (Figura 65 (B)) é maior quando as duas etapas de anodização são realizadas. Isto, possivelmente, pode estar relacionado tanto com a diferença na espessura do óxido poroso como na ordenação dos poros, que podem proporcionar uma porosidade homogênea ao longo da estrutura.

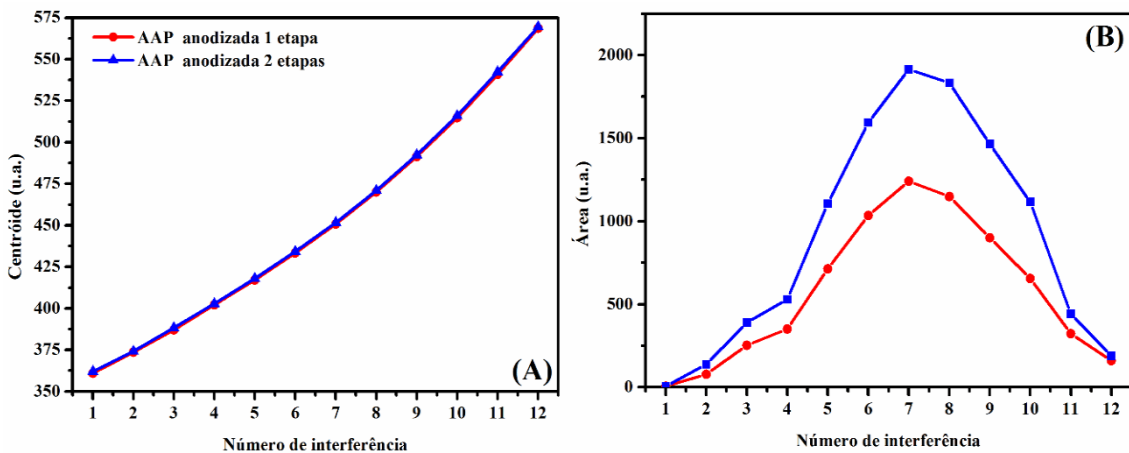


Figura 65: Relação entre (A) centroide e (B) área com o número de interferências para as análises de luminescência.

Já a Figura 66 (A) ilustra a largura à meia altura das franjas pelo número de interferências. Percebe-se que não há influência no número de etapas para este parâmetro, enquanto com relação a Figura 66(B), percebe-se que quando obtida em duas etapas foi possível obter franjas com intensidades médias maiores.

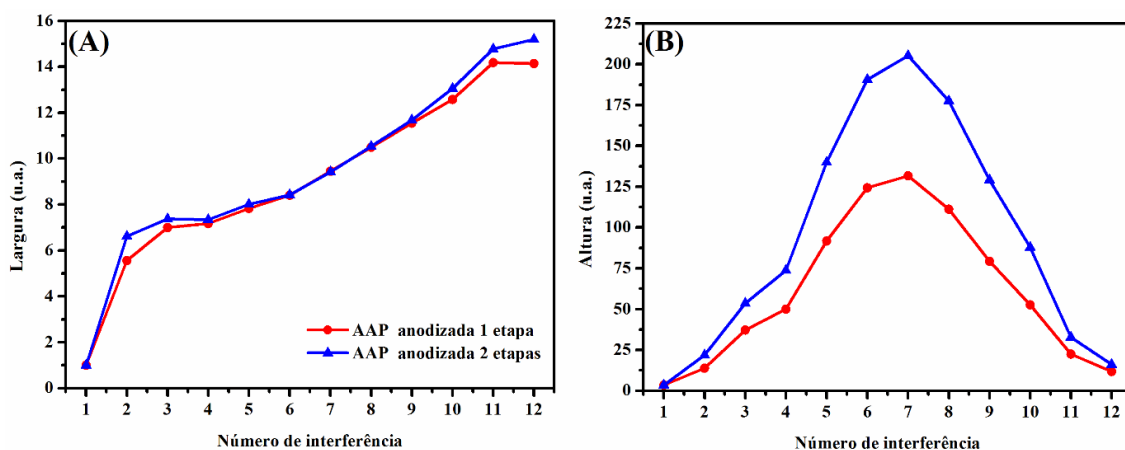


Figura 66: Relação entre (A) largura e (B) altura com o número de interferências para as análises de luminescência.

É possível notar que apesar da intensidade no espectro de emissão, bem como área e largura das franjas serem maiores para a amostra feita em duas etapas, também foi possível obter espectro com interferências quando apenas uma etapa foi realizada. Isto demonstra que é possível obter franjas independentemente da estrutura do filme de AAP, mostrando que o fenômeno de interferência não é restrito a filmes de AAP bem ordenados.

5.1.2.3.2. Análises de reflectância

A Figura 67 (A) mostra os espectros de reflectância obtidos para os filmes de AAP anodizados em uma e duas etapas. Percebe-se diferença entre a intensidade do espectro e na posição dos máximos. Estas diferenças ficam mais nítidas quando a linha de base é removida, Figura 67(B), em que é possível notar que até, aproximadamente, 450nm a posição e intensidade das franjas são coincidentes, independentemente, do número de etapas realizadas. Já para comprimentos de onda maiores que 450 nm, é possível perceber que a amplitude das franjas é maior quando duas etapas de anodização são realizadas.

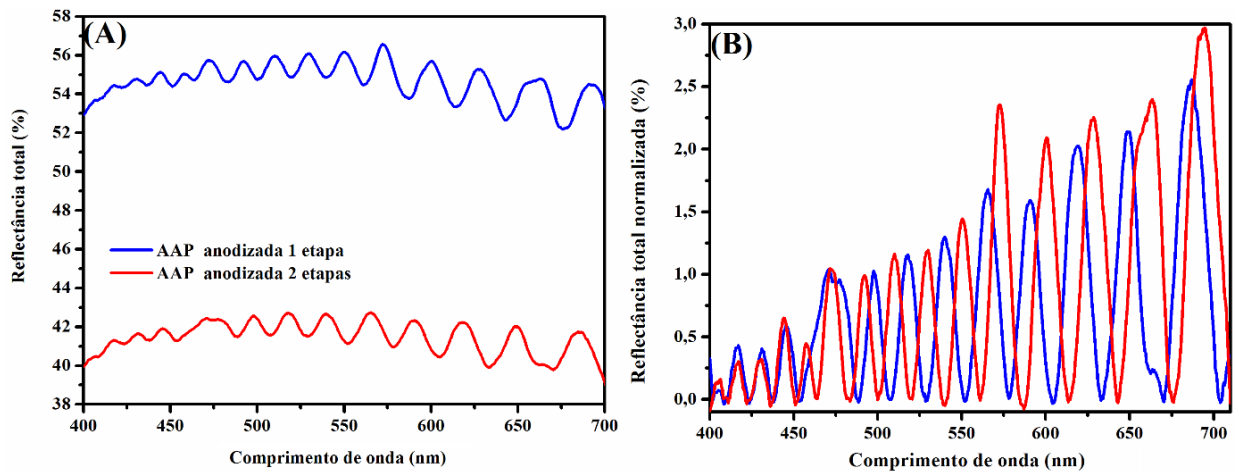


Figura 67: Espectro de reflectância para amostras anodizadas em diferentes etapas (A) com e (B) sem linha de base.

Os valores de centroide, área, largura de meia altura e altura das franjas foram obtidos a partir da Figura 67 (anexo 3). A Figura 68 (A) mostra a relação entre centroide e número da franja, onde é possível observar que os valores de máximo se apresentaram em maiores comprimentos de onda para o filme de AAP obtidos em duas etapas, com exceção para os comprimentos de ondas menores, até 450 nm, em que independentemente do número de etapas os valores de centroides foram coincidentes. Já a relação entre área e número de franja, Figura 68 (B), os valores foram próximos para as duas diferentes condições de síntese.

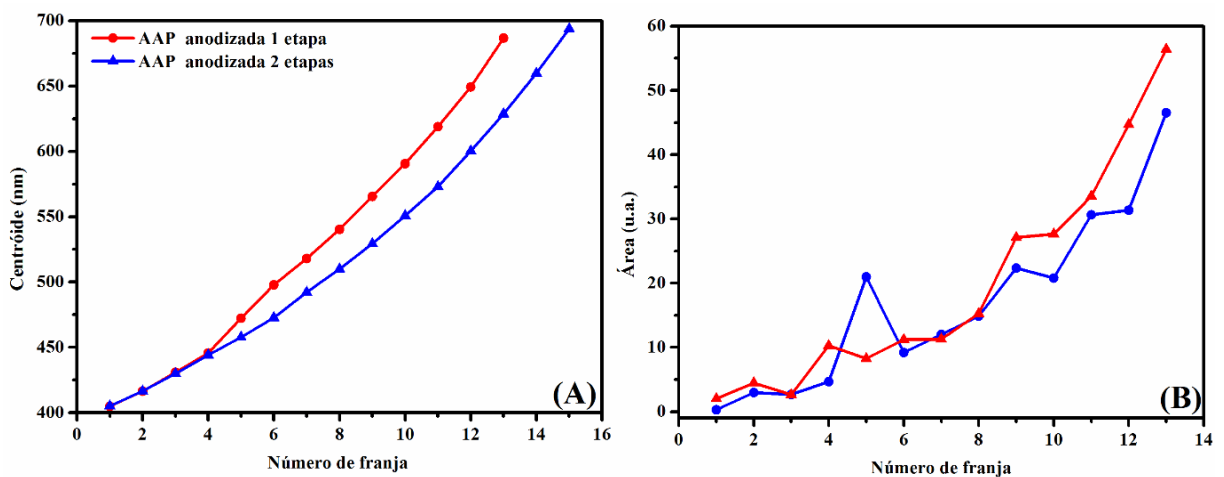


Figura 68: Relação entre (A) centroide e (B) área como o número de interferências para as análises de reflectância

A Figura 69 (A) mostra a relação entre altura e número da franja. É possível notar que as interferências apresentaram comportamento semelhante, exibindo altura

ligeiramente maior quando foram feitas duas etapas de anodização. A mesma tendência foi observada quando se relacionou a largura das franjas (Figura 69 (B)).

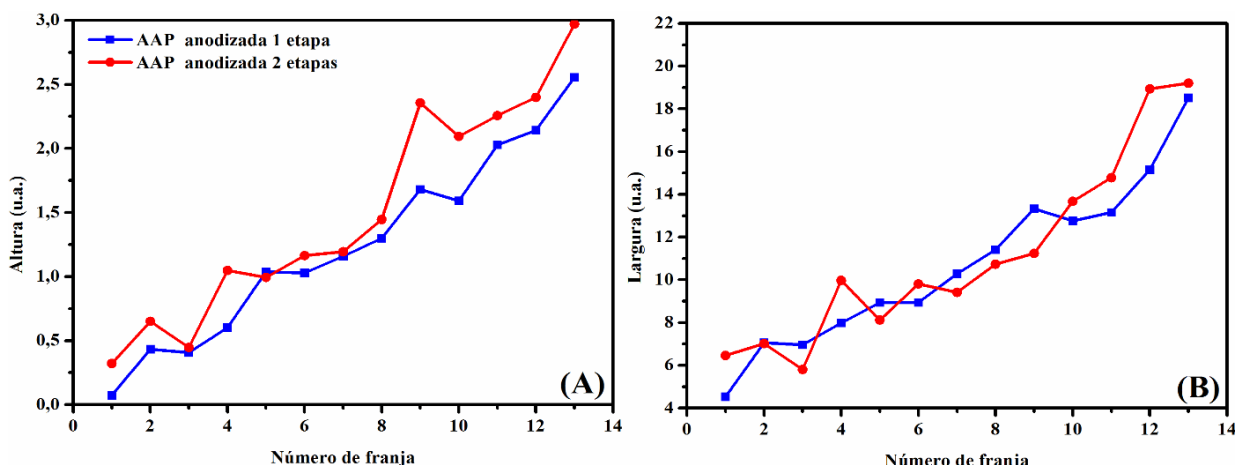


Figura 69: Relação entre (A) altura e (B) largura com o número de interferências para as análises de reflectância.

É possível notar que apesar da intensidade no espectro de emissão, bem como área e largura das franjas serem maiores para a amostra feita em duas etapas, também foi possível obter espectro com interferências quando apenas uma etapa foi realizada. Isto demonstra que é possível obter franjas independentemente da estrutura do filme de AAP, mostrando que o fenômeno de interferência não é restrito a filmes de AAP bem ordenados.

5.1.3. Influência no modo de anodização

Nesse tópico serão descritos o efeito de dois modos distintos de anodização: galvanostático e potenciostático. Como a modo de anodização mais utilizado na literatura é o potenciostático, fabricou-se amostras com mesma carga aplicada em ambos os modos ($40,1 \text{ C/cm}^2$ para a primeira etapa e $9,1 \text{ C/cm}^2$ para a segunda etapa), eletrólito (ácido oxálico $0,3 \text{ mol/L}$) e temperatura (20°C) aplicando-se 40 V para o modo potenciostático e 5 mA.cm^2 para o modo galvanostático. Entre a primeira e segunda etapa foi realizada a remoção do óxido poroso utilizando $\text{H}_3\text{PO}_4(0,4 \text{ mol/L})$: $\text{CrO}_3(0,2\text{mol/L})$ durante 60 minutos à 60°C . Os experimentos foram feitos em triplicata e as respostas foram analisadas em função das características eletroquímicas, morfológicas e ópticas.

5.1.3.1. Caracterização eletroquímica

A Figura 70 mostra as curvas de anodização obtidas para diferentes modos de anodização, em que é possível perceber que as duas curvas foram similares às descritas na literatura, pois estão bem definidos tanto o potencial máximo e estacionário, para o modo galvanostático (Figura 70(A)), como a densidade de corrente mínima e estacionária (Figura 70(B)), para o modo potencioestático.

A vantagem das anodizações feitas no modo galvanostático está relacionada ao fato do sistema não estar limitado em função na energia, ao contrário do que ocorre no modo potencioestático, em que o crescimento fica limitado em função do potencial aplicado. Assim, no modo potencioestático, pode ocorrer processos de ruptura e/ou queima do óxido poroso durante a anodização o que pode impossibilitar o crescimento do filme de AAP [82].

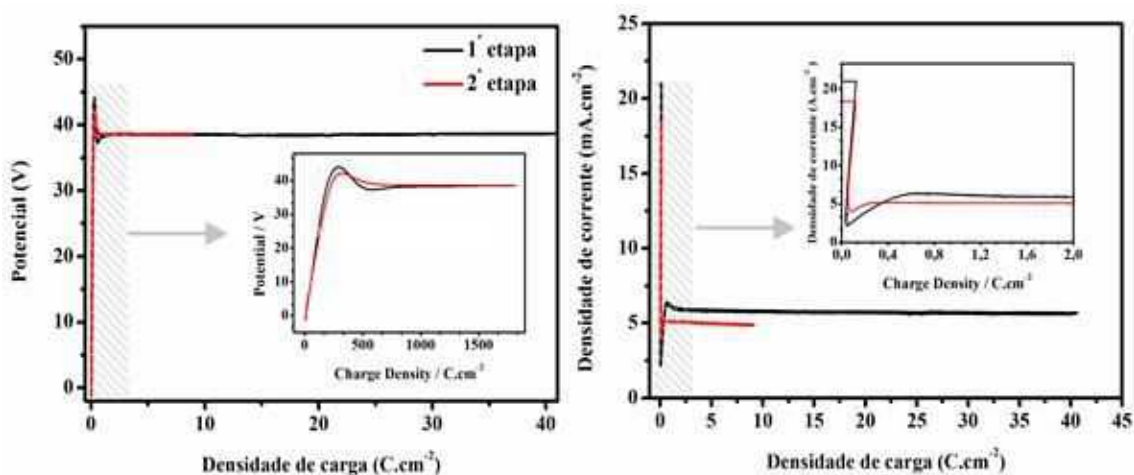


Figura 70: Curva de anodização para filme de AAP anodizado em modo (A) galvanostático e (B) potencioestático.

5.1.3.2. Caracterização morfológica

A Figura 71 ilustra as micrografias para os filmes de AAP obtidos nos dois diferentes modos de anodização. Percebe-se que as amostras são homogêneas e tem bastante similaridade, resultados estes de acordo com o que foi observado por Moreno-Montero *et al.* onde verificaram uma relação semelhante quando comparando filmes de AAP obtidos em substrato de liga de alumínio 1050, em mesmas condições variando somente os dois diferentes modos de anodização.

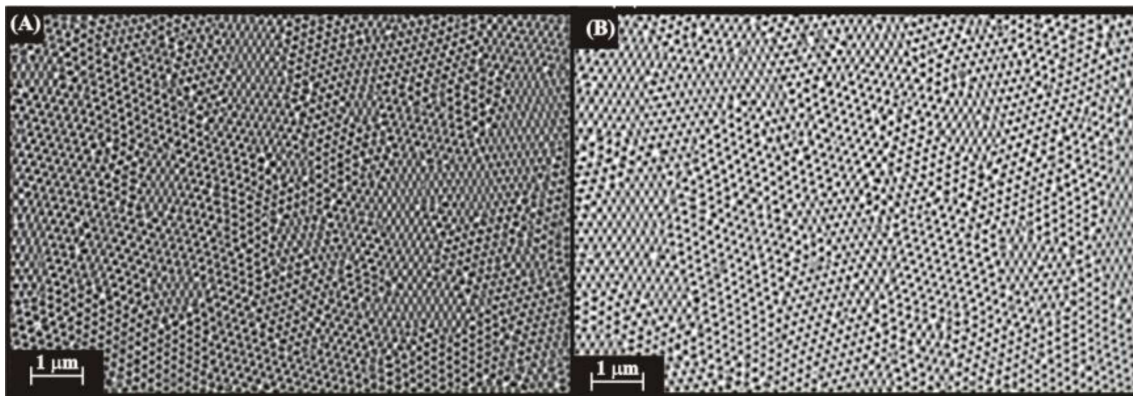


Figura 71: Vista superior de filmes AAP anodizados em modo (A) galvanostático e (B) potenciostático

A partir das micrografias foi possível extrair os valores de diâmetro de poro, distância entre poros e circularidade das amostras. A Figura 72 (A) ilustra a distribuição dos valores de diâmetro de poro, que foi homogênea para ambos os modos de anodização. Já a Figura 72 (B) mostra a circularidade para estas amostras. Percebe-se que os filmes de AAP obtidos pelo modo galvanostático resultaram em valores de circularidade próximos de 1 e distribuição mais estreita do que obtido para as amostras anodizadas no modo potenciostático. Isto já fornece um indício que no modo galvanostático os poros são mais ordenados visto que a circularidade é melhor em virtude da menor largura de distribuição dos poros.

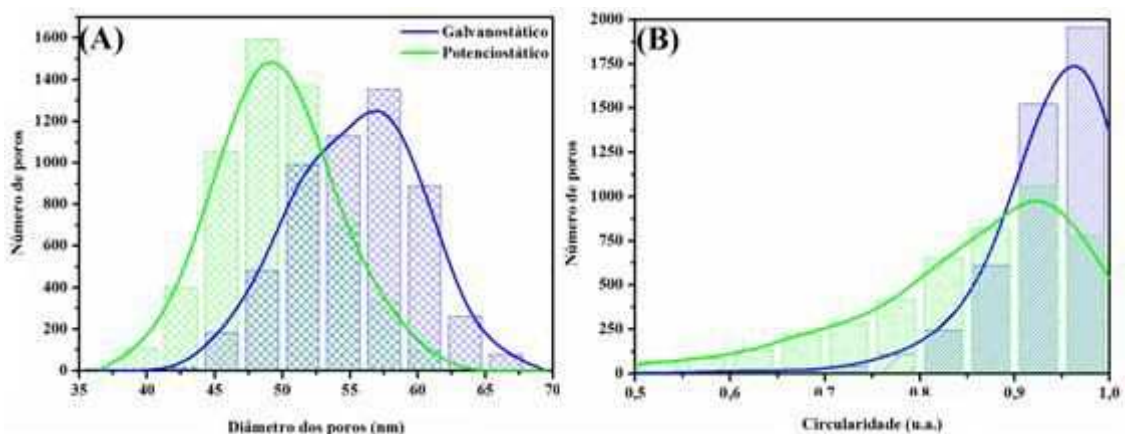


Figura 72: Relação da distribuição (A) do diâmetro e (B) da circularidade dos poros.

Pela micrografia das amostras (Figura 71) estas aparentam grande similaridade, todavia, a partir dos valores de média do diâmetro de poro e de circularidade e estimativa da distância entre poros e porosidade (Tabela 3) é possível verificar diferença entre as amostras. Percebe-se que os valores de porosidade, diâmetro de poro e

circularidade foram maiores para a AAP anodizada no modo galvanostático, enquanto no modo potencioestático os valores de distância entre poros foram maiores foram próximos para todos os parâmetros analisados, podendo-se inferir que os filmes foram morfológicamente similares.

Tabela 3: Valores estimados a partir das micrografias da Figura 71.

Parâmetros	Modo galvanostático	Modo potencioestático
Diâmetro de poro (nm)	$50,36 \pm 0,06$	$46,91 \pm 0,07$
Distância entre poros (nm)	$87,80 \pm 2,00$	$90,25 \pm 1,95$
Porosidade (%)	$29,83 \pm 0,49$	$24,49 \pm 1,06$
Circularidade (u.a.)	$0,94 \pm 0,02$	$0,88 \pm 0,03$

A Figura 73 mostra as imagens de FFT obtidas a partir das micrografias topológicas das amostras feitas em modo potencioestático e galvanostático. É possível observar que os elos e anéis foram bem definidos e tiveram grande similaridade, entretanto para a Figura 73 (A) o número de anéis concêntricos bem definidos foi maior do que para a Figura 73 (B).

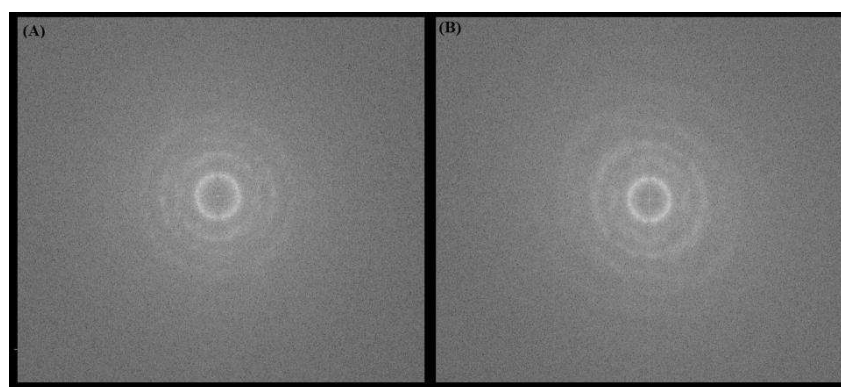


Figura 73: Imagens da FFT das amostras da Figura 71.

A Figura 74 (A) e (B) ilustra os perfis radiais para as amostras anodizadas em modo galvanostático e potencioestático, respectivamente. Percebe-se semelhança entre os gráficos, principalmente em relação à posição dos picos, pois a intensidade é mais regular para a Figura 74 (A). O valor de regularidade foram os mesmos para as duas condições de anodização ($R=0,80$), de acordo com a Equação 11.

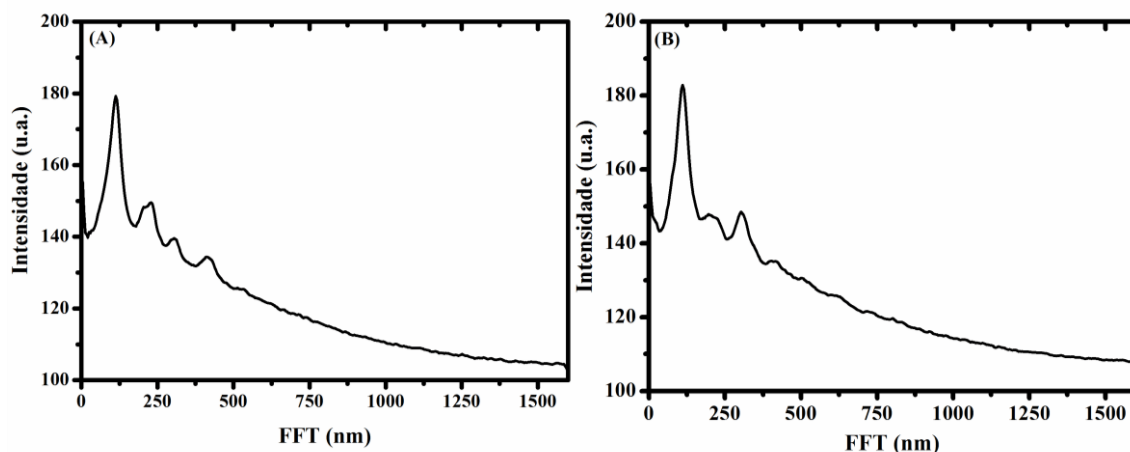


Figura 74: Perfil radial das amostras anodizadas em modo (A) galvanostático e (B) potencioestático

A discrepância foi maior com relação a espessura do óxido poroso, que foi de $2,67 \pm 0,07 \mu\text{m}$ (modo galvanostático) para $3,36 \pm 0,09 \mu\text{m}$ (modo potencioestático). Embora a densidade de carga tenha sido normalizada para $9,1 \text{ C.cm}^{-2}$ a energia e a cinética associada para a formação dos filmes porosos são diferentes para cada regime.

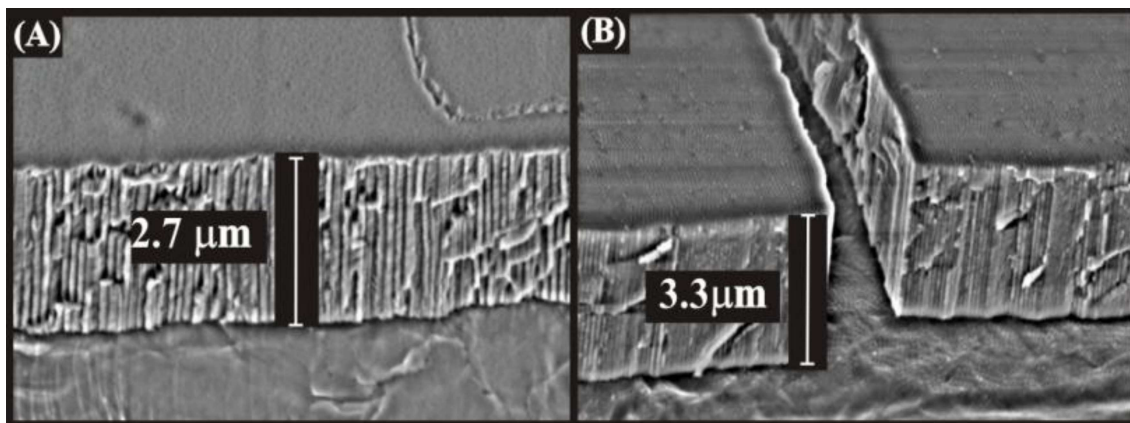


Figura 75: Micrografia lateral das amostras anodizadas em modo (A) galvanostático e (B) potencioestático.

Como no modo galvanostático a densidade de corrente é constante, o sistema não está limitado pela energia, e por isto o processo é controlado pelo mecanismo cinético. Enquanto no regime potencioestático, a energia do sistema é limitada em função do potencial aplicado ^[1]. Dessa forma, pode-se esperar que diferentes espessuras para as amostras preparadas em diferentes regimes mesmo com uma densidade de carga normalizada.

5.1.3.3. Caracterização óptica

5.1.3.3.1. Análises de luminescência

A Figura 76 (A) mostra os espectros de luminescência para os filmes de AAP anodizados no modo galvanostático e potencioestático, em que é possível notar que as interferências obtidas apresentaram maior intensidade para a amostra de AAP obtida pelo modo galvanostático. Isto fica evidente após a remoção da linha de base destes espectros, Figura 76 (B), no qual é possível notar também diferença na posição das franjas. Para análise mais detalhada destes espectros, nos próximos parágrafos, será mostrada a relação entre centroide, largura, altura e área de cada interferência em função do número de franja.

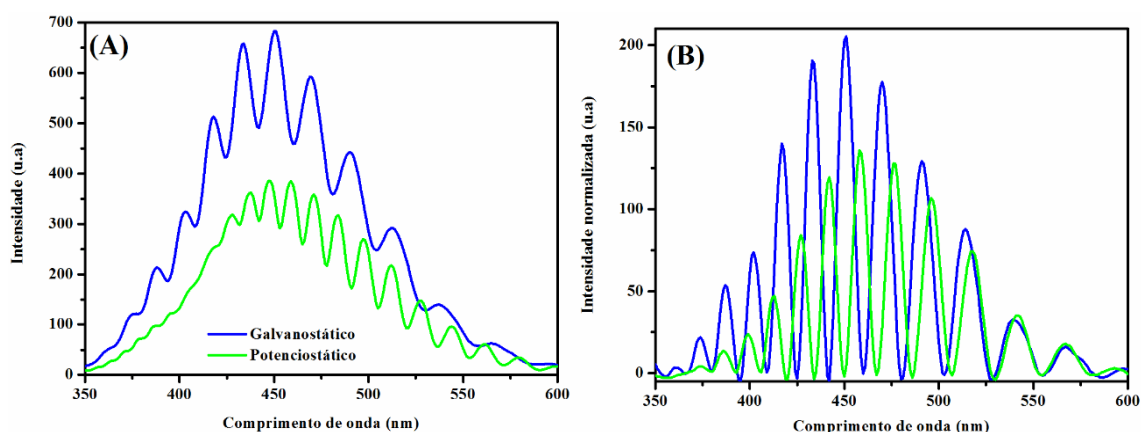


Figura 76: Espectro de luminescência para amostras anodizadas em diferentes modos de anodização (A) com e (B) sem linha de base.

Utilizando a metodologia do Anexo 3 foi possível extrair valores de centroide, número de franja, altura, área e largura da interferência. É possível verificar na Figura 77 (A) a relação entre centroide e número de franja, que praticamente não variou entre os filmes de AAP obtidos pelos diferentes modos de anodização, já com relação à área dos picos das interferências (Figura 77 (B)) nota-se que os valores foram maiores para a AAP obtida galvanostaticamente. Possivelmente isto está relacionado à mudança na espessura e nos valores médios de diâmetro e distância entre poros (Tabela 3).

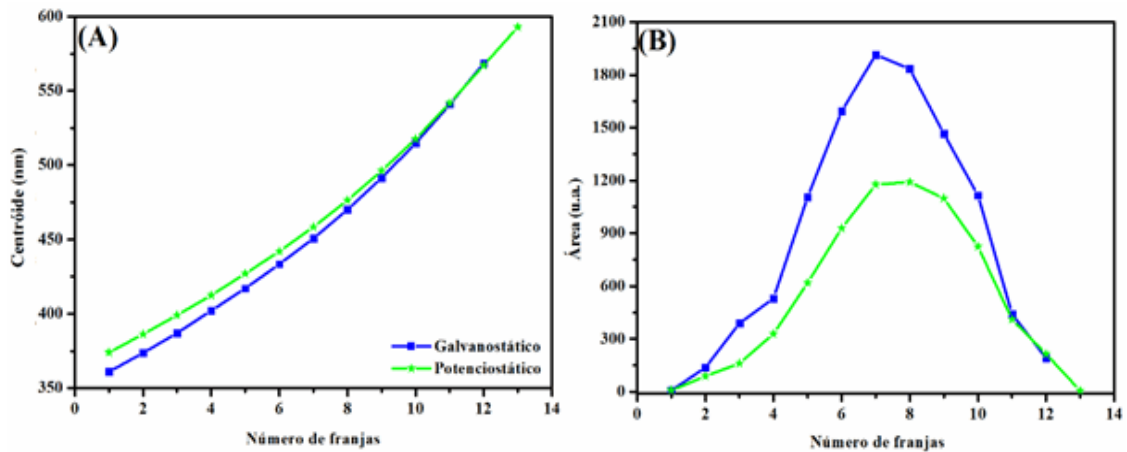


Figura 77: Relação entre (A) centróide e (B) área com o número de interferências para as análises de luminescência.

Já a Figura 78 (A) ilustra a relação entre a largura da interferência para os espectros de luminescência dos filmes de AAP obtidos pelo modo galvanostático e potenciostático. Percebe-se que as franjas em comprimentos de onda menores têm mesma largura, todavia a diferença aumenta com o aumento do comprimento de onda, demonstrando que as interferências têm largura maior para as amostras feitas em modo galvanostático. A relação entre a altura das franjas está presente na Figura 78 (B), o qual é possível verificar que as interferências obtidas para os espectros da AAP feitas em modo galvanostático têm valores maiores.

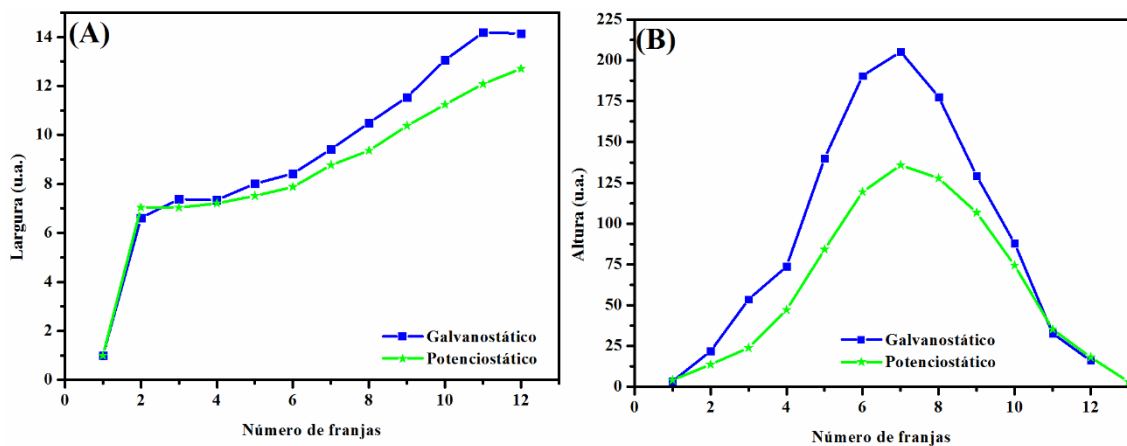


Figura 78: Relação entre (A) largura e (B) altura com o número de interferências para as análises de luminescência.

5.1.3.3.2. Análises de reflectância

A Figura 79 (A) mostra os espectros de reflectância para os filmes de AAP obtidos por diferentes modos de anodização. Percebe-se a diferença de intensidade das

interferências, mais evidente na Figura 79 (B), onde o espectro foi corrigido após a retirada da linha de base.

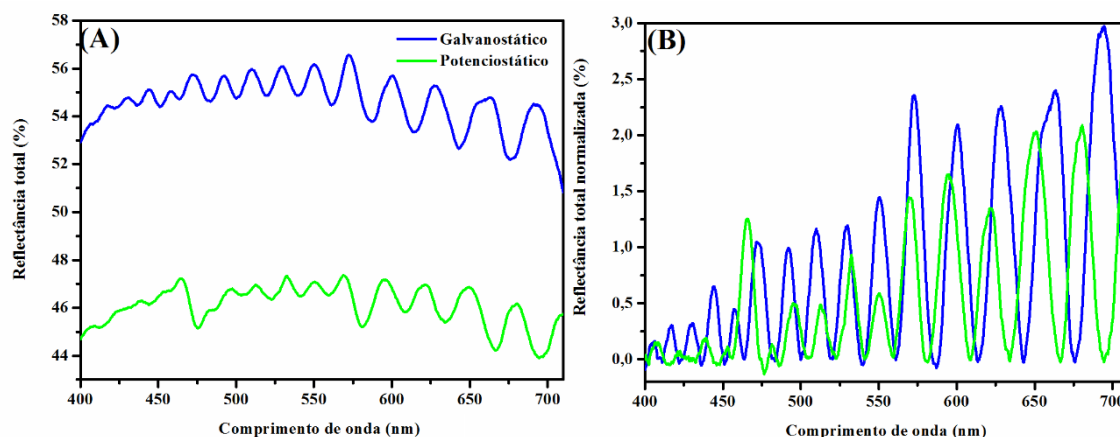


Figura 79: Espectro de luminescência para amostras anodizadas em diferentes modos de anodização (A) com e (B) sem linha de base.

A relação entre centroide e número de franjas está presente na Figura 80 (A), que foi obtida a partir da metodologia do Anexo 3, em que é possível verificar que as diferenças entre os valores de centroide só ocorreram quando o comprimento de onda foi acima de 475 nm em que as interferências para os filmes de AAP obtidos pelo modo galvanostático apresentaram valores de centroide ligeiramente maior. Já a Figura 80 (B) mostra a relação entre área e número de franja.

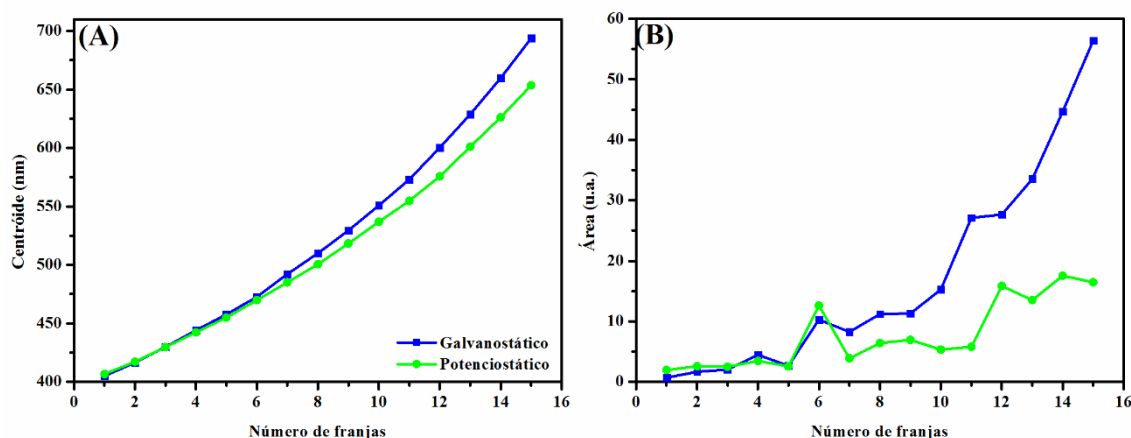


Figura 80: Relação entre (A) centroide e (B) área como o número de interferências para as análises de reflectância total.

A Figura 81 (A) mostra a relação entre largura da franja com o número de interferências. É possível notar que a largura variou pouco entre as amostras. Já a altura (Figura 81 (B)) foi maior para o filme de AAP obtido pelo método galvanostático. Estas

características podem estar relacionadas ao número de reflexões dos feixes na cavidade óptica e possivelmente a espessura do óxido poroso para os filmes de AAP obtidos pelo modo galvanostático, que favoreceu um número maior de reflexões.

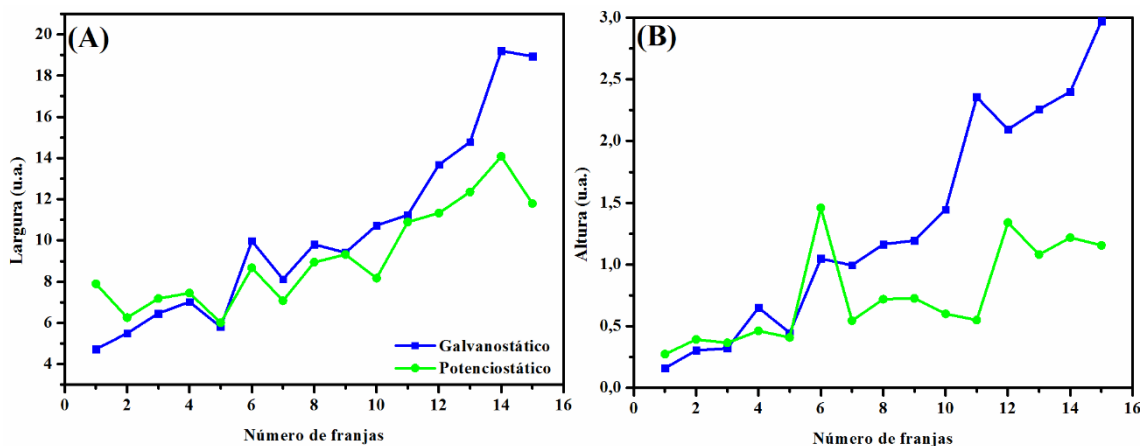


Figura 81: Relação entre (A) largura e (B) altura com o número de interferências para as análises de reflectância total.

Assim, apesar do modo galvanostático não ser preferencialmente utilizado na obtenção de filmes de AAP, percebe-se que apesar de aparentarem ter morfologia semelhantes, os valores de diâmetro de poro, distância entre poros, circularidade de regularidade foram diferentes e a amostra anodizada no modo galvanostático apresenta poros mais bem ordenados. Já com relação às propriedades ópticas, foi possível obter interferências com áreas e alturas maiores quando a AAP foi obtida pelo modo galvanostático, o que pode ser interessante para aplicações ópticas, como sensores, por exemplo.

5.1.4. Influência da temperatura do eletrólito

Como na literatura não havia nenhuma investigação relacionando variação na temperatura do eletrólito com as interferências, escolheu-se verificar como a mudança deste parâmetro pode influenciar nas interferências [195]. Escolheram-se condições usuais de anodização, ou seja, modo potenciostático (aplicando-se 40 V), ácido oxálico 0,3 mol/L, em duas etapas, sendo a primeira com 120 minutos de duração e a segunda com 30 minutos. Além disso, entre as anodizações foi feita a remoção do óxido poros por 60 minutos em solução de $\text{H}_3\text{PO}_4(0,4 \text{ mol/L})$: $\text{CrO}_3(0,2\text{mol/L})$ durante 60 minutos à 60°C. As temperaturas do eletrólito utilizadas estão dispostas na Tabela 4.

Tabela 4: Parâmetros utilizados durante o processo de anodização *.

Amostra	Temperatura (°C)
Condição 1	5,00 ± 0,10
Condição 2	10,00 ± 0,10
Condição 3	15,00 ± 0,10
Condição 4	20,00 ± 0,10
Condição 5	25,00 ± 0,10

*Experimento realizado em triplicata

5.1.4.1. Caracterização eletroquímica

A Figura 82 mostra as curvas obtidas com a síntese feita nas condições citadas na Tabela 4. É possível verificar que a densidade de corrente atinge um valor estacionário com magnitude maior para os filmes de AAP anodizados com temperaturas mais elevadas. Além disso, é possível verificar que a densidade de corrente mínima também aumenta com a temperatura.

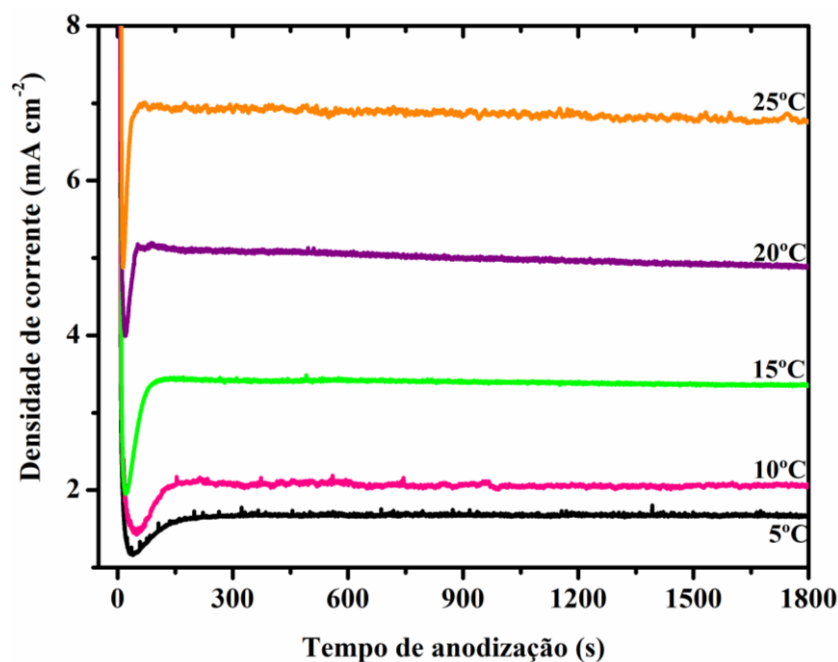


Figura 82: Curvas de anodização potencioestáticas. 40 V, 0,30mol/L de ácido oxálico e temperatura variada.

A partir das curvas de anodização, é possível extrair informações como densidade de corrente mínima, densidade de corrente estacionária e inclinação entre a densidade de corrente mínima e estacionária, como exemplifica a Figura 83. A densidade de corrente mínima (região I) dá indício do momento de início do crescimento dos poros, visto que, como as curvas apresentadas referem-se à segunda etapa de anodização e as concavidades que dão origem aos poros já estão presentes, e nesta etapa ocorre somente o crescimento dos poros. A inclinação (região II) tem o intuito de comparar a taxa com que o regime de formação dos poros tende a se estabilizar. E por fim a densidade de corrente estacionária (região III) está relacionada com a densidade de corrente com a qual o crescimento dos poros cresce de maneira mais uniforme [71,143,249,254]. A seguir, essas três diferentes regiões serão comparadas em relação à temperatura de eletrólito aplicada.

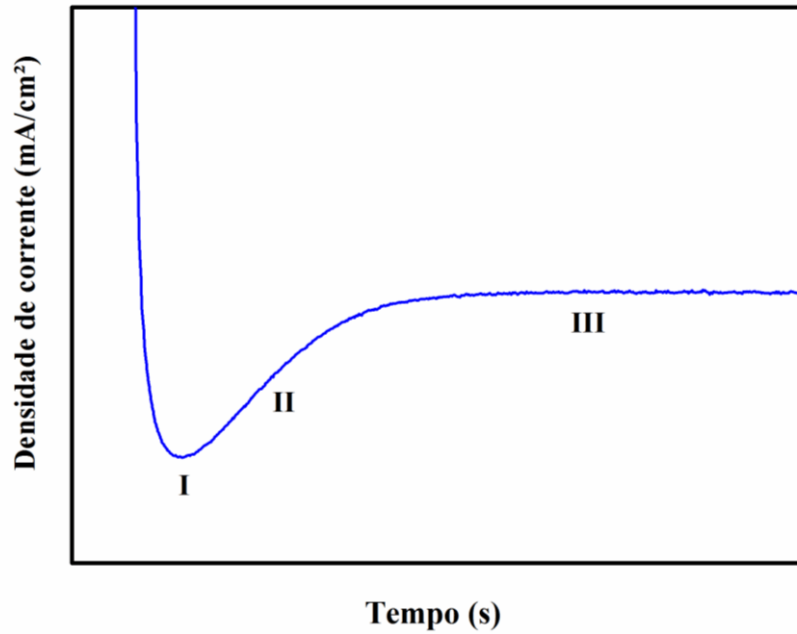


Figura 83: Exemplificação de determinados pontos em uma curva de anodização.

Os valores de densidade de corrente mínima aumentam com a temperatura do eletrólito como é possível notar na Figura 84. Visto que este parâmetro está relacionado com o início do crescimento dos poros a partir da concavidade já formada, Sulka *et al.* [143] relacionou que o aumento da densidade de corrente mínima com a temperatura ocorre em virtude do aumento da taxa de dissolução do metal e da ejeção dos íons Al^{+3} , que atravessam a camada de óxido barreira com maior velocidade para temperaturas maiores

Quanto à corrente estacionária, verificou-se pela Figura 84 que os valores de densidade de corrente aumentam com a temperatura. Este resultado pode ser descrito pelas equações teóricas de Cabrera-Matt [33,176,255] que estimam que o aumento de $12,8^{\circ}C$ resulta no dobro de densidade de corrente que passa no sistema, para sistemas constituídos por óxido compacto. Embora as equações representem um sistema diferente do representado pela AAP, os resultados obtidos neste experimento sugerem tratar-se de uma aproximação aceitável.

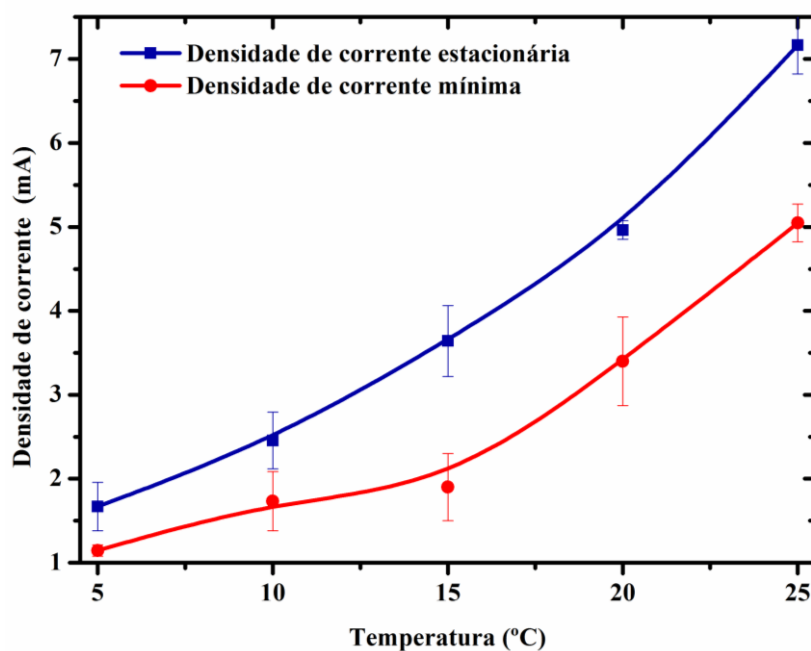


Figura 84: Relação densidade de corrente estacionária e densidade de corrente mínima com a temperatura.

Já o valor de inclinação da curva refere-se a taxa de formação da camada de óxido poroso. É possível observar pela Figura 85 que o valor desta taxa aumenta com a temperatura, e isto está relacionado com a taxa de crescimento dos poros, que aumenta com a temperatura. De acordo com Nielsch *et al.* [254] a taxa de crescimento dos poros é maior para temperaturas maiores em virtude da intensificação da dissociação de moléculas de água na interface do anodo, e conseqüentemente, maior concentração de íons O^{-2} , que podem estar presentes para acelerar o processo de formação da camada de óxido poroso. Todavia, segundo Nielsch *et al.* isto pode ocasionar maior agregação de impurezas na AAP, e/ou aumentar a espessura da camada hidratada do óxido, com a presença de espécies químicas do tipo $AlOOH$ na AAP [254].

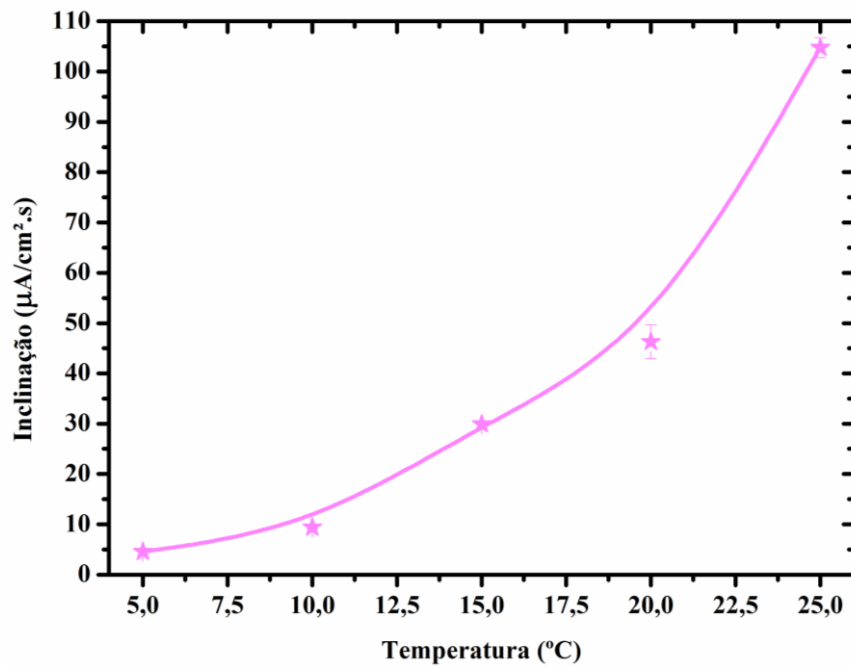


Figura 85: Relação entre inclinação entre a densidade de corrente mínima e estacionária com a temperatura.

A Figura 86 mostra a relação entre a densidade carga consumida durante a formação da AAP para cada temperatura de eletrólito estudada. É possível notar que densidade de carga aumenta com a temperatura do eletrólito. Segundo Sulka ^[175], este valor está relacionado com a espessura da camada porosa final da amostra, ou seja, quanto maior a densidade de carga consumida pelo sistema maior será a espessura da AAP ^[1,197].

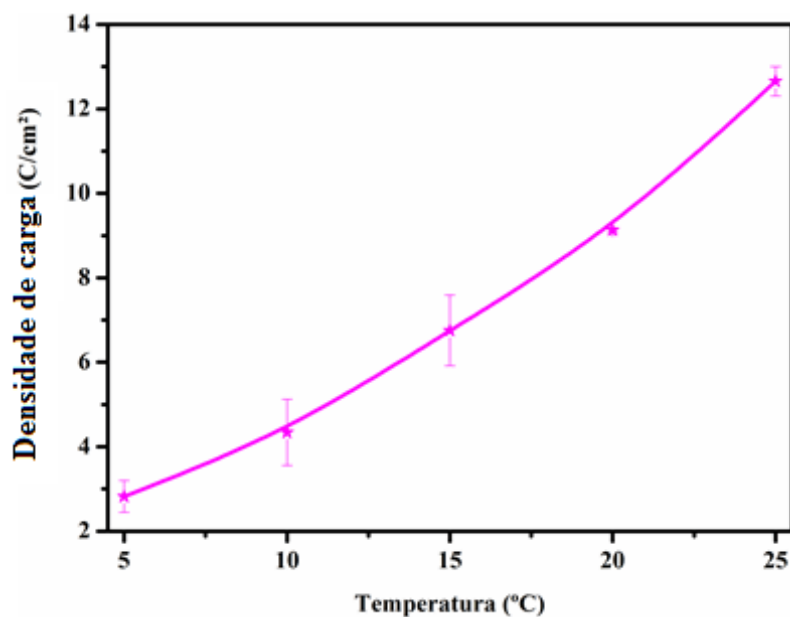


Figura 86: Relação entre densidade de carga e temperatura do eletrólito para fabricação da AAP.

5.1.4.2. Caracterização morfológica

A Figura 87 apresenta as micrografias para os filmes de AAP produzidos com diferentes temperaturas de eletrólito (Tabela 4). É possível notar diferenças na região de domínio dos poros e nas quantidades de defeitos, entretanto, não foi possível quantificar essas diferenças. De acordo com as análises realizadas de diâmetro de poro, distância entre poros, circularidade e densidade de poros foi possível verificar que as amostras foram semelhantes, apresentando boa distribuição.

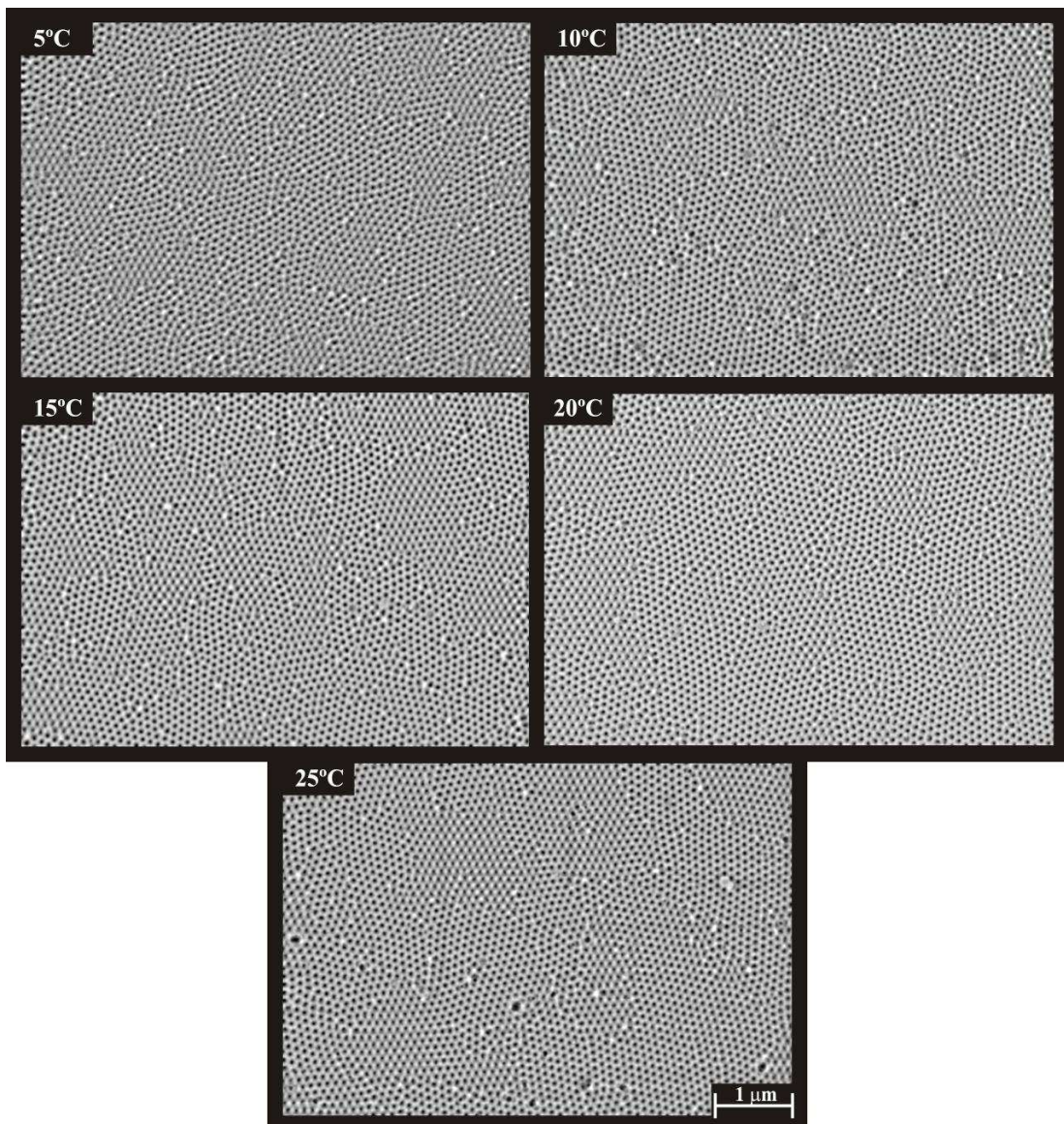


Figura 87: Micrografias de MEV comparativo das amostras anodizadas em diferentes temperaturas de eletrólitos.

A Figura 88 mostra a distribuição dos valores do diâmetro para as amostras anodizadas em diferentes temperaturas de eletrólito. Observa-se que os filmes de AAP obtidos nas condições de 1 a 4 tiveram uma distribuição de diâmetros semelhantes, enquanto para a condição 5 ($T = 25^{\circ}\text{C}$) a distribuição do diâmetro foi mais estreita o que indica que para este filme de AAP os valores de diâmetro foram mais homogêneos.

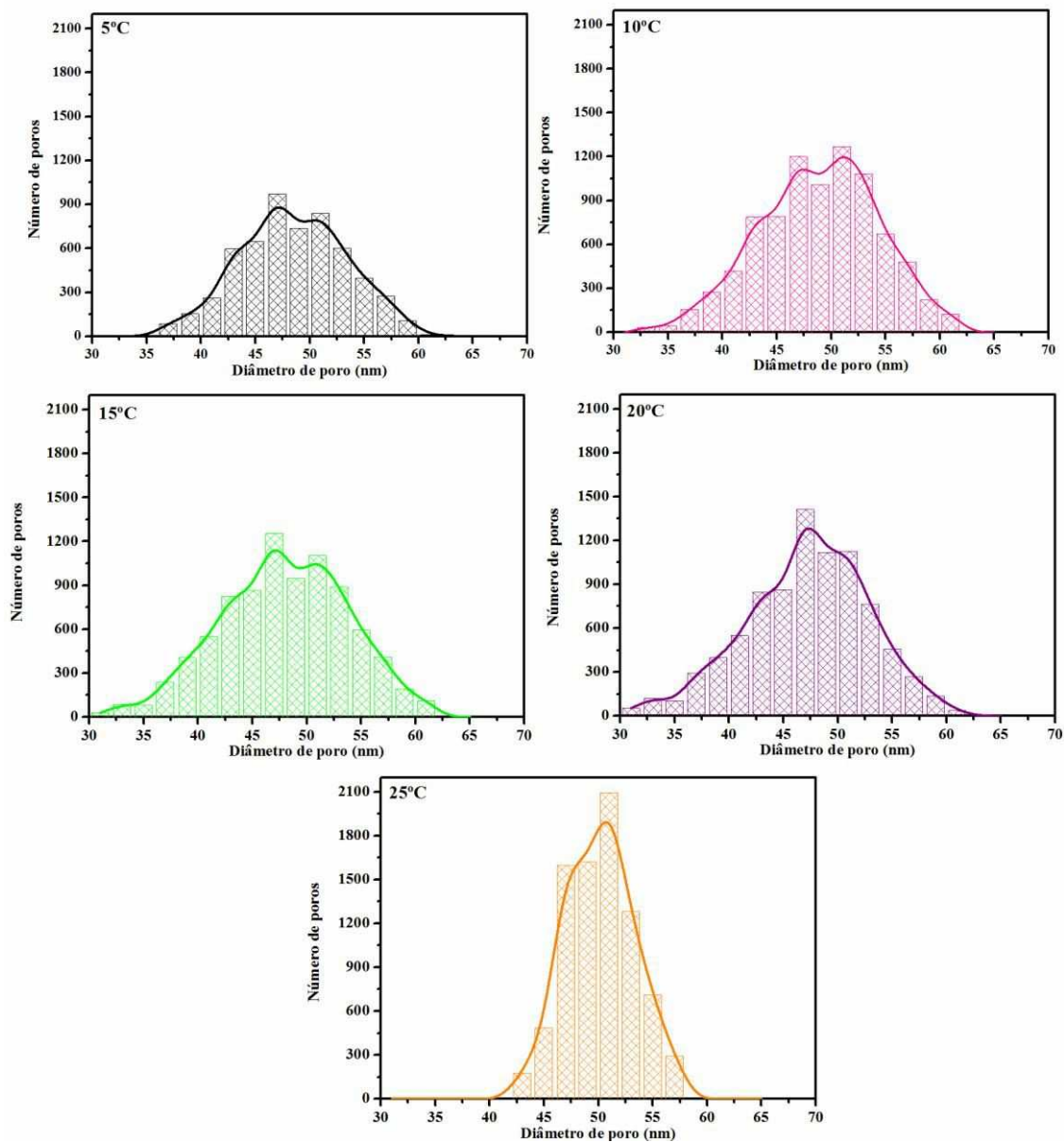


Figura 88: Distribuição do diâmetro dos poros para as amostras com diferentes temperaturas de eletrólito.

Na Figura 89 é possível notar que os valores de média do diâmetro do poro com o respectivo desvio padrão demonstram que este parâmetro morfológico independe da temperatura em que a síntese foi realizada. De acordo com Kashi *et al.* ^[176] os

principais fatores que influenciam nos tamanhos médios de poros e distância entre poros são o potencial aplicado e a concentração do eletrólito. Dessa forma, não se espera mudanças significativas na morfologia e distribuição dos poros quando se altera a temperatura de anodização dentro dessa faixa estudada.

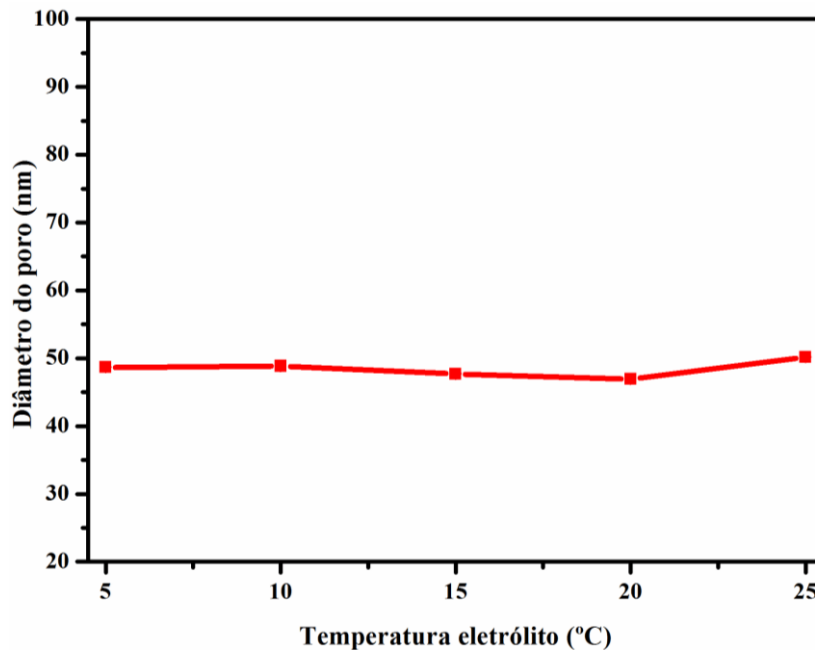


Figura 89: Relação entre diâmetro do poro.

A Figura 90 mostra a distribuição das circularidades determinadas utilizando a Eq. 12 para as amostras anodizadas em diferentes temperaturas de eletrólito. É possível notar que as distribuições foram similares e o valor de máximo foi similar para todas as amostras.

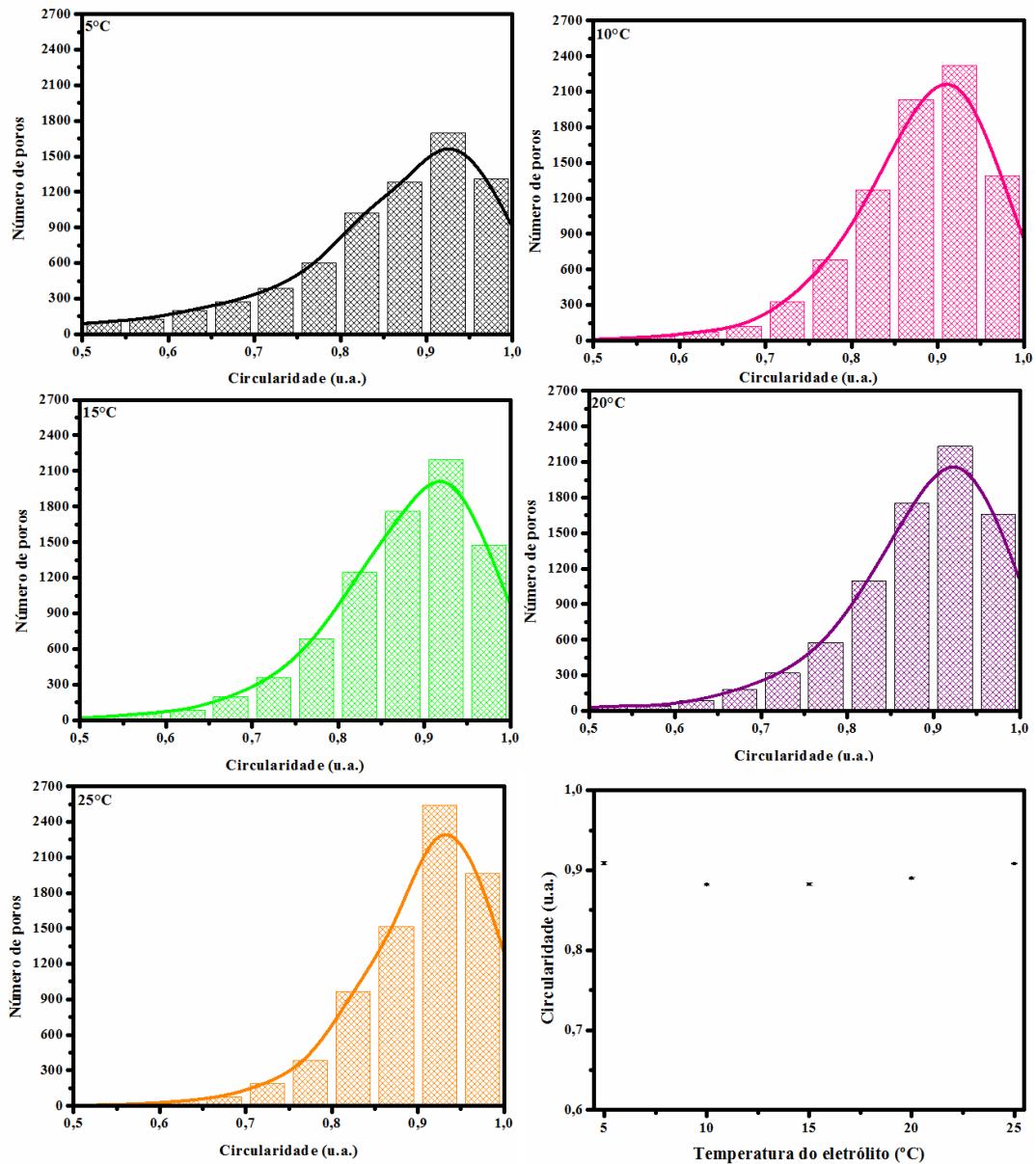


Figura 90: Distribuição do diâmetro dos poros para as amostras com diferentes temperaturas de eletrólito e relação entre valores de circularidade média em função da temperatura. As barras de erros da circularidade correspondem ao desvio padrão da média.

A Figura 91 mostra as imagens de FFT para as micrografias da Figura 87 em que é possível verificar que os elos foram bem definidos, correspondendo a um indicativo de que a estrutura superior do filme de AAP apresenta boa regularidade e homogeneidade com poucos defeitos em todas as condições estudadas.

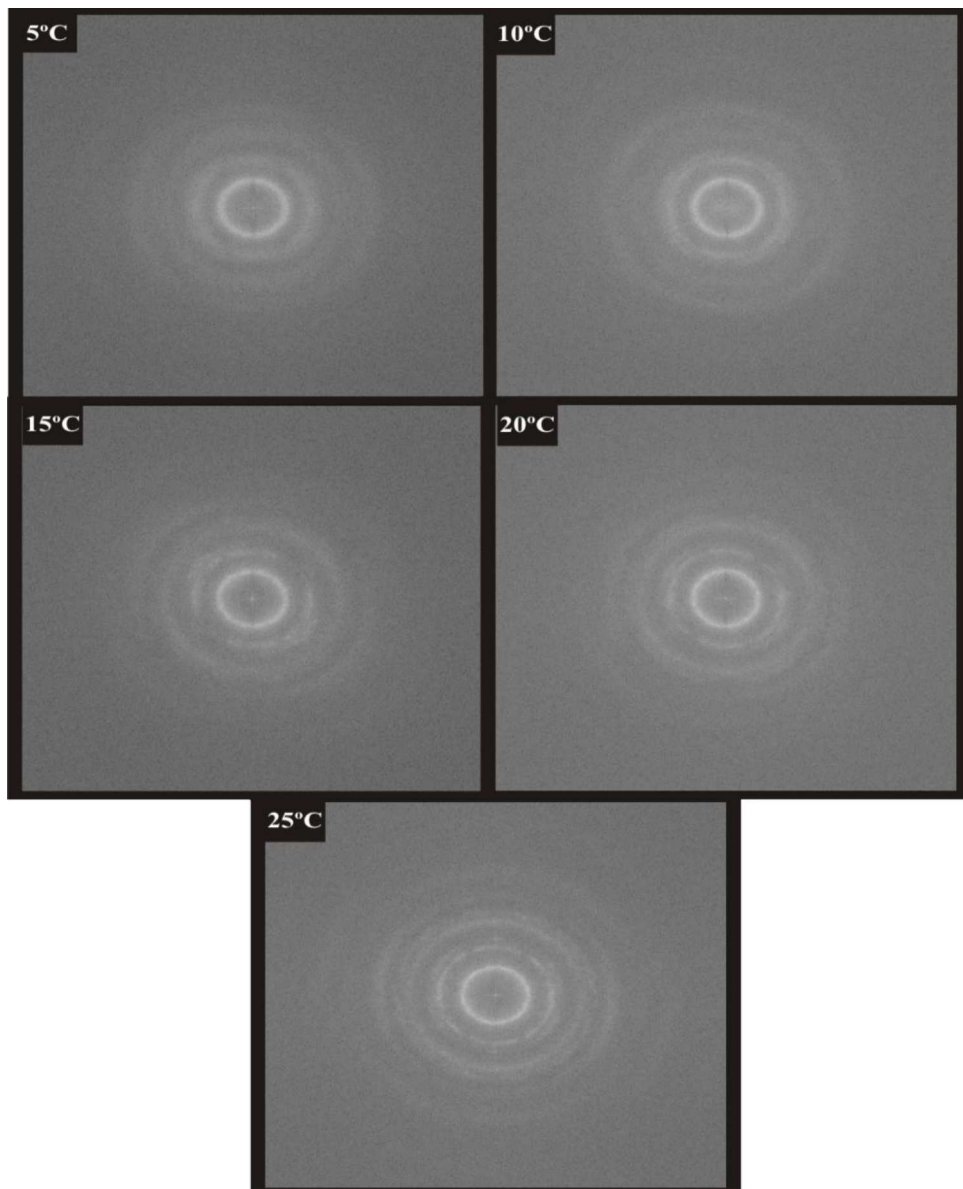


Figura 91: Imagens das Transformadas de rápidas de Fourier (FFT) da Figura 87.

A partir das imagens de FFT é possível obter o perfil radial para estes filmes de AAP (Figura 92) em que é possível notar que a largura e posição dos picos foram semelhantes. Isto resultou em um valor de regularidade próxima ($R=0,80$) para todas as amostras.

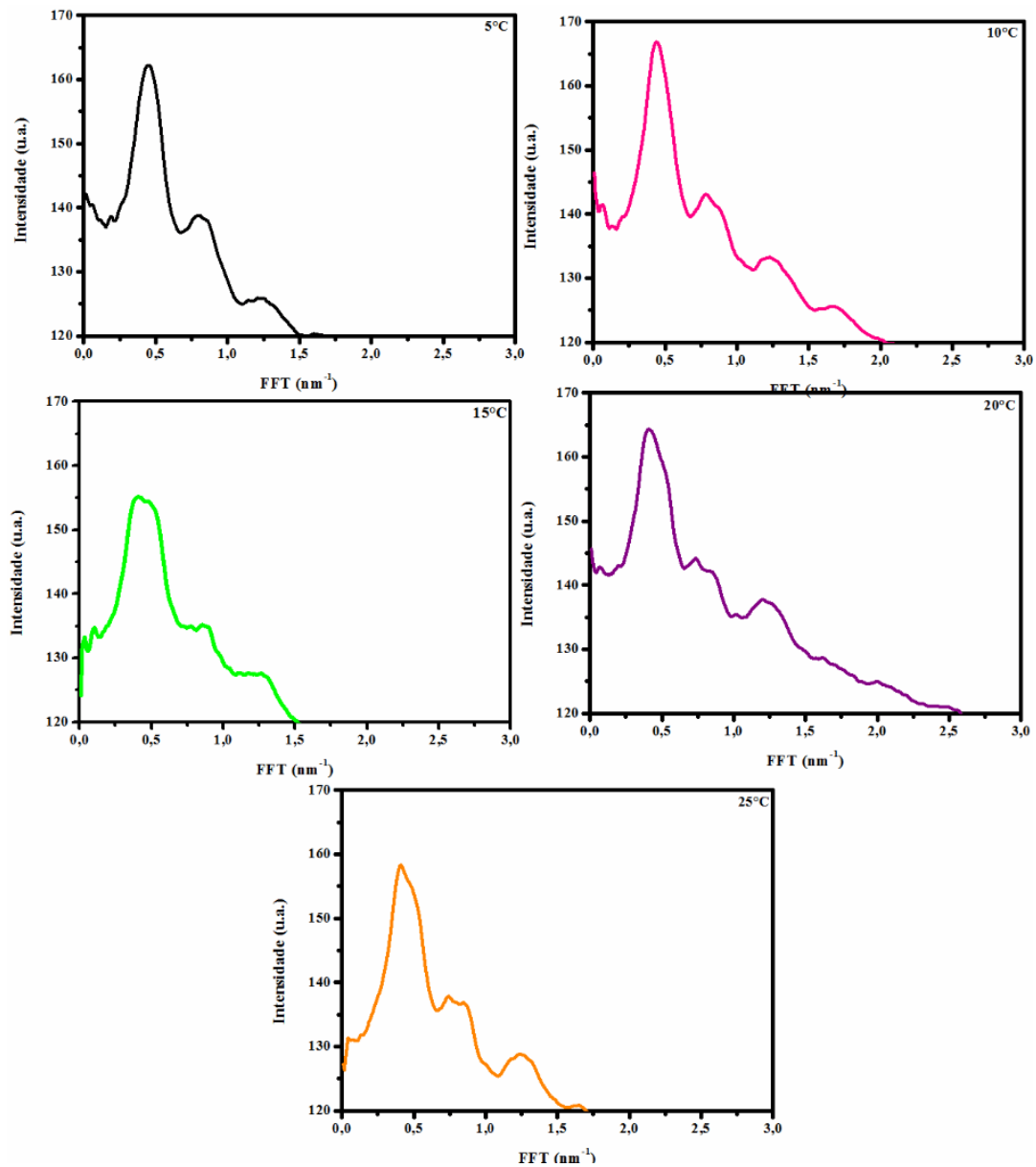


Figura 92: Perfil radial das amostras da Figura 87.

Outro parâmetro que pode ser determinado com o perfil radial é a distância média entre poros (Figura 93). Segundo essa figura, percebe-se que o valor de regularidade não foi afetado pela mudança na temperatura do eletrólito, algo esperado, pois segundo Kashi *et al.* ^[176] os valores de distância entre poros e diâmetro do poro não são alterados pela mudança da temperatura do eletrólito.

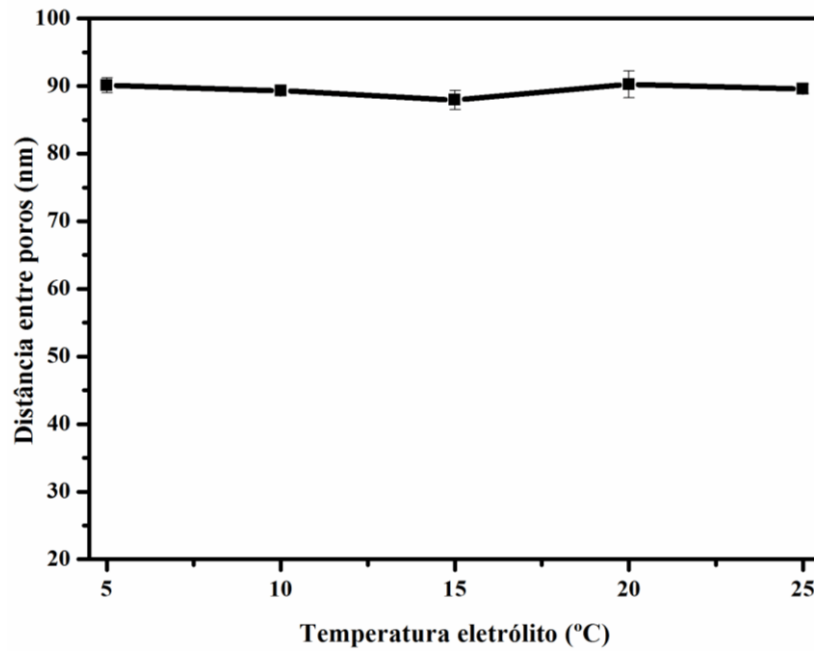


Figura 93: Relação entre distância entre poros com a temperatura do eletrólito.

A partir dos valores de diâmetro e distância entre poros é possível estimar a porosidade do filme de AAP (Figura 94), utilizando a Equação 1. Observa-se que a porosidade não foi alterada com a mudança na temperatura do eletrólito na síntese dos filmes de AAP. Isto era esperado, pois os valores de diâmetro e a distância entre poros permaneceram constantes independentemente da temperatura.

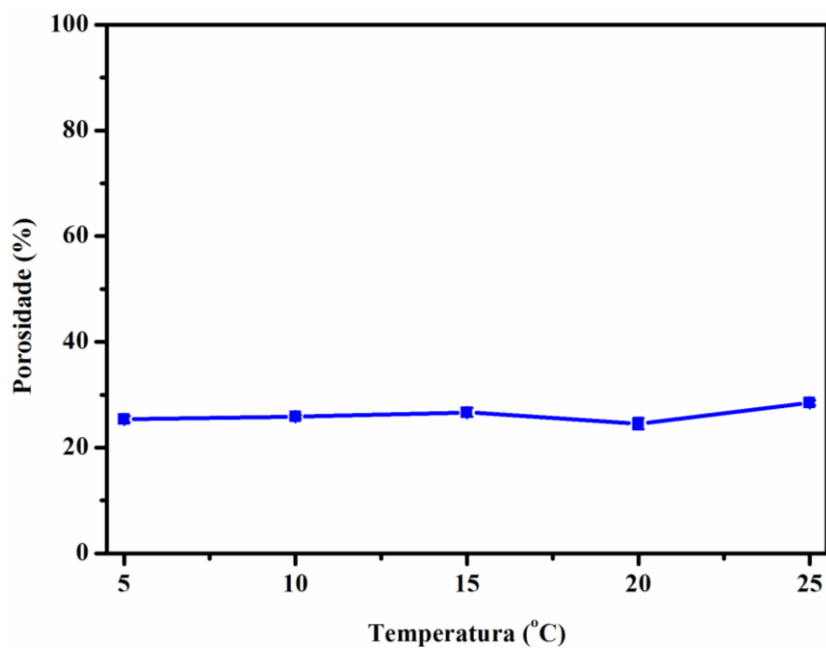


Figura 94: Relação da porosidade com a temperatura do eletrólito.

5.1.4.3. Caracterização óptica

A caracterização óptica dos filmes pelas técnicas de luminescência e reflectância foram realizadas para as amostras preparadas segundo as condições da Tabela 4. Primeiramente, apresenta-se os resultados dos espectros de emissão das amostras. A Figura 95 mostra os espectros obtidos para cada uma das amostras citadas. É possível notar que a tendência é que a amplitude das oscilações diminua com a temperatura, enquanto o número de franjas aumenta à medida que a temperatura aumenta. Segundo Kumeria *et al.* [195], esta tendência pode estar relacionada ao número de reflexões dos feixes na cavidade óptica. A partir destes espectros com interferências é possível extrair parâmetros como centroide e altura de franja (para isto foi utilizada a metodologia do Anexo 4).

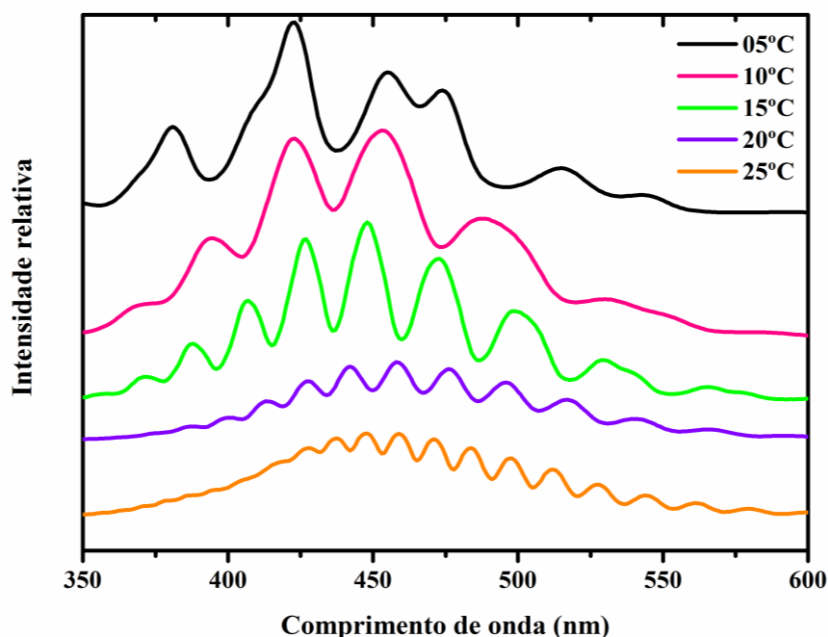


Figura 95: Espectro de luminescência para filmes de AAP sintetizados em diferentes temperaturas de eletrólito.

A Figura 96 (A) mostra a relação entre centroide e número de franja para cada um dos filmes de AAP sintetizados em diferentes temperaturas de eletrólito. É possível observar que conforme a temperatura do eletrólito aumenta ocorre uma diminuição no valor de centroide e um número de interferências (Figura 96 (B)), isto pode estar relacionado com a espessura da amostra. Os valores de centroide e número de franjas foram obtidos a partir da remoção da linha de base. De acordo com Kumeria *et al.* [195], alterando-se o tempo de anodização diversos espectros com franjas surgiram. Os autores

sugeriram que esse efeito é consequência do aumento da espessura do filme de óxido que aumenta a probabilidade de reflexões no interior da cavidade óptica resultando em um espectro com mais franjas para amostras mais espessas.

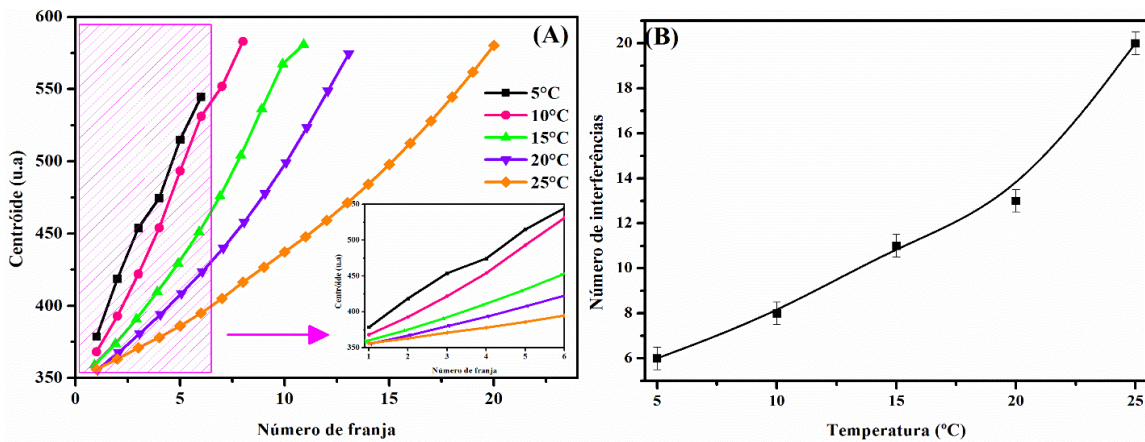


Figura 96: Relação entre (A) centroide e número de franja e (B) número de franjas e temperatura.

A Figura 97 (A) ilustra a relação entre área e número de franjas para cada uma das amostras presentes na Tabela 4. É possível observar que as amostras sintetizadas com maiores temperaturas apresentam interferências com menores áreas. É possível notar também que para as condições 4 e 5 (maiores temperaturas), a variação dos valores de área são menores e variam menos, ou seja, devido ao número maior de franjas com áreas similares têm-se uma melhor homogeneidade. Além disso, pela Figura 97 (B) é possível observar a relação entre temperatura e altura das interferências sendo possível notar que as larguras das franjas foram maiores para temperaturas menores. Desta forma, apesar de apresentarem menos valores de altura, a distribuição deste valor foi mais homogênea. Um alto valor da razão entre a altura e área de franja indica que estas amostras são mais indicadas para sua utilização em plataformas para sensores ópticos [195,215].

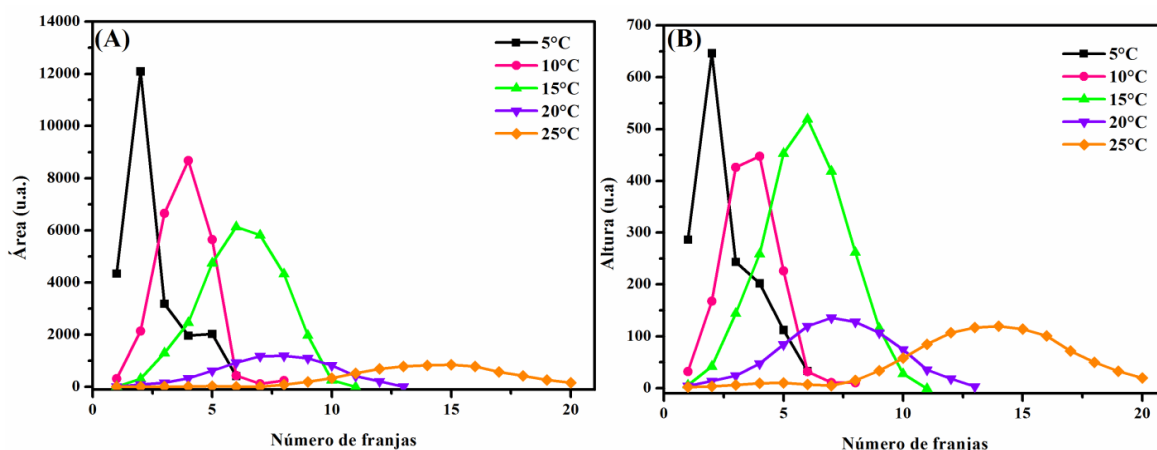


Figura 97: (A) Relação entre (A) área e (B) altura das interferências pelo número de franjas.

A Figura 98 mostra a relação entre largura de meia altura com o número da franja para as amostras de AAP fabricadas em diferentes temperaturas de eletrólito. É possível observar que para as amostras 3 e 4 (respectivamente $T=15$ e 20°C), a partir da segunda franja, o valor de largura de meia altura aumento com o número de franja. A amostra 5 ($T=25^{\circ}\text{C}$) também apresentou comportamento semelhante, enquanto as amostras 1 e 2 ($T=5$ e 10°C) não exibiu mesmas características, desta forma, a largura de meia altura não aumentou com o número de franja.

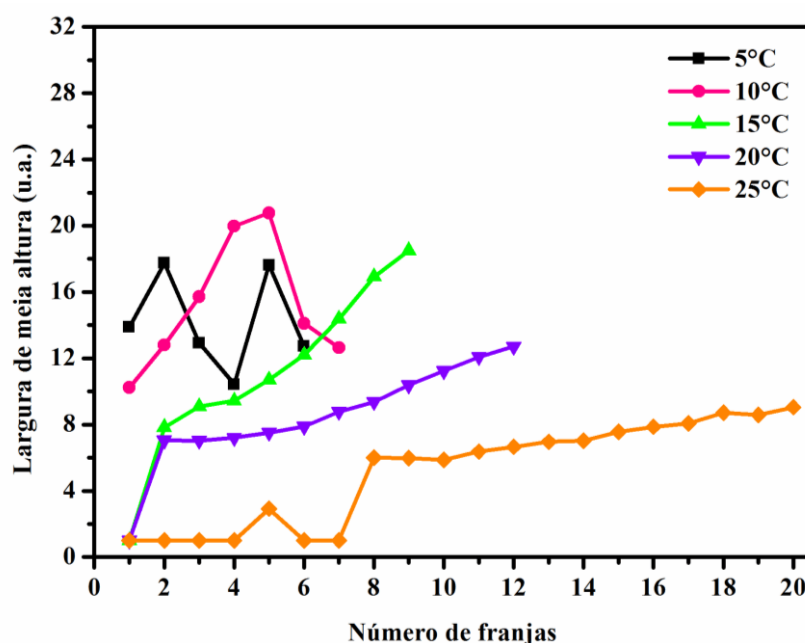


Figura 98: Relação entre largura de meia altura e número de franjas para as AAPs anodizadas em diferentes temperaturas de eletrólito.

Como dito na seção materiais e métodos é possível estimar a espessura do óxido poroso por três diferentes metodologias (os procedimentos empregados estão detalhados no Anexo 5), por isto, a partir dos espectros de fotoluminescência (Figura 95) foram calculadas a espessura (E_p) das amostras e os valores foram comparados ao final desse tópico. Primeiramente, realizou-se a estimativa a partir do método de variação de energia, para cada espectro das amostras citadas. A Figura 99 ilustra a relação entre variação média de energia e temperatura do eletrólito. Observa-se que quanto menor a temperatura do eletrólito maior é a variação de energia entre as franjas no espectro de emissão.

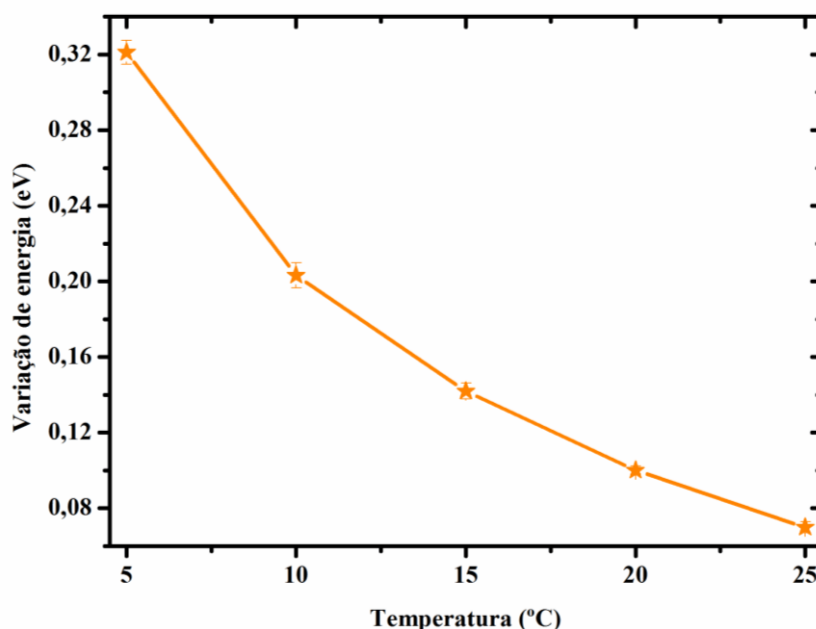


Figura 99: Diferença de energia entre as franjas do espectro de luminescência para as amostras anodizadas sob diferentes temperaturas de eletrólito.

A Figura 100 ilustra o espectro de FFT aplicados nos espectros de emissão para as amostras citadas utilizando o método do Anexo 5. É possível notar que o valor de pico máximo de FFT aumenta com o aumento da temperatura. Além disso, é possível notar um decréscimo no número de picos que cada amostra apresenta, ou seja, enquanto para o filme de AAP anodizado à 5 °C há quatro picos, para a amostra de AAP anodizada à 10 °C somente três picos são evidentes. O mesmo ocorre para a amostra preparada à 15°C, onde dois picos são característicos e, finalmente, para as amostras de AAPs produzidas à 20°C e 25°C apenas um pico é evidente. Segundo Macias *et al.* [215] a intensidade dos picos no espectro de FFT tem relação com a amplitude das interferências. Dessa forma para as condições 1, 2 e 3 ($T = 5, 10$ e 15°C ,

respectivamente), o valor permaneceu praticamente constante. Todavia, em comparação com os espectros obtidos para as condições 4 e 5 ($T=20$ e 25°C , respectivamente), a diferença foi significativa. Isto pode estar relacionado com a amplitude das franjas, que tiveram intensidade muito menor para as duas últimas.

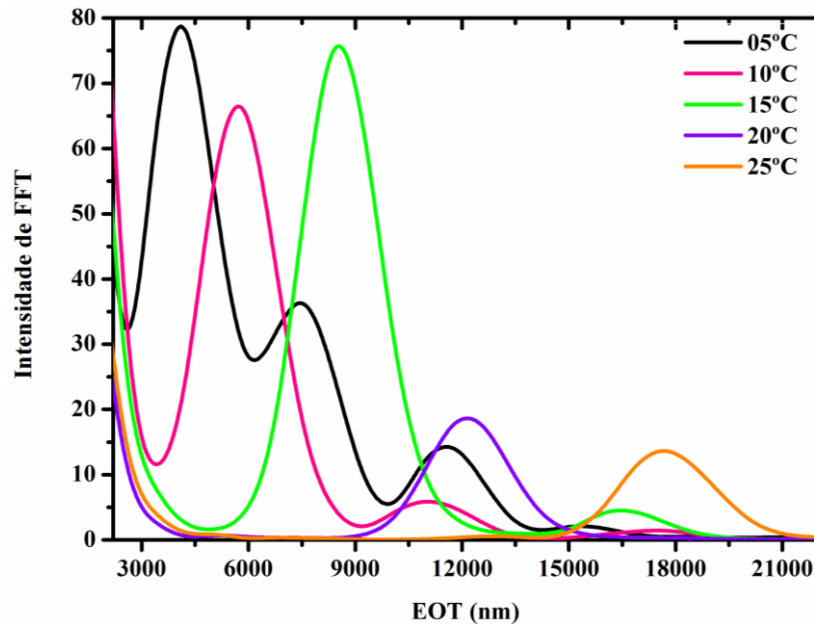


Figura 100: Espectro de FFT obtida a partir das medidas de luminescência para os filmes de AAP fabricados em diferentes temperaturas de eletrólito.

Por fim, foi estimada a espessura utilizando a metodologia presente no Anexo 4 - parte 3, que relaciona o coeficiente angular entre a ordem da interferência com o inverso do comprimento máximo de cada interferência. A Figura 101 mostra os resultados comparativos para cada temperatura, em que o coeficiente angular aumenta com a temperatura. Segundo Santos *et al.* [253], o valor de EOT é proporcional a espessura da amostra de AAP (Equação 9). Assim, esse efeito está em consonância com os resultados encontrados na literatura.

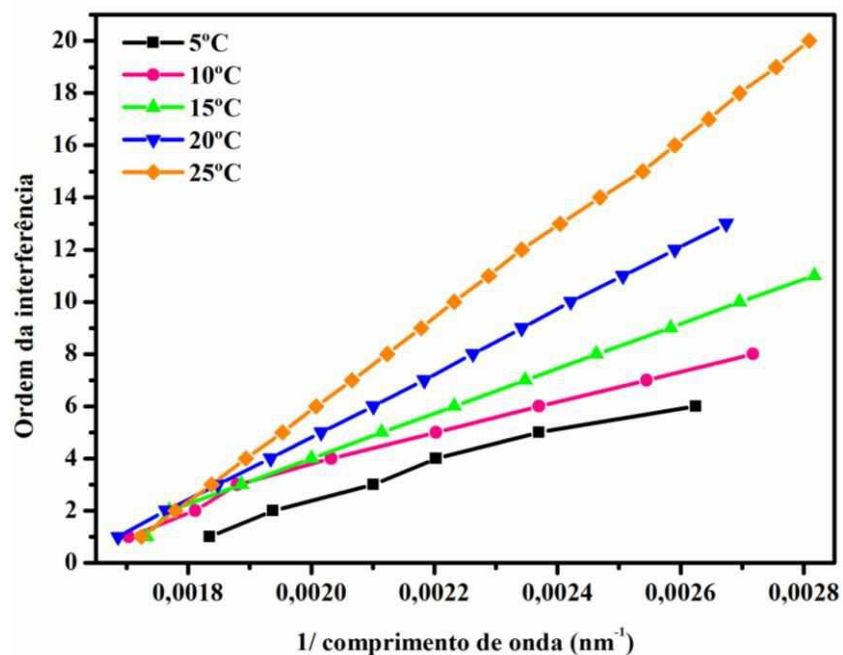


Figura 101: Relação entre ordem da interferência com o inverso do comprimento de onda para as diferentes temperaturas de eletrólito para os espectros de luminescência.

Nesse momento, serão apresentados os resultados (Figura 102) referentes aos espectros de reflectância total das amostras preparadas de acordo com as condições da Tabela 4. É possível verificar a diminuição na amplitude das franjas com o aumento da temperatura, enquanto o número de franjas aumenta com essa variável. Isto pode ser comprovado a partir da obtenção dos valores de centroide, número de interferências e altura da franja que foram obtidos com os espectros das amostras citadas utilizando a metodologia da seção materiais e métodos

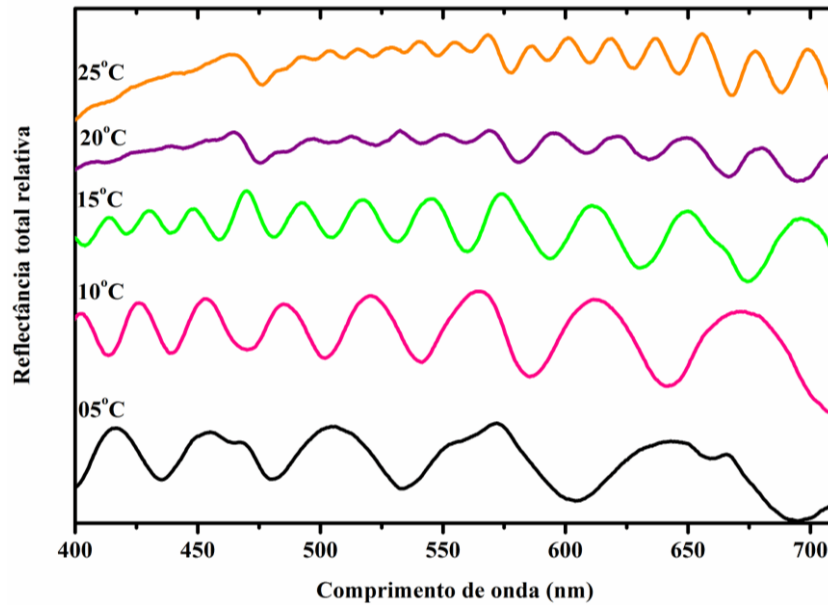


Figura 102: Espectro de reflectância total para amostras sintetizadas com diferentes temperaturas.

A Figura 103 (A) ilustra a relação entre centroide com temperatura onde percebe-se que o valor do centroide aumenta com a diminuição da temperatura da mesma maneira observada para os espectros de luminescência (Figura 96 (A)). De forma similar, o número de interferências aumenta com a temperatura, Figura 103 (B), o que pode estar relacionado com a espessura dos filmes de AAP, como será mostrado nos próximos parágrafos.

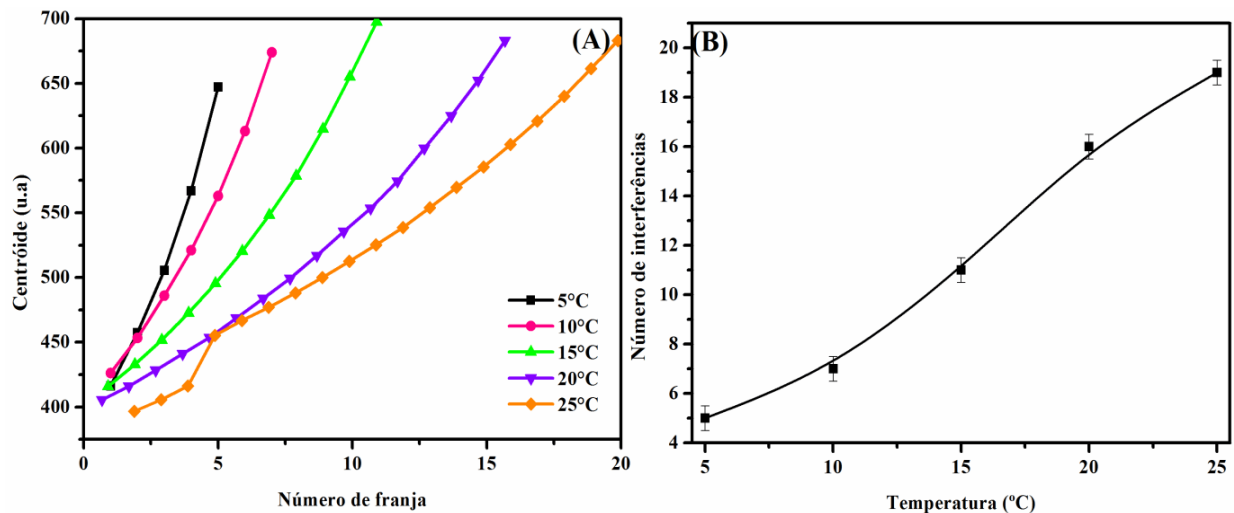


Figura 103: Relação entre (A) centroide e número de franja e (B) número de franjas e temperatura.

A Figura 104 (A) mostra a variação da área das interferências presente em cada espectro com a temperatura. Percebe-se que os valores das áreas são maiores para as amostras anodizadas com temperaturas de eletrólitos menores. A mesma tendência

ocorre para a Figura 104 (B), que mostra a relação entre a área das interferências com a temperatura. Nota-se que os valores tanto de área como altura para as condições 4 e 5 foram menores do que para as demais condições.

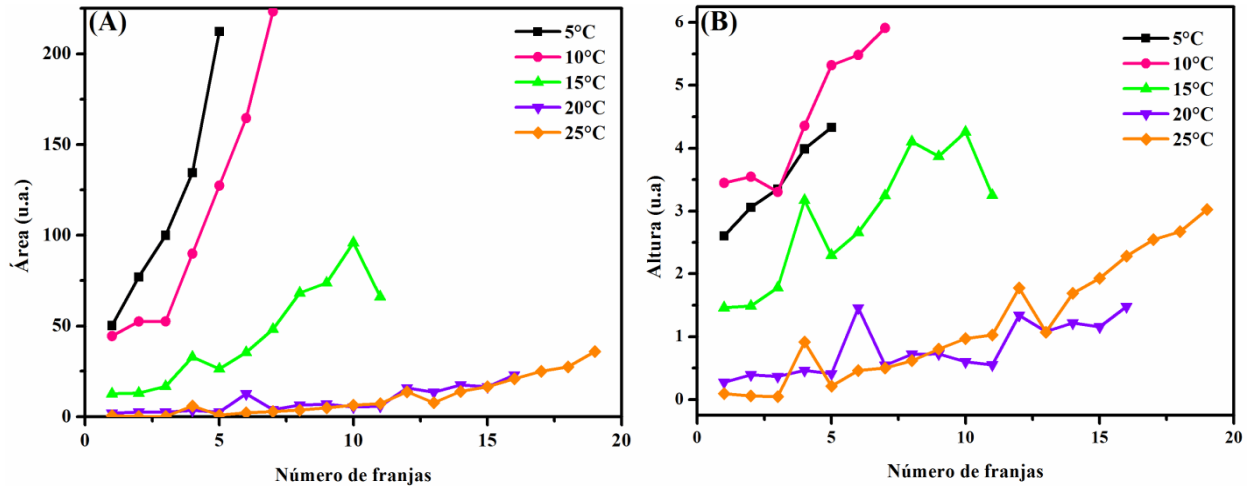


Figura 104: (A) Relação entre (A) área e (B) altura das interferências pelo número de franjas.

A variação entre a largura de meia altura com o número de franja pode ser observada na Figura 105. É possível notar a largura de meia altura aumenta com o número da franja para todas as condições da Tabela 4, desta forma, as AAPs fabricadas em 25°C foram as que apresentaram menos valores de largura de meia altura, enquanto para a temperatura de 5°C estes valores foram maiores. Além disso, é possível notar que em temperaturas maiores a variação da largura de meia altura foi menor, apresentando valores com mais próximos.

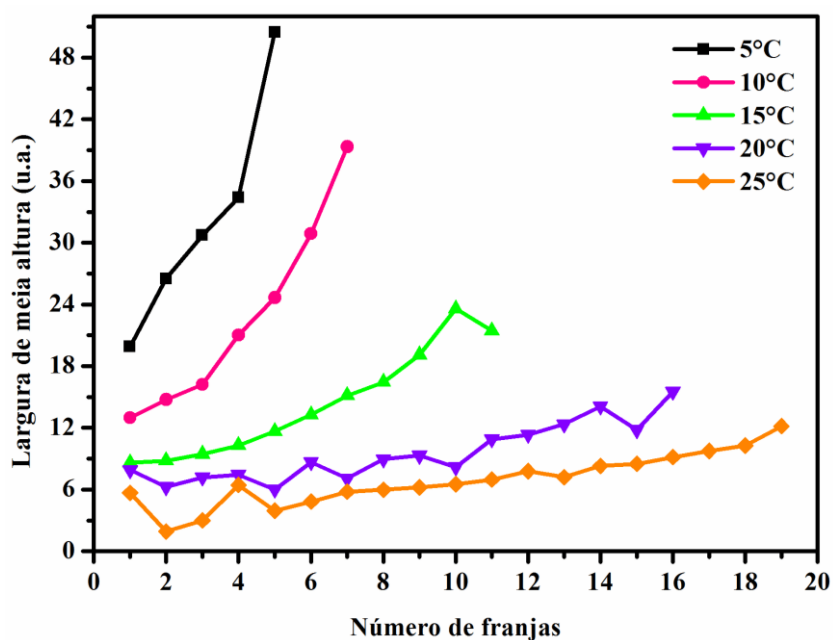


Figura 105: Relação entre largura de meia altura e número de franja para as amostras da Tabela 4.

Então, assim como feito para os espectros de fotoluminescência, foi estimada a espessura do óxido poroso por três diferentes metodologias que foram explicadas na seção materiais e métodos. Os valores de espessura (E_p) determinados serão analisados mais à frente. Primeiramente, realizou-se a estimativa a partir do método de variação de energia, a Figura 106 mostra a variação de energia para os espectros de reflectância total presentes na Figura 102. Os resultados mostram que, assim como para as análises de luminescência, a variação de energia diminui com o aumento da temperatura do eletrólito. A espessura do óxido poroso é maior quando a temperatura do eletrólito era maior e isto ocasionou uma maior variação de EOT e, considerando a Eq. 10, quanto maior a variação de EOT menor é a variação de energia. Considerando a Eq. 10 é possível relacionar que quanto menor a variação de energia maior será o valor da EOT, e pela Equação de *Fabry Pérot* (Eq. 7), quanto maior o valor de EOT maior será a espessura do óxido poroso formado.

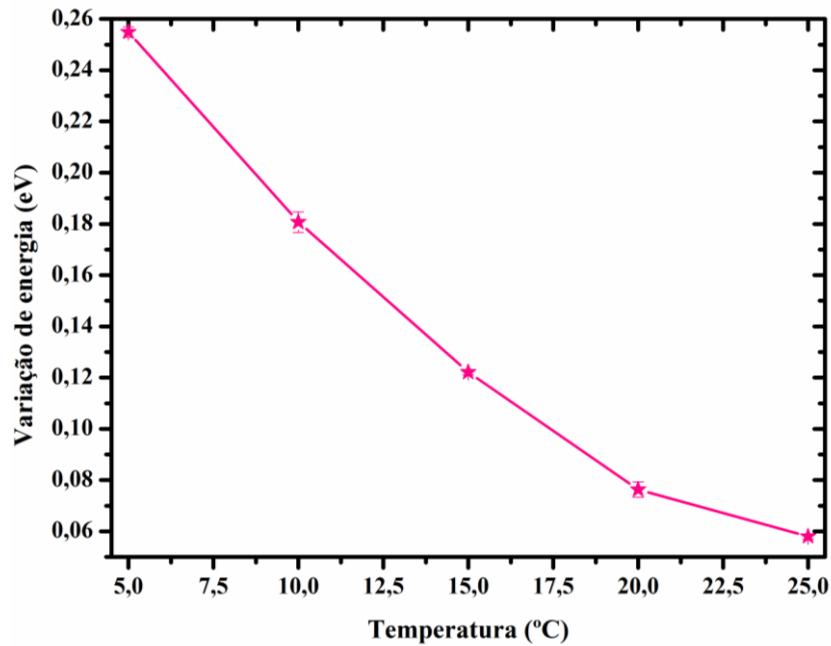


Figura 106: Diferença de energia entre as franjas do espectro de reflectância para filmes de AAP sintetizados em diferentes temperaturas de eletrólito.

Para efeitos comparativos é possível obter-se o espectro de FFT para as amostras citadas utilizando os espectros de reflectância total. Observa-se que, assim como as medidas de luminescência, a localização do pico máximo de FFT aumenta com a temperatura. Além disso, a intensidade de FFT variou com a diminuição da temperatura, ou seja, a amostra de 5°C apresentou maior intensidade em relação à amostra de 25°C, esse efeito tem relação com a amplitude das interferências.

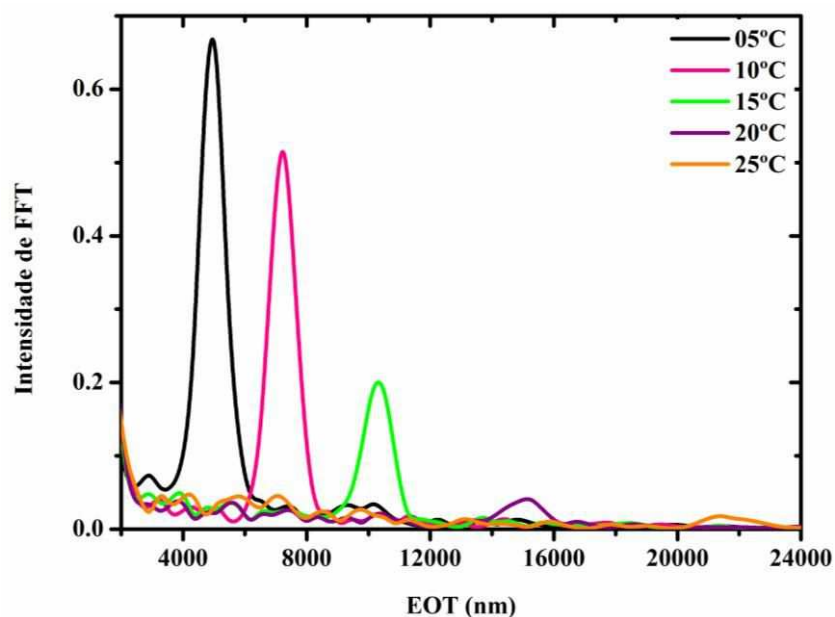


Figura 107: Espectros de FFT do espectro de reflectância para a AAP com diferentes temperaturas de eletrólito.

A Figura 108 mostra a relação entre ordem da interferência com o inverso do comprimento de onda para os espectros de reflectância para as amostras de filme de AAP obtidas em diferentes temperaturas de eletrólito. Assim como para os espectros de luminescência, os valores de coeficiente angular foram maiores para temperaturas maiores, e como dito, isto está relacionado com o aumento no valor da EOT, segundo a Equação 14 e, conseqüentemente, à espessura da camada porosa (E_p) das amostras.

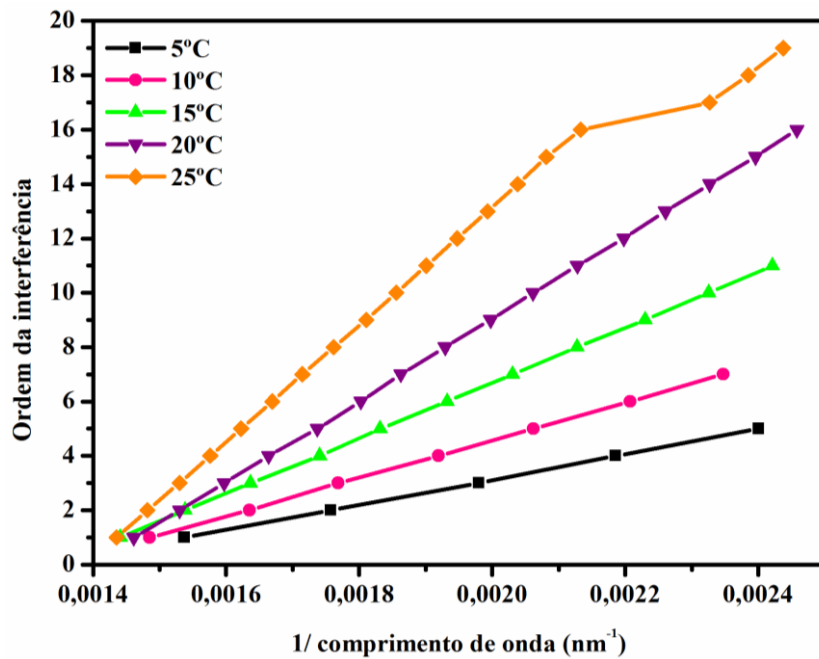


Figura 108: Relação entre ordem da interferência com o inverso do comprimento de onda para as diferentes temperaturas de eletrólito para os espectros de reflectância.

A seguir, a Figura 109 ilustra um comparativo entre os valores da EOT calculados pelas diferentes metodologias a partir dos espectros de reflectância total e luminescência. Nota-se que os valores de EOT calculados utilizando os dados da reflectância total foram próximos entre si, independentemente da metodologia empregada para a obtenção destes resultados. Já para os valores de espessura obtidos pelos espectros de luminescência, quando obtidos pelo método de FFT, os valores de EOT foram mais discrepantes do que os calculados pelas demais metodologias.

Em seguida, utilizando os valores da EOT foi estimada a espessura (E_p) do óxido poroso. Primeiramente foi necessário, utilizando a equação de *Bruggemann* (Eq. 8) e valores de porosidade (Figura 94), obter os valores de índice de refração efetivo (n_{ef}),

como os valores de porosidade foram próximos, o valor de índice de refração efetivo foi 1,49 para todas as condições.

Esses valores foram praticamente constantes entre os filmes de AAP anodizados em diferentes temperaturas de eletrólito, o que era esperado, tendo em vista que a porosidade foi praticamente constante. Então, utilizando a equação de *Fabry-Pérot* (Eq. 11), foi possível determinar os valores de espessura (E_p) das amostras (Figura 109). Verifica-se que a espessura das amostras cresce com o aumento da temperatura empregada durante a anodização.

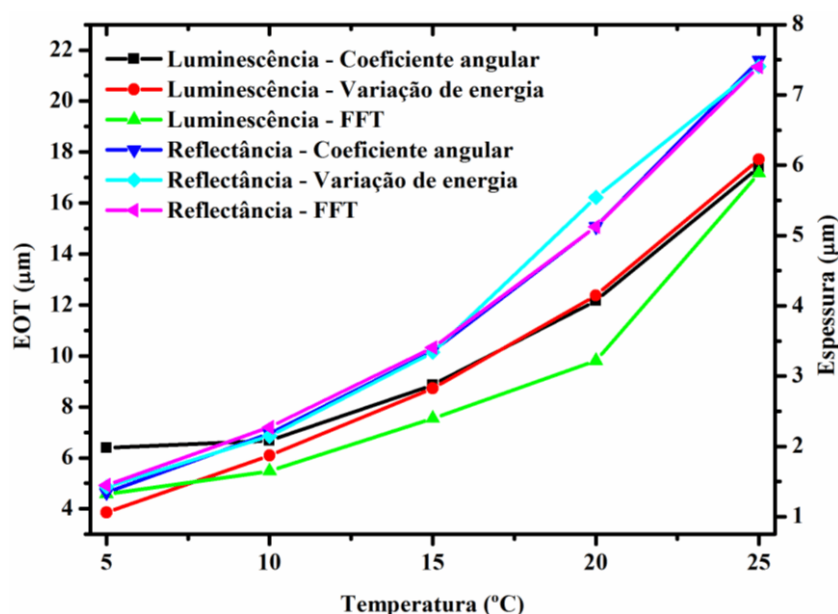


Figura 109: Comparativo entre os valores de EOT e Espessura com a temperatura do eletrólito para obtenção das AAPs.

Por fim, comparou-se os valores calculados de espessura pelas diferentes técnicas ópticas e metodologias para a amostra 4 ($T=20^{\circ}\text{C}$), como mostra a Figura 110. É possível notar que os valores apresentam discrepâncias tanto pela técnica óptica empregada, se emissão ou reflectância, ou pela metodologia de cálculo (anexo X) utilizada. Uma possível vantagem da utilização de técnicas ópticas para cálculo de espessura se comparadas aos resultados de microscopia decorre do fato de serem técnicas não-destrutivas, diminuindo os custos envolvidos no preparo dos filmes de AAP. Além disso, é possível obter espectrofotômetros e espectrofluorímetros de baixo custo, como os portáteis, de manuseio simples e pequenos, ou os “lab-made”, o que torna essa metodologia mais acessível do que o MEV-FEG. No entanto, os resultados apresentados na Figura 110 nos demonstra que mais estudos precisam ser realizado para

aprimorar esses cálculos. Sugere-se que esses desvios possam ser decorrentes do posicionamento da amostra nos equipamentos.

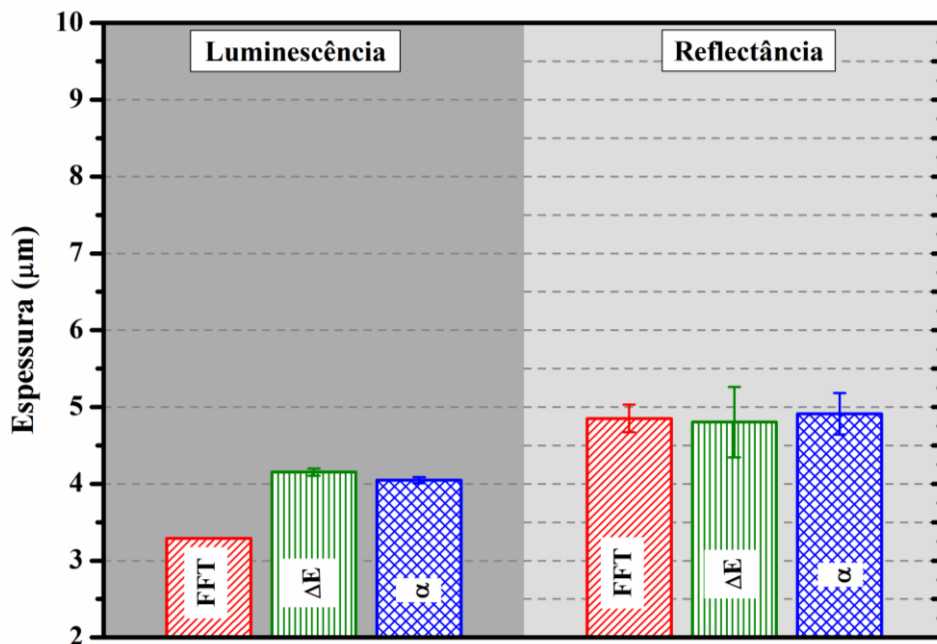


Figura 110: Gráfico comparativo de espessuras calculadas por diferentes metodologias para os espectros de reflectância e luminescência.

Por fim, utilizando os valores de espessura (E_p) obtidos a partir dos espectros de emissão (Figura 109 (B)) e com os diâmetros de poro (D_p) (Figura 89) foi possível produzir um parâmetro (razão entre E_p/D_p) para as amostras obtidas em diferentes temperaturas como ilustra a Figura 111. Esta razão está relacionada com a faixa ideal para obter sinais de interferências ópticas compreendidos entre 40 e 120 ^[195].

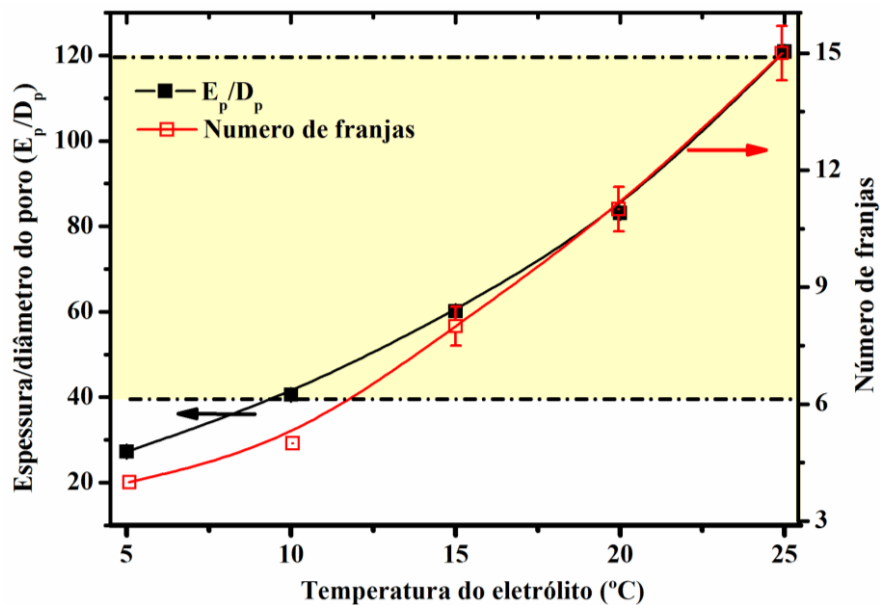


Figura 111: Relação entre temperatura de anodização, E_p/D_p e número de franjas.

É possível verificar que os resultados foram condizentes com o esperado, pois os valores abaixo de 40, ou seja, nas condições 1 ($T=5^{\circ}\text{C}$) e condição 2 ($T=10^{\circ}\text{C}$), resultaram em amostras com poucas interferências quando comparadas com as demais condições. Além disso, para a condição 5 ($T=25^{\circ}\text{C}$) a amplitude das franjas foi pequena, fazendo com que ficasse ligeiramente acima do limite de 120. Por isto, pode-se afirmar que as condições mais adequadas para uso como plataformas para sensoriamento óptico nas condições analisadas, são as temperaturas do eletrólito durante a síntese entre 15°C e 20°C . Além disso, a vantagem de realizar anodizações em temperaturas maiores que as habituais, em geral 5°C , está relacionada à possibilidade de, em mesmo tempo de síntese, obter uma estrutura de AAP mais ordenada. Outro destaque está relacionado com facilidade de controle da temperatura em 15°C ou 20°C , que por estar próximo a temperatura ambiente possibilita economia de tempo para estabilização da temperatura, isto possibilita uma economia energética interessante tendo em vista que atualmente se buscam novas alternativas de energia, ou mesmo processos mais econômicos para se obter materiais avançados. Todavia, alguns autores afirmam que as sínteses da AAPs devem ser realizadas até 20°C , pois quando realizada em temperaturas maiores pode ocorrer ruptura dielétrica do óxido poroso, ou seja, o campo elétrico máximo suportado pelo material atinge o limite e pode ocasionar ionização dos átomos presentes na alumina anódica porosa. Isto pode resultar no crescimento desordenado da AAP.

5.2. Análises de composição

As análises de composição foram realizadas utilizando a técnica de RBS para que fosse possível verificar e quantificar a presença de contaminantes provenientes do eletrólito utilizado durante a anodização e preparação da AAP. Com isto, foi possível, por exemplo, verificar se existe a formação de ligantes bidentados, como ilustra a Figura 112, já reportados na literatura [58,61] e que ficam adsorvidos na estrutura porosa quando a anodização é feita em ácido oxálico.

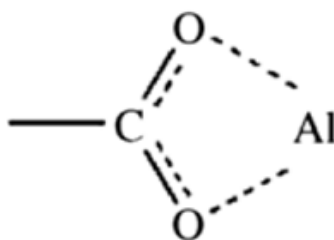


Figura 112: Ligante bidentado coordenado ao íon carboxilato de alumínio.

Além disso, foi possível constatar se há a formação de uma camada hidratada na superfície do filme de AAP, como trabalhos teóricos estabelecem [88] e se adsorvida a estrutura externa do óxido poroso da AAP tem-se contaminações provenientes de eletrólitos de outra natureza do oxalato [85,88,89]. Sendo assim, diferentes amostras de AAP foram preparadas utilizando ácido oxálico, ácido fosfórico e a mistura dos dois ácidos (em duplicata) conforme seção 4.2.2 de materiais e métodos. Com esse estudo foi possível investigar o efeito dos contaminantes na origem da luminescência da AAP. Tentou-se ao longo do trabalho realizar as medidas de RBS com as amostras de AAP sem a remoção do substrato e com diferentes tempos de anodização, entretanto as simulações realizadas não foram precisas, tendo em vista que a espessura da amostra era alta, por isso, optou-se por mostrar nessa seção apenas os resultados obtidos a partir das membranas. Além disso, foram feitas as análises de composição dos substratos de alumínio antes e após o eletropolimento. Como a composição destes não variou, optou-se por não mostrar estes resultados aqui.

Nesta etapa, para cada membrana de AAP foram obtidos seis espectros diferentes, que foram simulados simultaneamente com o software SINMRA[®] para que a precisão fosse maior. A Figura 113 mostra o espectro de RBS padrão para as amostras feitas em ácido oxálico, fosfórico e mistura. É possível perceber que a principal diferença entre os

espectros foi a presença do pico do elemento químico fósforo, que estava presente somente para os filmes de AAP anodizadas em ácido fosfórico e mistura.

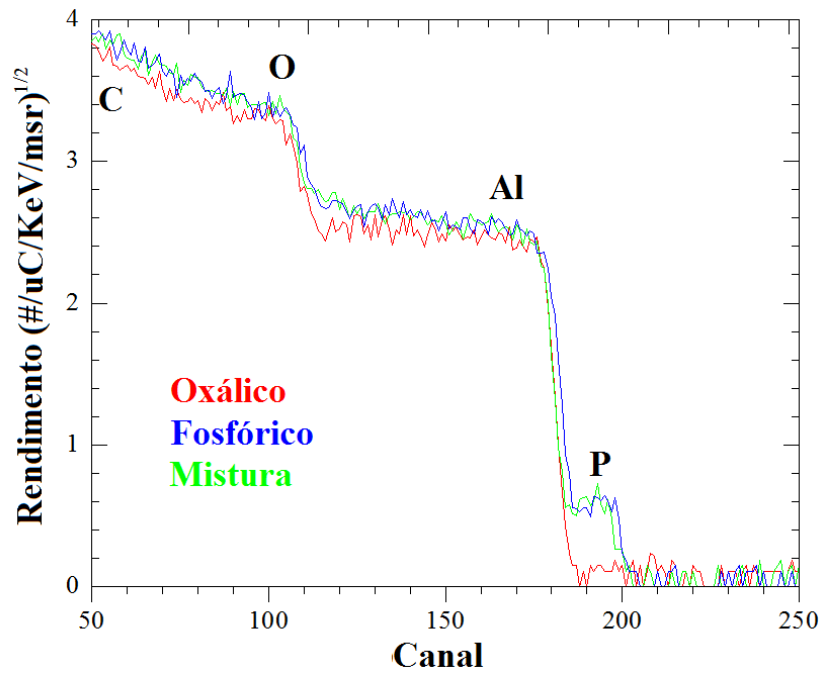


Figura 113: Espectro de RBS para as membranas obtidas em diferentes eletrólitos.

Como a presença do carbono é uma das possíveis explicações para a banda na região azul na obtenção do espectro de fotoluminescência dos filmes de AAP, foram feitas medidas de ressonâncias de carbono nas membranas de AAP citadas para quantificar esse elemento. Na Figura 114 observa-se que a presença do fósforo é evidente para as amostras anodizadas em ácido fosfórico e mistura, porém a quantidade de carbono nas amostras preparadas em ácido oxálico não é evidente.

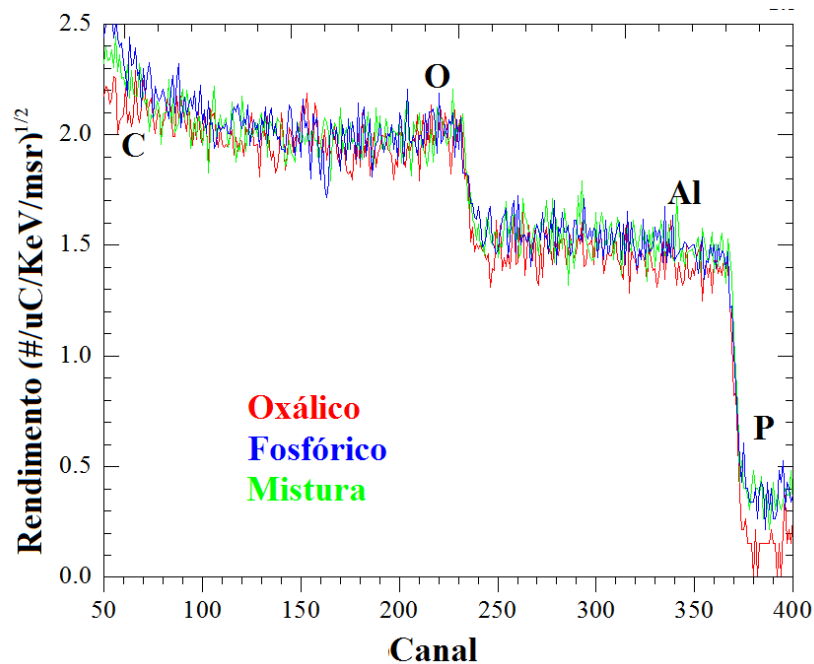


Figura 114: Espectro de RBS para ressonância de carbono para as membranas de AAP.

Durante as tentativas nas simulações dos espectros de RBS, percebeu-se que as camadas mais superficiais apresentam composição diferente das camadas mais profundas, por isto, optou-se por investigar a composição do filme diferenciando estas duas camadas, como mostra a Figura 115. Isto permitiu quantificar a composição de cada uma das camadas e verificar se existe diferença na razão entre Al e O e/ou se as impurezas estão ao longo da estrutura porosa.

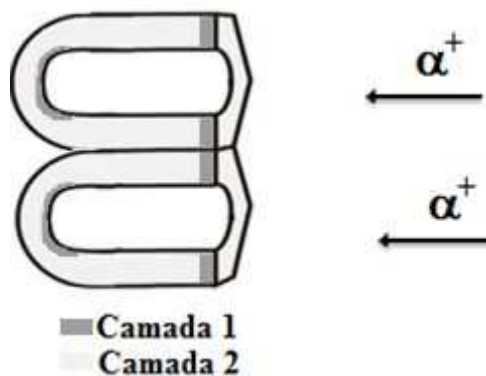


Figura 115: Ilustração das camadas superficial (1) e espessa (2) que interagem com o feixe incidente na membrana de AAP.

Apesar de não ter sido possível a observação de um pico de carbono nos espectros da Figura 113 e Figura 114, nas análises simultâneas dos 6 espectros os resultados mostram a presença deste elemento. As simulações simultâneas foram realizadas de

forma a adequar os ajustes dos 6 espectros ao menor *chi-quadrado* possível, que corresponde à condição de ajuste do espectro com menor desvio em relação aos dados experimentais. Como resultado, foi possível verificar a presença de carbono na camada 1 (mais externa) da membrana de AAP produzida em ácido oxálico (Tabela 5). Observa-se que a presença dos contaminantes é baixa, representando menos de 3% do total da composição para a camada 1, o que está de acordo com a literatura ^[1]. Para a camada 2 não foi possível quantificar as impurezas, que segundo vários autores ^[85,88,89], pode estar relacionado com o fato de a camada mais interna da alumina apresentar maior pureza, ou seja, composição apenas de Al e O na proporção de 2:3.

Tabela 5: Valores de composição obtidos para as membranas pela análise simultânea do RBS.

Composição (%)						
Camada	Oxálico		Fosfórico		Mistura	
	1	2	1	2	1	2
Espessura (nm)	73,23	8704,4	80,3	6192,1	119,9	6058,9
C	0,01±0,0	0,0	0,11±0,2	0,0	0,03±0,0	0,0
O	63,5±0,5	60,8±0,4	63,5±2,2	60,9±1,8	64,6±0,6	63,8±0,3
Al	36,5±0,5	39,2±0,4	33,9±2,2	39,1±1,8	33,0±0,6	36,2±0,3
P	0,0	0,0	2,4±0,3	0,0	2,3±0,6	0,0

Como o óxido de AAP é formado por Al_2O_3 , espera-se que a relação entre Al/O seja 0,66, todavia, como dito na introdução, é possível que ocorra a formação de uma camada hidratada ($Al(OH)_3$) na superfície da AAP cuja relação é de 0,50. A Figura 116 mostra a relação obtida experimentalmente a partir das composições determinadas pelas simulações feitas com as membranas de AAP produzidas nos três tipos de eletrólitos (Tabela 5). A Figura 116(A) mostra os valores obtidos para a camada 1 da AAP. Percebe-se que a relação foi mais próxima de 0,5, podendo indicar que a formação da camada hidratada, quando a AAP é anodizada em ácido fosfórico e mistura. Já na camada 2, a relação Al/O foi próxima a esperada de 0,66 quando se utilizou ácido oxálico ($0,645 \pm 0,007$) e ácido fosfórico ($0,642 \pm 0,034$). Já quando a anodização foi feita com a mistura dos ácidos, verificou-se que a relação foi mais baixa do que a esperada ($0,567 \pm 0,005$) podendo indicar a uma camada hidratada mais espessa do que a simulação indicou.

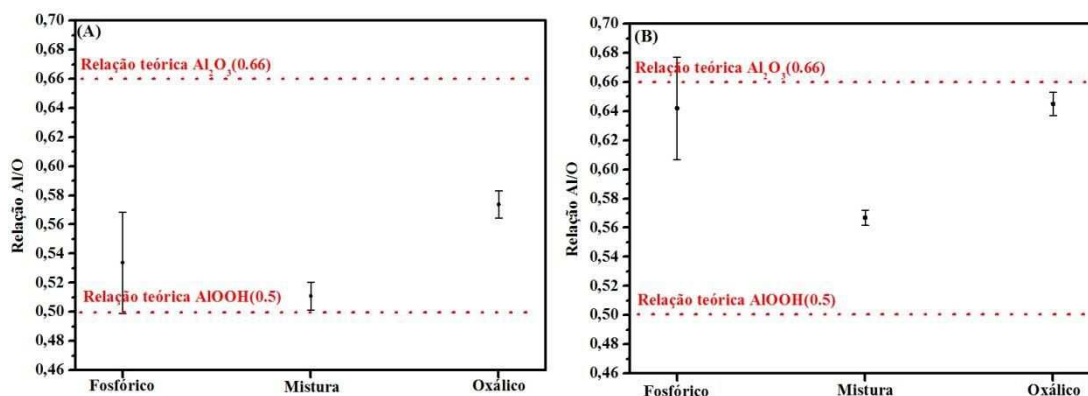


Figura 116: Relação entre Al/O para as camadas (A) 1 e (B) 2.

Além disso, a camada 1 é a que está em contato com o eletrólito, talvez, a relação Al/O obtida também tenha relação com o fato da camada externa do óxido estar mais contaminada, algo já reportado por diversos autores^[85,88,89]. Com relação à camada 2, a composição foi próxima de 0,66 quando se utilizou ácido fosfórico e oxálico. Desta forma, os valores obtidos de relação Al/O para as AAPs anodizadas em ácido fosfórico satisfaz o modelo de 2 camadas (Figura 115). Entretanto, o modelo proposto não é satisfatório para as demais condições de anodização. Para a AAP anodizada em ácido oxálico, é possível que ocorra a formação de 3 camadas (uma camada hidratada, uma contendo defeitos e a camada interna) e ao invés de 2 (camada hidratada e e a camada interna). Já quando foi utilizada a mistura destes ácidos o modelo da Figura 115 não pode ser considerado representativo, isto pode ser corroborado pelo valor de espessura da Tabela 5, que foram maiores para essa condição de anodização. Isto pode indicar que a formação de um gradiente de concentração dos elementos e defeitos, por isto, é preciso que seja realizada novas investigações utilizando um novo modelo com um maior número de camadas.

A diferença observada quando as anodizações foram feitas com misturas também pode estar relacionado com o fato de ter-se dois eletrólitos de naturezas diferentes misturados. Como cada ácido possui características exclusivas do ponto de vista de taxa de formação e dissolução, quando as anodizações foram feitas com a mistura sugere-se que o mecanismo de formação do óxido seja diferenciado podendo alterar as quantidades relativas dos elementos na composição final do óxido. Isso fica mais evidente quando se analisa as curvas de anodização obtidas para fabricação das membranas (Figura 117). De acordo com essa figura, o maior diferencial entre elas é o potencial máximo e estacionário atingido. Esses potenciais estão relacionados com o

início da formação dos poros e com a taxa em equilíbrio entre formação e dissolução do óxido, respectivamente. Percebe-se que com a utilização do ácido fosfórico os valores de potencial estacionário e potencial máximo foram maiores do que para a mistura dos ácidos, que apresentou valores intermediários, e para o ácido oxálico os valores desses potenciais foram menores. A natureza química do eletrólito e a taxa de formação do óxido são fatores que influenciam nesses potenciais.

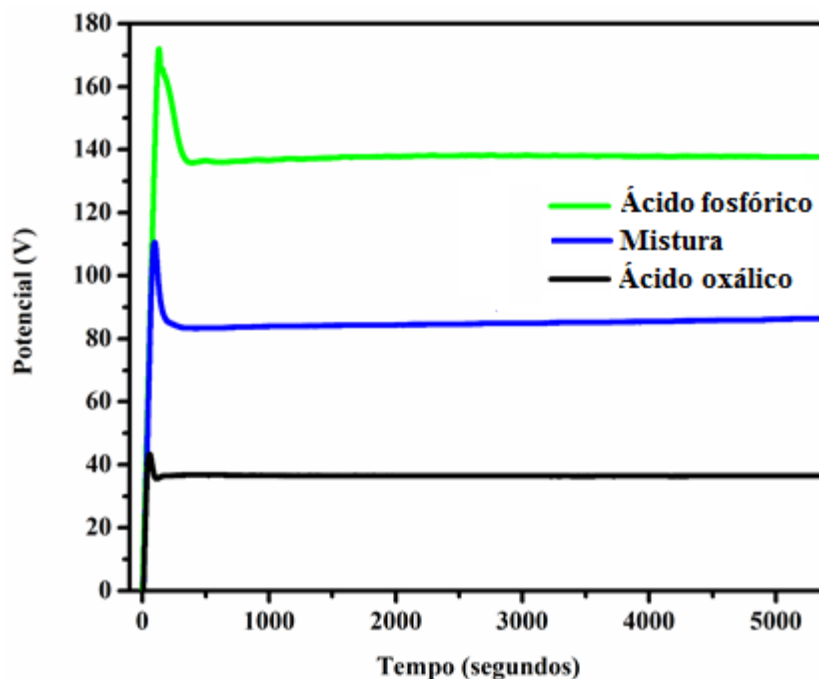


Figura 117: Curva de anodização das amostras anodizadas com diferentes eletrólitos

A partir da Figura 117 foi possível extrair das curvas de anodização valores como inclinação até que o potencial máximo fosse atingido, potencial máximo e estacionário, e a carga consumida até o fim do experimento. Os resultados estão dispostos na Tabela 6. Sabe-se que, para o modo potencioestático, a tensão de anodização está diretamente relacionada com a concentração e as características físico-químicas do ácido utilizado. Por exemplo, Santos ^[23] estabeleceu uma relação entre a condutividade dos eletrólitos (Λ_M) mais usuais e verificou que este parâmetro está relacionado com a faixa de potencial normalmente utilizada nesses experimentos.

A condutividade para os ácidos fosfórico, oxálico e sulfúrico varia da seguinte forma: $\Lambda_M(\text{H}_2\text{SO}_4) > \Lambda_M(\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4) > \Lambda_M(\text{H}_3\text{PO}_4)$ e as faixas de potencial utilizadas na anodização potencioestática para o ácido sulfúrico é 5-40 V, para o ácido oxálico é 30-140 V e para o ácido fosfórico é 80-200 V. A princípio, sugere-se que como no modo

galvanostático o sistema não é limitado em função do potencial aplicado, os processos que ocorrem durante a anodização não ficam limitados deixando o sistema livre para atingir o estado estacionário^[82]. Assim, os valores de potencial máximo e potencial estacionário estão relacionados com a condutividade dos eletrólitos utilizados nesse trabalho.

Tabela 6: Valores extraídos a partir das curvas de anodização

	Potencial máximo (V)	Inclinação (V/s)	Potencial estacionário (V)	Carga (C/cm ²)
Fosfórico	168,15 ± 5,31	6,66 ± 0,17	138,15 ± 0,50	1080,16 ± 0,72
Mistura	110,60 ± 0,14	5,24 ± 0,05	86,70 ± 0,56	1081,74 ± 0,02
Oxálico	43,75 ± 0,64	4,99 ± 0,09	37,25 ± 1,20	1082,74 ± 0,43

Outra possibilidade para explicar as mudanças observadas na Tabela 6 pode estar relacionada à razão do volume de expansão do óxido (razão de *Pilling–Bedworth*), que é a relação em volume entre óxido formado e alumínio consumido. Este fator depende da velocidade de dissolução na interface óxido/eletrólito e da incorporação dos ânions do eletrólito e hidroxilas. Sabe-se que o volume de expansão depende das condições de anodização, tendo em vista que são esses fatores que determinam a intensidade do campo elétrico, temperatura local e a cinética de transporte dos íons, o que por consequência está relacionando com as taxas de alumínio consumido e óxido sendo formado^[256,257]. Sugere-se que os valores de potencial estacionário observado em nossos experimentos (ácido fosfórico>mistura>ácido oxálico) tenham ocorrido em virtude da razão do volume de expansão ser diferente para cada caso, pois de acordo com Vrublevsky *et al.*^[258], em anodizações galvanostáticas, estes fatores são dependentes.

Por outro lado, pode-se ter uma contribuição em virtude de diferenças entre as constantes de ionização (pK_a) dos ácidos utilizados e, conseqüentemente, do pH final^[259,260]. Segundo Santos *et al.*, o pH pode influenciar na taxa de dissolução e formação do óxido^[23]. Os valores de pH para os eletrólitos utilizados foram 0,89 (ácido oxálico), 0,97 (mistura dos ácidos) e 1,08 (ácido fosfórico), e estão de acordo com a relação obtida entre os valores de potencial máximo e estacionário, ou seja, valores menores para ácido oxálico, intermediários para a mistura e maiores para ácido fosfórico.

A título de ilustração, a Figura 118 traz fotos das membranas de AAP preparadas, em que é possível perceber diferença na coloração do óxido poroso formado. A membrana obtida em ácido oxálico era incolor enquanto que as demais membranas

apresentaram coloração mais opaca, podendo-se atribuir essa diferença em virtude da ordenação dos poros e/ou da utilização do ácido fosfórico durante a anodização.



Figura 118: Fotografia das membranas de AAP.

Yuting Chen *et al.* [261] verificaram que a coloração do óxido poroso depende da pureza do alumínio, pois, em mesmas condições de síntese foi obtido óxido com diferentes cores, e os autores relacionaram isso a baixa ordenação do óxido poroso, que está relacionada a reflexão difusa da luz na superfície. Segundo Vrublevsky [258], quando se obtém membranas com coloração mais opaca pode significar que a camada porosa tem irregularidades com centros de defeitos que podem atuar como centros de dispersão de luz ocasionando a reflexão dos feixes em diversos ângulos (reflexão difusa). Quando a coloração obtida for incolor, a reflexão dos feixes ocorre em um único ângulo (reflexão especular) [261].

Xu *et al.* [163] também verificaram a diferença na coloração em filmes de AAP sem a remoção do substrato. Segundo os autores esse efeito com a ordenação dos poros de AAP produzidas em modo potencioestático em meio de ácido fosfórico e oxálico onde foram observadas colorações similares às observadas na Figura 118. Para os autores, a cor é mais saturada quando se utiliza ácido fosfórico em virtude da dispersão da luz refletida na interface alumínio/alumina. Além disso, a mudança do eletrólito ocasiona modificações no índice de refração efetivo das membranas o que também pode contribuir para a diferença citada.

Com o objetivo de avaliar a propriedade de emissão do óxido poroso, espectros de luminescência das membranas anodizadas em diferentes eletrólitos foram coletados (Figura 119). É possível verificar que a banda de emissão apresentou maior intensidade na região azul para a membrana de AAP produzida em ácido oxálico. Já para a membrana obtida em ácido fosfórico, a intensidade foi baixa, apresentando uma

pequena banda em, aproximadamente, 360 nm. Quando a membrana foi preparada pela mistura dos eletrólitos, esta apresentou um espectro com intensidade intermediária com três ombros distintos, em 388 nm, 410 nm e 440 nm.

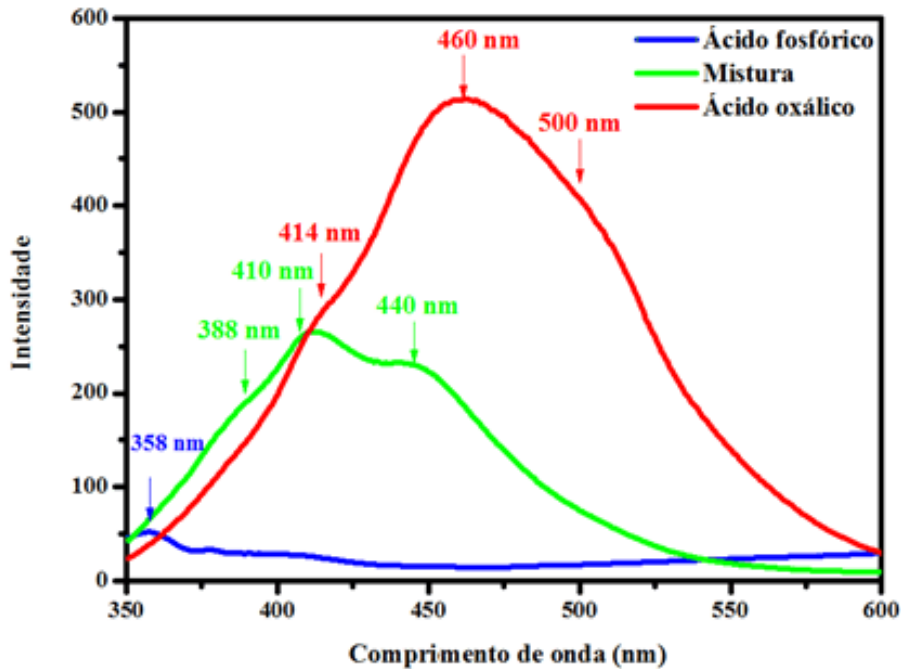


Figura 119: Espectro de luminescência das amostras presentes preparadas de acordo com a Tabela 1.

Vrublevsky *et al.* ^[60] atribuíram a maior intensidade de luminescência de filmes de AAP anodizados em ácido oxálico à presença de íons oxalato no óxido. Os autores relacionaram isto à estrutura deste diácido, no qual cada um dos carbonos presentes em sua estrutura apresenta hibridização sp^2 e tem 3 ligações σ e 1 ligação π , que está deslocalizada, como ilustra a Figura 120. A presença destas ligações deslocalizadas possibilita que a excitação dos íons oxalato ocorra de forma mais intensa nesta região do espectro ^[60,262].

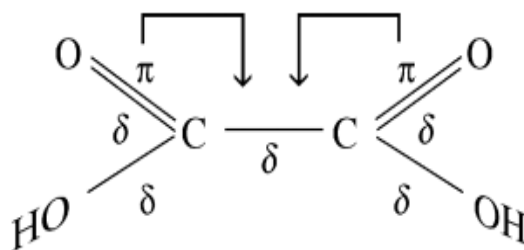


Figura 120: Ilustração da fórmula do ácido oxálico com as ligações π deslocalizadas ^[60].

De acordo com alguns autores, sugere-se que a incorporação dos íons oxalato pode ocorrer durante o processo de anodização na camada mais externa das paredes dos

poros do óxido [58,263]. As Equações 2 e 13 mostram as reações que ocorrem simultaneamente durante o crescimento de filmes de AAP. Nota-se que a Eq. 13 acontece somente quando se utiliza ácido oxálico. Assim, é possível que ocorra a substituição dos íons O^{-2} por íons $C_2O_4^{-2}$ no óxido deixando assim o filme de AAP “contaminado” com ânions oxalatos agregados em sua estrutura [252,253]



Entretanto, como a composição de carbono presente nas membranas de AAP obtidas neste trabalho foi baixa (~3%), acredita-se que a luminescência nesse caso esteja relacionada com a presença de centros de luminescência (centros F).

Alguns autores [264] afirmam que a luminescência da banda do azul é ocasionada pela formação de vacâncias que são geradas durante o processo de anodização enquanto o filme de AAP está crescendo. Isto ocorre, por consequência da eletrólise da água (Eq.15) em que são gerados íons O^{-2} que podem ser os responsáveis pela formação dos centros emissores que geram a banda de emissão na região entre 430-460 nm. Acredita-se que durante a anodização da AAP podem ser gerados três tipos diferentes de vacâncias: vacâncias de oxigênio duplamente ionizadas (centros F), vacância de oxigênio isoladamente ionizado (centros F^+) e vacâncias de oxigênio neutras ou sem elétrons (centros F^{++}). Para Wu *et al.* [265], os centros F^{++} são instáveis e, por isso, não pode-se atribuir que estes defeitos sejam responsáveis pela emissão observada em filmes de AAP quando se utiliza o ácido oxálico. Além disso, Huang *et al.* [162] atribuíram a banda na região azul sendo originada pela transição óptica em centros emissores F e F^+ .

Comparando-se os espectros obtidos para as membranas feitas em ácido oxálico e mistura de ácido oxálico e fosfórico é possível notar bandas em regiões próximas, como em 460 nm (para ácido oxálico), 440 nm (para mistura de ácidos), 414 nm (para ácido oxálico) e 410 nm (para mistura de ácidos). É possível que estas bandas estejam relacionadas, e que no caso da amostra de AAP produzida em mistura de ácido tenha ocorrido o processo de transferência de energia interna como fora observado por Yan Li *et al.* [266] que compararam espectros de luminescência de membranas de AAP anodizadas em mistura de ácidos sulfúrico e oxálico. Os autores notaram que a utilização da mistura destes ácidos na fabricação dos filmes de AAP ocasionava um deslocamento na banda, se comparados com o espectro obtido de uma amostra

preparada somente em ácido oxálico [263,266]. Já a membrana anodizada em ácido fosfórico foi a que apresentou menor intensidade de luminescência. Segundo Zhaojian *et al.* [164], acredita-se que a origem da luminescência em ácido oxálico e fosfórico é distinta, o que indica que quando se utiliza o ácido fosfórico durante a anodização os centros de luminescência são formados em menor quantidade.

6. Conclusões

Foi verificado como a ausência do eletropolimento interferiu na síntese dos filmes de AAP. Nesse ponto, foi possível constatar que quando o eletropolimento não era realizado as curvas de anodização ficaram distorcidas sem a indicação usual do potencial de máximo e estabilização do potencial estacionário. Isto levou a conclusão prévia de que a estrutura de AAP obtida sem eletropolimento apresentaria baixa ordenação de poros ou ausente. Esse resultado foi comprovado pelas medidas de MEV-FEG e com o auxílio do processamento de imagens através da técnica de FFT. Além disso, a caracterização óptica revelou que tanto as propriedades luminescentes como as propriedades absorptivas não apresentaram espectros com interferências. Esse resultado foi interpretado pela ausência da base de alumínio espelhado abaixo da AAP que permitiria as múltiplas reflexões na cavidade óptica e, conseqüentemente, o surgimento dos padrões de interferência. Logo, foi concluído que a etapa de eletropolimento, uma das etapas do pré-tratamento das amostras, é indispensável para se obter AAP com boa ordenação de poros e também com os padrões de interferência.

Com relação ao número de etapas, foi possível constatar diferenças nas curvas de anodização, sintoma que foi atribuído à ausência das concavidades que originam os poros quando o processo de anodização era realizado em apenas uma etapa. A comparação das amostras preparadas com uma ou duas etapas de anodização demonstrou grandes diferenças morfológicas, não sendo possível obter poros bem ordenados quando apenas uma etapa de anodização foi realizada. Além disso, comparando-se as espessuras de ambas as amostras, aquelas preparadas com duas etapas de anodização foram mais espessas, o que pode ter ocorrido porque a eficiência do processo foi concentrada no crescimento dos poros, enquanto que quando apenas uma etapa de anodização foi realizada, a cinética de formação dos poros foi menos eficiente promovendo a formação de AAP com mais defeitos. Já a caracterização óptica empregada nessa parte do estudo revelou a possibilidade de se obter os padrões de interferência de *Fabry-Pérot*. A comparação desses resultados levou em conta parâmetros como centroide das franjas e altura após a remoção da linha de base que permitiu uma análise precisa das diferenças entre os espectros. Para os espectros de luminescência, as franjas tiveram valores de máximo e largura similares, enquanto a altura e largura foram maiores em amostras preparadas utilizando duas etapas de

anodização. Já para os espectros de reflectância, tanto para os filmes obtidos com uma etapa como com duas etapas, a única mudança foi com relação ao valor máximo de cada franja. Isto correlacionado com a espessura do óxido poroso e no ordenamento dos poros.

Foi verificada também a influência da temperatura do eletrólito na síntese da alumina anódica porosa. Como resultado foi possível notar, que as curvas de anodização foram afetadas ocasionando diferenças na densidade de corrente mínima e estacionária, bem como na inclinação, que variaram com o aumento da temperatura. Estes comportamentos foram relacionados com o processo de formação e crescimento das estruturas porosas da AAP, pois a cinética do processo foi modificada com a alteração da temperatura do eletrólito. Além disso, a carga estimada para cada amostra foi maior conforme a temperatura aumentou. Isto permite afirmar que a espessura também aumenta visto que estes valores estão diretamente relacionados. Esse efeito foi comprovado com os cálculos em que foram estimadas a espessura a partir dos espectros de luminescência e reflectância de cada amostra estudada. Quanto à morfologia, foi possível constatar que os valores de diâmetro e distância entre poros permanecem constantes independentemente da temperatura do eletrólito aplicada, resultado condizente com o observado na literatura. Além disso, a porosidade das amostras também foi similar, visto que este parâmetro depende majoritariamente da distância entre poros e do diâmetro médio dos poros. Com relação às medidas ópticas, foram obtidos espectros de reflectância e luminescência, obtendo-se os padrões de interferência em todos os casos. No entanto, foi constatada diferenças no número de franjas para cada AAP sintetizada em condições diferentes. A partir dos espectros foi estimada a espessura para cada filme de AAP aplicando-se três técnicas diferentes: variação de energia, coeficiente angular da reta entre ordem da interferência e $1/\lambda$ e FFT. Os resultados revelaram que os cálculos feitos a partir da FFT apresentaram um pico de máximo maior para temperaturas maiores. Estes resultados foram relacionados aos valores obtidos da espessura da cavidade óptica (EOT) que aumentaram com o aumento da temperatura. Foi possível também estimar a espessura dos filmes de AAP a partir dos espectros de reflectância e luminescência para as três metodologias citadas. Para isto, foi utilizada a Equação de *Bruggemann* para calcular o valor de índice de refração efetivo e a equação de *Fabry-Pérot* para que fosse possível estimar a espessura. Comparando os resultados com o obtido via MEV foi possível verificar a validade

destes cálculos, principalmente quando os valores foram determinados pelo método do FFT do espectro de luminescência. Por fim, foi feita a estimativa de E_{sp}/D_p , para verificar melhores condições para utilização em plataformas de sensores ópticos. Apenas filmes de AAP sintetizadas acima de 15°C tiveram um valor maior que o citado o que, se analisado o espectro de luminescência, por exemplo, teria potencial de aplicação, visto que o espectro obtido era constituído de poucas franjas com intensidade bastante elevada.

Com relação a caracterização de composição, foi possível simular os espectros de RBS a partir de amostras sem o substrato de alumínio (membranas) sendo possível verificar a presença de contaminantes e a relação entre alumínio e oxigênio. Foi possível notar que existe a presença de contaminantes na camada mais superficial da alumina, mas estes representam menos de 3% do total da composição. Nas camadas mais profundas a relação entre Al/O é a ideal (0,66, pois Al_2O_3) quando os ácidos fosfórico e oxálico foram utilizados. Quando se utilizou a mistura dos ácidos essa relação foi menor, o que pode estar relacionado com diferentes taxas de formação e dissolução do óxido.

Com resultados obtidos a partir do RBS e as análises de luminescência foi possível inferir que para a banda da região azul para dos filmes de AAP quando o ácido oxálico é utilizado, existe uma contribuição maior dos centros F do que do oxalato de alumínio. Talvez isto esteja relacionado o a dinâmica de formação do óxido de AAP.

Referências bibliográficas

1. Sulka, G.D. Highly ordered anodic porous alumina formation by self-organized anodizing. In *Nanostructured materials in electrochemistry*, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA: 2008; pp 1-116.
2. Aslan, M.M. Nanostructuring of alumina optical waveguides by hot water treatment for tuning sensor output. *Thin Solid Films* **2012**, *520*, 2251-2256.
3. Mozalev, A.; Calavia, R.; Vázquez, R.M.; Gràcia, I.; Cané, C.; Correig, X.; Vilanova, X.; Gispert-Guirado, F.; Hubálek, J.; Llobet, E. Mems-microhotplate-based hydrogen gas sensor utilizing the nanostructured porous-anodic-alumina-supported wo_3 active layer. *International Journal of Hydrogen Energy* **2013**, *38*, 8011-8021.
4. Kumeria, T.; Yu, J.; Alsawat, M.; Kurkuri, M.D.; Santos, A.; Abell, A.D.; Losic, D. Photoswitchable membranes based on peptide-modified nanoporous anodic alumina: Toward smart membranes for on-demand molecular transport. *Advanced Materials* **2015**, *27*, 3019-3024.
5. Hu, X.; Pu, Y.J.; Ling, Z.Y.; Li, Y. Coloring of aluminum using photonic crystals of porous alumina with electrodeposited ag. *Optical Materials* **2009**, *32*, 382-386.
6. Král, Z.; Vojkúvka, L.; Garcia-Caurel, E.; Ferré-Borrull, J.; Marsal, L.F.; Pallarès, J. Calculation of angular-dependent reflectance and polarimetry spectra of nanoporous anodic alumina-based photonic crystal slabs. *Photonics and Nanostructures - Fundamentals and Applications* **2009**, *7*, 12-18.
7. Li, S.-Y.; Wang, J.; Wang, G.; Wang, J.-Z.; Wang, C.-W. Fabrication of one-dimensional alumina photonic crystals by anodization using a modified pulse-voltage method. *Materials Research Bulletin* **2015**, *68*, 42-48.
8. Sasaki, K.; Inoue, S.-i.; Nishio, K.; Masuda, H.; Otomo, A.; Yokoyama, S. Polymer microstructure embedded in two-dimensional photonic crystals and spectral properties. *Optical Materials* **2010**, *32*, 543-546.
9. Yogesh, N.; Yu, Q.; Ouyang, Z. Single- and multi-beam confinement of electromagnetic waves in a photonic crystal open cavity providing rapid heating and high temperatures. *Photonics and Nanostructures - Fundamentals and Applications* **2015**.
10. Bernardin, T.; Dupré, L.; Burnier, L.; Gentile, P.; Peyrade, D.; Zelsmann, M.; Buttard, D. Organized porous alumina membranes for high density silicon nanowires growth. *Microelectronic Engineering* **2011**, *88*, 2844-2847.
11. Lefeuvre, E.; Kim, K.H.; He, Z.B.; Maurice, J.L.; Châtelet, M.; Pribat, D.; Cojocar, C.S. Optimization of organized silicon nanowires growth inside porous anodic alumina template using hot wire chemical vapor deposition process. *Thin Solid Films* **2011**, *519*, 4603-4608.
12. Samanman, S.; Thammakhet, C.; Kanatharana, P.; Buranachai, C.; Thavarungkul, P. Novel template-assisted fabrication of porous gold nanowire arrays using a conductive-layer-free anodic alumina oxide membrane. *Electrochimica Acta* **2013**, *102*, 342-350.
13. Jha, H.; Kikuchi, T.; Sakairi, M.; Takahashi, H. Aluminum microstructures on anodic alumina for aluminum wiring boards. *ACS Applied Materials & Interfaces* **2010**, *2*, 774-777.
14. Sinn Aw, M.; Kurian, M.; Losic, D. Non-eroding drug-releasing implants with ordered nanoporous and nanotubular structures: Concepts for controlling drug release. *Biomaterials Science* **2014**, *2*, 10-34.

15. Law, C.S.; Santos, A.; Kumeria, T.; Losic, D. Engineered therapeutic-releasing nanoporous anodic alumina-aluminum wires with extended release of therapeutics. *ACS Applied Materials & Interfaces* **2015**, *7*, 3846-3853.
16. Santos, A.; Sinn Aw, M.; Bariana, M.; Kumeria, T.; Wang, Y.; Losic, D. Drug-releasing implants: Current progress, challenges and perspectives. *Journal of Materials Chemistry B* **2014**, *2*, 6157-6182.
17. Yamagami, A.; Kotera, S.; Ehara, Y.; Nishio, Y. Porous alumina for free-standing implants. Part i: Implant design and in vivo animal studies. *The Journal of Prosthetic Dentistry* **1988**, *59*, 689-695.
18. Jun, Y.-K.; Kim, W.H.; Kweon, O.-K.; Hong, S.-H. The fabrication and biochemical evaluation of alumina reinforced calcium phosphate porous implants. *Biomaterials* **2003**, *24*, 3731-3739.
19. Ho, J.S.; Toh, C.-S. A rapid low power ultra-violet light-assisted bacterial sensor for coliform determination. *American Journal of Analytical Chemistry* **2013**, *Vol.04No.10*, 8.
20. Kant, K.; Yu, J.; Priest, C.; Shapter, J.G.; Losic, D. Impedance nanopore biosensor: Influence of pore dimensions on biosensing performance. *Analytist* **2014**, *139*, 1134-1140.
21. Md Jani, A.M.; Losic, D.; Voelcker, N.H. Nanoporous anodic aluminium oxide: Advances in surface engineering and emerging applications. *Progress in Materials Science* **2013**, *58*, 636-704.
22. Lee, W.; Park, S.-J. Porous anodic aluminum oxide: Anodization and templated synthesis of functional nanostructures. *Chemical Reviews* **2014**, *114*, 7487-7556.
23. Alejandro, A.S. Structural engineering of nanoporous anodic alumina and applications. University Rovira i Virgili, Tarragona, 2010.
24. Chen, Y.; Santos, A.; Ho, D.; Wang, Y.; Kumeria, T.; Li, J.; Wang, C.; Losic, D. On the generation of interferometric colors in high purity and technical grade aluminum: An alternative green process for metal finishing industry. *Electrochimica Acta* **2015**, *174*, 672-681.
25. Liu, Y.; Chang, Y.; Ling, Z.; Hu, X.; Li, Y. Structural coloring of aluminum. *Electrochemistry Communications* **2011**, *13*, 1336-1339.
26. Guy, D.B.; John, M.S. Process of protecting surfaces of aluminum or aluminum alloys. Google Patents: 1930.
27. Lee, J.; Jung, U.; Kim, W.; Chung, W. Effects of residual water in the pores of aluminum anodic oxide layers prior to sealing on corrosion resistance. *Applied Surface Science* **2013**, *283*, 941-946.
28. Zheng, M.; Sakairi, M.; Jha, H. Influence of desiccation procedures on the surface wettability and corrosion resistance of porous aluminium anodic oxide films. *Corrosion Science* **2012**, *55*, 332-338.
29. Mozalev, A.; Sakairi, M.; Takahashi, H.; Habazaki, H.; Hubálek, J. Nanostructured anodic-alumina-based dielectrics for high-frequency integral capacitors. *Thin Solid Films* **2014**, *550*, 486-494.
30. Kadaba, P.K.; Dobbs, B. A proton magnetic relaxation study of the anodic oxide layer of aluminum electrolytic capacitors and of bayerite. *Materials Science and Engineering* **1982**, *54*, 265-271.
31. Keller, F.; Hunter, M.S.; Robinson, D.L. Structural features of oxide coatings on aluminum. *Journal of The Electrochemical Society* **1953**, *100*, 411-419.
32. O'Sullivan, J.P.; Wood, G.C. *The morphology and mechanism of formation of porous anodic films on aluminium*. 1970; Vol. 317, p 511-543.

33. Diggle, J.W.; Downie, T.C.; Goulding, C.W. Anodic oxide films on aluminum. *Chemical Reviews* **1969**, *69*, 365-405.
34. Thompson, G.; Wood, G. Treatise on materials science and technology. *Anodic films on aluminum* **1983**, 23.
35. Thompson, G.E.; Wood, G.C. Porous anodic film formation on aluminium. *Nature* **1981**, *290*, 230-232.
36. Masuda, H.; Fukuda, K. Ordered metal nanohole arrays made by a two-step replication of honeycomb structures of anodic alumina. *Science* **1995**, *268*, 1466-1468.
37. Sulka, G.D.; Brzózka, A.; Liu, L. Fabrication of diameter-modulated and ultrathin porous nanowires in anodic aluminum oxide templates. *Electrochimica Acta* **2011**, *56*, 4972-4979.
38. West, A.R. *Solid state chemistry and its applications*. Wiley: 1987.
39. Hilton Andrade de Mello, R.S.d.B. *Introdução à física dos semicondutores*. São Paulo 1975
40. Kovalenko, N.P.; Krasny, Y.P.; Krey, U. On the structure of amorphous metals. In *Physics of amorphous metals*, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA: 2005; pp 1-13.
41. Fierro, J.L.G. *Metal oxides: Chemistry and applications*. Taylor & Francis: 2005.
42. Y.-P. Zhao, G.-C.W., and T.-M. Lu , . *Characterization of amorphous and crystalline rough surface --principles and applications*. 2001; Vol. 37.
43. Krishnan, R. Fundamentals of semiconductor electrochemistry and photoelectrochemistry. In *Encyclopedia of electrochemistry*, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA: 2007.
44. Tenne, R.; Hodes, G. Selective (photo)electrochemical etching of semiconductor surfaces. *Surface Science* **1983**, *135*, 453-478.
45. Éidel'berg, M.I.; Tseitina, T.Z. Photoluminescence of anodic oxide films on aluminum. *J Appl Spectrosc* **1969**, *10*, 355-356.
46. Gao, T.; Meng, G.-W.; Zhang, L.-D. Origin of the blue luminescence in porous anodic alumina films formed in oxalic acid solutions. *Chinese Physics Letters* **2003**, *20*, 713.
47. Gardelis, S.; Nassiopoulou, A.G.; Gianneta, V.; Theodoropoulou, M. Photoluminescence-induced oscillations in porous anodic aluminum oxide films grown on si: Effect of the interface and porosity. *Journal of Applied Physics* **2010**, *107*, -.
48. Du, Y.C., W. L.; Mo, C.M.; Chen, J.; Zhang, L.D.; Zhu, X.G. Preparation and photoluminescence of alumina membranes with ordered pore arrays. *Applied Physics Letters* **1999**, *74*, 2951-2953.
49. Li, Y.; Li, G.H.; Meng, G.W.; Zhang, L.D.; Phillipp, F. Photoluminescence and optical absorption caused by the f + centres in anodic alumina membranes. *Journal of Physics: Condensed Matter* **2001**, *13*, 2691.
50. Kortov, V.S.; Mil'man, I.I.; Nikiforov, S.V.; Pelenev, V.E. Mechanism of f-center luminescence in anion-defective aluminum oxide single crystals. *Phys. Solid State* **2003**, *45*, 1260-1266.
51. Momida, H.; Nigo, S.; Kido, G.; Ohno, T. Effect of vacancy-type oxygen deficiency on electronic structure in amorphous alumina. *Applied Physics Letters* **2011**, *98*, -.
52. Surdo, A.I.; Kortov, V.S.; Pustovarov, V.A.; Yakovlev, V.Y. Uv luminescence of f-centers in aluminum oxide. *physica status solidi (c)* **2005**, *2*, 527-530.

53. Tao, G.; Guowen, M.; Lide, Z. Ultraviolet photoluminescence of porous anodic alumina films. *Chinese Science Bulletin* **2003**, *48*, 1090-1092.
54. Uri F. Zhukovskii, E.A.K., Robert A. Evarestov, Donald E. Ellis. Periodic models in quantum chemical simulations of f centers in crystalline metal oxides. *Journal of Quantum Chemistry*, **2007**, *107*, 2956–2985.
55. Liu, Y.-F.; Tu, Y.-F.; Huang, S.-Y.; Sang, J.-P.; Zou, X.-W. Effect of etch-treatment upon the intensity and peak position of photoluminescence spectra for anodic alumina films with ordered nanopore array. *J Mater Sci* **2009**, *44*, 3370-3375.
56. Gopal Khan, G.; Singh, A.K.; Mandal, K. Structure dependent photoluminescence of nanoporous amorphous anodic aluminium oxide membranes: Role of f^+ center defects. *Journal of Luminescence* **2013**, *134*, 772-777.
57. Huang, G.S.; Wu, X.L.; Mei, Y.F.; Shao, X.F.; Siu, G.G. Strong blue emission from anodic alumina membranes with ordered nanopore array. *Journal of Applied Physics* **2003**, *93*, 582-585.
58. Vrublevsky, I.; Chernyakova, K.; Ispas, A.; Bund, A.; Gaponik, N.; Dubavik, A. Photoluminescence properties of heat-treated porous alumina films formed in oxalic acid. *Journal of Luminescence* **2011**, *131*, 938-942.
59. Tao, G.; Guowen, M.; Lide, Z. Blue luminescence in porous anodic alumina films: The role of the oxalic impurities. *Journal of Physics: Condensed Matter* **2003**, *15*, 2071.
60. Vrublevsky, I.; Jagminas, A.; Hemeltjen, S.; Goedel, W.A. Effect of heat treatment on the structure of incorporated oxalate species and photoluminescent properties of porous alumina films formed in oxalic acid. *Applied Surface Science* **2008**, *254*, 7326-7330.
61. Yamamoto, Y.; Baba, N.; Tajima, S. Coloured materials and photoluminescence centres in anodic film on aluminium. *Nature* **1981**, *289*, 572-574.
62. Gao, T.; Meng, G.; Zhang, L. Ultraviolet photoluminescence of porous anodic alumina films. *Chinese Science Bulletin* **2003**, *48*, 1090-1092.
63. Trivinho-Strixino, F.; Guerreiro, H.A.; Gomes, C.S.; Pereira, E.C.; Guimarães, F.E.G. Active waveguide effects from porous anodic alumina: An optical sensor proposition. *Applied Physics Letters* **2010**, *97*, -.
64. Santos, A.; Macías, G.; Ferré-Borrull, J.; Pallarès, J.; Marsal, L.F. Photoluminescent enzymatic sensor based on nanoporous anodic alumina. *ACS Applied Materials & Interfaces* **2012**, *4*, 3584-3588.
65. Jin, Z.; Meng, F.; Liu, J.; Li, M.; Kong, L.; Liu, J. A novel porous anodic alumina based capacitive sensor towards trace detection of pcbs. *Sensors and Actuators B: Chemical* **2011**, *157*, 641-646.
66. Gaponenko, N.V.; Molchan, I.S.; Thompson, G.E.; Skeldon, P.; Pakes, A.; Kudrawiec, R.; Bryja, L.; Misiewicz, J. Photoluminescence of eu-doped titania xerogel spin-on deposited on porous anodic alumina. *Sensors and Actuators A: Physical* **2002**, *99*, 71-73.
67. Mombello, D.; Pira, N.L.; Belforte, L.; Perlo, P.; Innocenti, G.; Bossi, S.; Maffei, M.E. Porous anodic alumina for the adsorption of volatile organic compounds. *Sensors and Actuators B: Chemical* **2009**, *137*, 76-82.
68. An, H.; An, J.; Kim, B.-W. Improvement of sensitivity in an interferometry by controlling pore size on the anodic aluminum oxide chip pore-widening technique. *Korean J. Chem. Eng.* **2009**, *26*, 160-164.

69. Kumeria, T.; Rahman, M.M.; Santos, A.; Ferré-Borrull, J.; Marsal, L.F.; Losic, D. Structural and optical nanoengineering of nanoporous anodic alumina rugate filters for real-time and label-free biosensing applications. *Analytical Chemistry* **2014**, *86*, 1837-1844.
70. Da Róz, A.L.L., F. L.; Ferreira, M.; Oliveira Jr, O. N. *Grandes áreas da nanociência: Princípios e aplicações*. Elsevier, Ed. Rio de Janeiro, 2015; Vol. 2.
71. Li, F.; Zhang, L.; Metzger, R.M. On the growth of highly ordered pores in anodized aluminum oxide. *Chemistry of Materials* **1998**, *10*, 2470-2480.
72. Masuda, H.; Nakao, M.; Tamamura, T.; Asoh, H. In *Fabrication of ordered nanostructure based on anodic porous alumina*, 1998; pp 74-81.
73. Santos, A.; Vojkuvka, L.; Pallarés, J.; Ferré-Borrull, J.; Marsal, L.F. In situ electrochemical dissolution of the oxide barrier layer of porous anodic alumina fabricated by hard anodization. *Journal of Electroanalytical Chemistry* **2009**, *632*, 139-142.
74. Zhao, Y.; Chen, M.; Zhang, Y.; Xu, T.; Liu, W. A facile approach to formation of through-hole porous anodic aluminum oxide film. *Materials Letters* **2005**, *59*, 40-43.
75. Han, C.Y.; Willing, G.A.; Xiao, Z.; Wang, H.H. Control of the anodic aluminum oxide barrier layer opening process by wet chemical etching. *Langmuir* **2006**, *23*, 1564-1568.
76. Lo, D.; Budiman, R.A. Fabrication and characterization of porous anodic alumina films from impure aluminum foils. *Journal of The Electrochemical Society* **2007**, *154*, C60-C66.
77. Rehn, L.E.; Kestel, B.J.; Baldo, P.M.; Hiller, J.; McCormick, A.W.; Birtcher, R.C. Self-organized porous-alumina implantation masks for generating nanoscale arrays. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms* **2003**, *206*, 490-494.
78. Zhao, X.; Seo, S.-K.; Lee, U.-J.; Lee, K.-H. Controlled electrochemical dissolution of anodic aluminum oxide for preparation of open-through pore structures. *Journal of The Electrochemical Society* **2007**, *154*, C553-C557.
79. Erdogan, P.; Yuksel, B.; Birol, Y. Effect of chemical etching on the morphology of anodic aluminum oxides in the two-step anodization process. *Applied Surface Science* **2012**, *258*, 4544-4550.
80. Han, X.Y.; Shen, W.Z. Improved two-step anodization technique for ordered porous anodic aluminum membranes. *Journal of Electroanalytical Chemistry* **2011**, *655*, 56-64.
81. Jeon, G.-J.; Kim, W.Y.; Lee, H.C. New selective two-step anodization of porous anodic alumina for thin-film encapsulation. *Microelectronic Engineering* **2013**, *103*, 99-105.
82. 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* **2010**, *136*, 68-74.
83. Zhou, L.; Guo, Y.; Yagi, M.; Sakurai, M.; Kameyama, H. Investigation of a novel porous anodic alumina plate for methane steam reforming: Hydrothermal stability, electrical heating possibility and reforming reactivity. *International Journal of Hydrogen Energy* **2009**, *34*, 844-858.
84. Santos, A.; Balderrama, V.S.; Alba, M.; Formentín, P.; Ferré-Borrull, J.; Pallarés, J.; Marsal, L.F. Nanoporous anodic alumina barcodes: Toward smart optical biosensors. *Advanced Materials* **2012**, *24*, 1050-1054.

85. Han, H.; Park, S.-J.; Jang, J.S.; Ryu, H.; Kim, K.J.; Baik, S.; Lee, W. In situ determination of the pore opening point during wet-chemical etching of the barrier layer of porous anodic aluminum oxide: Nonuniform impurity distribution in anodic oxide. *ACS Applied Materials & Interfaces* **2013**, *5*, 3441-3448.
86. Sarganov, V.; Jansson, C.; Nielsen, J.G.; Morgen, P.; Gorokh, G.; Larsen, A.N. Different stages of aluminium anodization studied with depth profiling techniques. *Electrochimica Acta* **1988**, *33*, 517-519.
87. Furneaux, R.C.; Rigby, W.R.; Davidson, A.P. The formation of controlled-porosity membranes from anodically oxidized aluminium. *Nature* **1989**, *337*, 147-149.
88. DeWitt, S.; Thornton, K. Model for anodic film growth on aluminum with coupled bulk transport and interfacial reactions. *Langmuir* **2014**, *30*, 5314-5325.
89. Stepniowski WJ, N.M., Michalska-Domańska M, Nowak-Stepniowska A, Kaliszewski M, et; al. Fabrication and luminescence of anodic alumina with incorporated vanadyl citrate chelate anions. *Journal of Materials Science & Nanotechnology* **2014**, *1*, 1-7.
90. Thamida, S.K.; Chang, H.-C. Nanoscale pore formation dynamics during aluminum anodization. *Chaos: An Interdisciplinary Journal of Nonlinear Science* **2002**, *12*, 240-251.
91. G.S. Huang, X.L.W., G.G. Siu, Paul K. Chu On the origin of light emission from porous anodic alumina formed in sulfuric acid. *Solid State Communications* **2006** *137*, 621–624.
92. Efeoglu, H.; Karacali, T.; Meral, K.; Erdogan, İ.Y.; Onganer, Y. Anodization of aluminium thin films on psi and annihilation of strong luminescence from Al_2O_3 . *Journal of Luminescence* **2010**, *130*, 157-162.
93. Ghrib, M.; Ouertani, R.; Gaidi, M.; Khedher, N.; Salem, M.B.; Ezzaouia, H. Effect of annealing on photoluminescence and optical properties of porous anodic alumina films formed in sulfuric acid for solar energy applications. *Applied Surface Science* **2012**, *258*, 4995-5000.
94. Stojadinovic, S.; Nedic, Z.; Belca, I.; Vasilic, R.; Kasalica, B.; Petkovic, M.; Zekovic, L. The effect of annealing on the photoluminescent and optical properties of porous anodic alumina films formed in sulfuric acid. *Applied Surface Science* **2009**, *256*, 763-767.
95. Mukhurov, N.I.; Zhvavyi, S.P.; Terekhov, S.N.; Panarin, A.Y.; Kotova, I.F.; Pershukevich, P.P.; Khodasevich, I.A.; Gasenkova, I.V.; Orlovich, V.A. Influence of electrolyte composition on photoluminescent properties of anodic aluminum oxide. *J Appl Spectrosc* **2008**, *75*, 214-218.
96. Eremenko, S.P.; Sandulov, D.B.; Kolomiets, L.I.; Malinovskaya, O.N. Infrared spectra of anodic oxide films. *J Appl Spectrosc* **1981**, *35*, 791-796.
97. Yang, Y.; Gao, Q. Influence of sulfosalicylic acid in the electrolyte on the optical properties of porous anodic alumina membranes. *Physics Letters A* **2004**, *333*, 328-333.
98. Oliveira, J.d.C.P.T.d.; Padilha, A.F. Caracterização microestrutural dos alumínios comerciais aa1100, aa1050 e aa1070 e do alumínio superpuro aa1199. *Rem: Revista Escola de Minas* **2009**, *62*, 373-378.
99. Kay Geels, S. The true microstructure of materials. *Materialographic Preparation from Sorby to the Present* **1998**, 5-13.
100. Venkannah, S. Metallurgy. *Materials Science* **2004**.

101. Alam, K.M.; Singh, A.P.; Bodepudi, S.C.; Pramanik, S. Fabrication of hexagonally ordered nanopores in anodic alumina: An alternative pretreatment. *Surface Science* **2011**, *605*, 441-449.
102. Bensalah, W.; Feki, M.; Wery, M.; Ayedi, H.F. Chemical dissolution resistance of anodic oxide layers formed on aluminum. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China* **2011**, *21*, 1673-1679.
103. Gabe, D.R. Toward a universal electropolishing solution. *Metallography* **1972**, *5*, 415-421.
104. Gabe, D.R. Electropolishing of mild steel in phosphoric and perchloric acid containing electrolytes. *Corrosion Science* **1973**, *13*, 175-185.
105. Holló, M.G. A new interpretation of the substructure of electropolished aluminium surfaces. *Acta Metallurgica* **1960**, *8*, 265-268.
106. Ji, L.; Huang, K.; Li, Y.; Wu, Z.; Kang, J. Large-area self-ordered aluminium sub-micrometre dot arrays prepared by electropolishing on polycrystalline aluminium at constant current. *Corrosion Science* **2011**, *53*, 2914-2917.
107. Kong, L.-B.; Huang, Y.; Guo, Y.; Li, H.-L. A facile approach to preparation of nanostripes on the electropolished aluminum surface. *Materials Letters* **2005**, *59*, 1656-1659.
108. Le Coz, F.; Arurault, L.; Datas, L. Chemical analysis of a single basic cell of porous anodic aluminium oxide templates. *Materials Characterization* **2010**, *61*, 283-288.
109. Ma, D.; Li, S.; Liang, C. Electropolishing of high-purity aluminium in perchloric acid and ethanol solutions. *Corrosion Science* **2009**, *51*, 713-718.
110. Ono, S.; Saito, M.; Asoh, H. Self-ordering of anodic porous alumina formed in organic acid electrolytes. *Electrochimica Acta* **2005**, *51*, 827-833.
111. Peck Jr, W.F.; Nakahara, S. Preparation and electropolishing of thin gold disc specimens for transmission-electron-microscope examinations. *Metallography* **1978**, *11*, 347-354.
112. Poinern, G.E.J.; Ali, N.; Fawcett, D. Progress in nano-engineered anodic aluminum oxide membrane development. *Materials* **2011**, *4*, 487-526.
113. Rahimi, M.H.; Tabaian, S.H.; Marashi, S.P.H.; Amiri, M.; Dalaly, M.M.; Saramad, S.; Ramazani, A.; Zolfaghari, A. The effect of aluminum electropolishing on nano-pores arrangement in anodic alumina membranes. *International Journal of Modern Physics B* **2008**, *22*, 3267-3277.
114. Rauf, A.; Mehmood, M.; Ahmed, M.; ul Hasan, M.; Aslam, M. Effects of ordering quality of the pores on the photoluminescence of porous anodic alumina prepared in oxalic acid. *Journal of Luminescence* **2010**, *130*, 792-800.
115. Chung, C.-K.; Liao, M.-W.; Lee, C.-T.; Chang, H.-C. Anodization of nanoporous alumina on impurity-induced hemisphere curved surface of aluminum at room temperature. *Nanoscale Research Letters* **2011**, *6*, 596.
116. Groshart, E. Anodizing as a pretreatment for aluminum. *Metal Finishing* **1999**, *97*, 92-93.
117. Tsangaraki-Kaplanoglou, I.; Theohari, S.; Dimogerontakis, T.; Wang, Y.-M.; Kuo, H.-H.; Kia, S. Effect of alloy types on the anodizing process of aluminum. *Surface and Coatings Technology* **2006**, *200*, 2634-2641.
118. Chung, C.K.; Chang, W.T.; Liao, M.W.; Chang, H.C. Effect of pulse voltage and aluminum purity on the characteristics of anodic aluminum oxide using hybrid pulse anodization at room temperature. *Thin Solid Films* **2011**, *519*, 4754-4758.

119. Zhang, D.; Dong, G.; Chen, Y.; Zeng, Q. Electrophoretic deposition of ptfе particles on porous anodic aluminum oxide film and its tribological properties. *Applied Surface Science* **2014**, *290*, 466-474.
120. Michalska-Domańska, M.; Norek, M.; Stepniowski, W.J.; Budner, B. Fabrication of high quality anodic aluminum oxide (aao) on low purity aluminum—a comparative study with the aao produced on high purity aluminum. *Electrochimica Acta* **2013**, *105*, 424-432.
121. Garcia-Vergara, S.J.; Skeldon, P.; Thompson, G.E.; Habazaki, H. A flow model of porous anodic film growth on aluminium. *Electrochimica Acta* **2006**, *52*, 681-687.
122. Chung, C.K.; Chang, W.T.; Liao, M.W.; Chang, H.C. Improvement of pore distribution uniformity of nanoporous anodic aluminum oxide with pulse reverse voltage on low-and-high-purity aluminum foils. *Materials Letters* **2012**, *88*, 104-107.
123. Wei, X.-w.; Chen, C.-y. Influence of oxidation heat on hard anodic film of aluminum alloy. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China* **2012**, *22*, 2707-2712.
124. Zaraska, L.; Sulka, G.D.; Szeremeta, J.; Jaskuła, M. Porous anodic alumina formed by anodization of aluminum alloy (aa1050) and high purity aluminum. *Electrochimica Acta* **2010**, *55*, 4377-4386.
125. Thompson, G.E. Porous anodic alumina: Fabrication, characterization and applications. *Thin Solid Films* **1997**, *297*, 192-201.
126. Liu, J.; Liu, S.; Zhou, H.; Xie, C.; Huang, Z.; Fu, C.; Kuang, Y. Preparation of self-ordered nanoporous anodic aluminum oxide membranes by combination of hard anodization and mild anodization. *Thin Solid Films* **2014**, *552*, 75-81.
127. Masahiko, Y.; Hiroki, O.; Akinori, Y. Rapid fabrication of an ordered nano-dot array by the combination of nano-plastic forming and annealing methods. *Journal of Micromechanics and Microengineering* **2011**, *21*, 125017.
128. Zhang, R.; Jiang, K.; Zhu, Y.; Qi, H.; Ding, G. Ultrasound-assisted anodization of aluminum in oxalic acid. *Applied Surface Science* **2011**, *258*, 586-589.
129. Zaraska, L.; Sulka, G.D.; Jaskuła, M. The effect of n-alcohols on porous anodic alumina formed by self-organized two-step anodizing of aluminum in phosphoric acid. *Surface and Coatings Technology* **2010**, *204*, 1729-1737.
130. Jagminas, A.; Bigelienė, D.; Mikulskas, I.; Tomašiūnas, R. Growth peculiarities of aluminum anodic oxide at high voltages in diluted phosphoric acid. *Journal of Crystal Growth* **2001**, *233*, 591-598.
131. Stojadinovic, S.; Zekovic, L.; Belca, I.; Kasalica, B. Galvanoluminescence of oxide films formed by anodization of aluminum in phosphoric acid. *Electrochemistry Communications* **2004**, *6*, 427-431.
132. Vrublevsky, I.; Parkoun, V.; Schreckenbach, J.; Goedel, W.A. Dissolution behaviour of the barrier layer of porous oxide films on aluminum formed in phosphoric acid studied by a re-anodizing technique. *Applied Surface Science* **2006**, *252*, 5100-5108.
133. Vrublevsky, I.; Parkoun, V.; Schreckenbach, J. Analysis of porous oxide film growth on aluminum in phosphoric acid using re-anodizing technique. *Applied Surface Science* **2005**, *242*, 333-338.
134. Parkhutik, V.; Matveeva, E.; Perez, R.; Alamo, J.; Beltrán, D. Mechanism of large oscillations of anodic potential during anodization of silicon in h3po4/hf solutions. *Materials Science and Engineering: B* **2000**, *69-70*, 553-558.

135. Yakovleva, N.M.; Anicai, L.; Yakovlev, A.N.; Dima, L.; Khanina, E.Y.; Buda, M.; Chupakhina, E.A. Structural study of anodic films formed on aluminum in nitric acid electrolyte. *Thin Solid Films* **2002**, *416*, 16-23.
136. Patermarakis, G.; Moussoutzakis, K. Interpretation of the promoting effect of sulphate salt additives on the development of non-uniform pitted porous anodic Al_2O_3 films in H_2SO_4 electrolyte by a transport phenomenon analysis theory. *Corrosion Science* **2002**, *44*, 1737-1753.
137. Schwirn, K.; Lee, W.; Hillebrand, R.; Steinhart, M.; Nielsch, K.; Gösele, U. Self-ordered anodic aluminum oxide formed by H_2SO_4 hard anodization. *ACS Nano* **2008**, *2*, 302-310.
138. Bensalah, W.; Elleuch, K.; Feki, M.; Wery, M.; Gigandet, M.P.; Ayedi, H.F. Optimization of mechanical and chemical properties of sulphuric anodized aluminium using statistical experimental methods. *Materials Chemistry and Physics* **2008**, *108*, 296-305.
139. Patermarakis, G.; Chandrinou, J.; Moussoutzakis, K. Interface physicochemical processes controlling sulphate anion incorporation in porous anodic alumina and their dependence on the thermodynamic and transport properties of cations. *Journal of Electroanalytical Chemistry* **2001**, *510*, 59-66.
140. Parkhutik, V.P.; Belov, V.T.; Chernykh, M.A. Study of aluminium anodization in sulphuric and chromic acid solutions—ii. Oxide morphology and structure. *Electrochimica Acta* **1990**, *35*, 961-966.
141. Nagayama, M.; Tamura, K. Dissolution of the anodic oxide film on aluminium in a sulphuric acid solution. *Electrochimica Acta* **1967**, *12*, 1097-1107.
142. Sulka, G.D.; Parkoła, K.G. Temperature influence on well-ordered nanopore structures grown by anodization of aluminium in sulphuric acid. *Electrochimica Acta* **2007**, *52*, 1880-1888.
143. Sulka, G.D.; Stepniowski, W.J. Structural features of self-organized nanopore arrays formed by anodization of aluminum in oxalic acid at relatively high temperatures. *Electrochimica Acta* **2009**, *54*, 3683-3691.
144. Li, X.-f.; Chen, D.; Chen, Z.; Wu, Y.; Wang, M.-l.; Ma, N.-h.; Wang, H.-w. Stability of nanopore formation in aluminum anodization in oxalic acid. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China* **2012**, *22*, Supplement 1, s105-s109.
145. Stepniowski, W.J.; Nowak-Stepniowska, A.; Bojar, Z. Quantitative arrangement analysis of anodic alumina formed by short anodizations in oxalic acid. *Materials Characterization* **2013**, *78*, 79-86.
146. Wang, J.; Wang, C.-W.; Li, Y.; Liu, W.-M. Optical constants of anodic aluminum oxide films formed in oxalic acid solution. *Thin Solid Films* **2008**, *516*, 7689-7694.
147. Mei, Y.F.; Siu, G.G.; Huang, G.S.; Wu, X.L. Nanoscale islands and color centers in porous anodic alumina on silicon fabricated by oxalic acid. *Applied Surface Science* **2004**, *230*, 393-397.
148. Mozalev, A.; Poznyak, A.; Mozaleva, I.; Hassel, A.W. The voltage-time behaviour for porous anodizing of aluminium in a fluoride-containing oxalic acid electrolyte. *Electrochemistry Communications* **2001**, *3*, 299-305.
149. Shimizu, K.; Habazaki, H.; Skeldon, P.; Thompson, G.E.; Wood, G.C. Migration of oxalate ions in anodic alumina. *Electrochimica Acta* **2001**, *46*, 4379-4382.

150. Jagminas, A.; Vrublevsky, I.; Kuzmarskytė, J.; Jasulaitienė, V. Composition, structure and electrical properties of alumina barrier layers grown in fluoride-containing oxalic acid solutions. *Acta Materialia* **2008**, *56*, 1390-1398.
151. Voon, C.H.; Derman, M.N.; Hashim, U.; Ahmad, K.R.; Foo, K.L. Effect of temperature of oxalic acid on the fabrication of porous anodic alumina from Al-Mn alloys. *Journal of Nanomaterials* **2013**, *2013*, 8.
152. Sulka, G.D.; Brzózka, A.; Zaraska, L.; Jaskuła, M. Through-hole membranes of nanoporous alumina formed by anodizing in oxalic acid and their applications in fabrication of nanowire arrays. *Electrochimica Acta* **2010**, *55*, 4368-4376.
153. Mozalev, A.; Mozaleva, I.; Sakairi, M.; Takahashi, H. Anodic film growth on Al layers and Ta-Al metal bilayers in citric acid electrolytes. *Electrochimica Acta* **2005**, *50*, 5065-5075.
154. Kikuchi, T.; Wachi, Y.; Sakairi, M.; Suzuki, R.O. Aluminum bulk micromachining through an anodic oxide mask by electrochemical etching in an acetic acid/perchloric acid solution. *Microelectronic Engineering* **2013**, *111*, 14-20.
155. Chernyakova, K.V.; Vrublevsky, I.A.; Ivanovskaya, M.I.; Kotsikau, D.A. Impurity-defect structure of anodic aluminum oxide produced by two-sided anodizing in tartaric acid. *J Appl Spectrosc* **2012**, *79*, 76-82.
156. Surganov, V.F.; Gorokh, G.G. Anodic oxide cellular structure formation on aluminum films in tartaric acid electrolyte. *Materials Letters* **1993**, *17*, 121-124.
157. Vrublevsky, I.A.; Chernyakova, K.V.; Ispas, A.; Bund, A.; Zavadski, S. Optical properties of thin anodic alumina membranes formed in a solution of tartaric acid. *Thin Solid Films* **2014**, *556*, 230-235.
158. Kikuchi, T.; Yamamoto, T.; Suzuki, R.O. Growth behavior of anodic porous alumina formed in malic acid solution. *Applied Surface Science* **2013**, *284*, 907-913.
159. Kikuchi, T.; Yamamoto, T.; Natsui, S.; Suzuki, R.O. Fabrication of anodic porous alumina by squaric acid anodizing. *Electrochimica Acta* **2014**, *123*, 14-22.
160. Alaba O. Araoyinbo, A.R., Mohd Nazree Derman, Khairul Rafezi Ahmad Room temperature anodization of aluminum and the effect of the electrochemical cell in the formation of porous alumina films from acid and alkaline electrolytes. *Advanced materials letters* **2012**, *3*, 273-278
161. Zaraska, L.; Sulka, G.D.; Jaskuła, M. Porous anodic alumina membranes formed by anodization of Al1050 alloy as templates for fabrication of metallic nanowire arrays. *Surface and Coatings Technology* **2010**, *205*, 2432-2437.
162. Wang, J.; Wang, C.-W.; Li, S.-Y.; Zhou, F. The effect of oxalic and sulfuric ions on the photoluminescence of anodic aluminum oxide formed in a mixture of sulfuric and oxalic acid. *Appl Phys A* **2009**, *94*, 939-942.
163. Xu, Q.; Sun, H.-Y.; Yang, Y.-H.; Liu, L.-H.; Li, Z.-Y. Optical properties and color generation mechanism of porous anodic alumina films. *Applied Surface Science* **2011**, *258*, 1826-1830.
164. Zhaojian, L.; Kelong, H. Blue luminescence in porous anodic alumina films. *Journal of Physics: Condensed Matter* **2007**, *19*, 216203.
165. Song, Y.; Jiang, L.; Qi, W.; Lu, C.; Zhu, X.; Jia, H. High-field anodization of aluminum in concentrated acid solutions and at higher temperatures. *Journal of Electroanalytical Chemistry* **2012**, *673*, 24-31.

166. Zhao, N.-Q.; Jiang, X.-X.; Shi, C.-S.; Li, J.-J.; Zhao, Z.-G.; Du, X.-W. Effects of anodizing conditions on anodic alumina structure. *J Mater Sci* **2007**, *42*, 3878-3882.
167. Stępniewski, W.J.; Norek, M.; Michalska-Domańska, M.; Bombalska, A.; Nowak-Stępniewska, A.; Kwaśny, M.; Bojar, Z. Fabrication of anodic aluminum oxide with incorporated chromate ions. *Applied Surface Science* **2012**, *259*, 324-330.
168. Song, C.; Shi, W.; Jiang, H.; Tu, J.; Ge, D. Ph-sensitive characteristics of poly(acrylic acid)-functionalized anodic aluminum oxide (aao) membranes. *Journal of Membrane Science* **2011**, *372*, 340-345.
169. Chung, C.K.; Chang, W.T.; Liao, M.W.; Chang, H.C.; Lee, C.T. Fabrication of enhanced anodic aluminum oxide performance at room temperatures using hybrid pulse anodization with effective cooling. *Electrochimica Acta* **2011**, *56*, 6489-6497.
170. Brevnov, D.A.; Rama Rao, G.V.; López, G.P.; Atanassov, P.B. Dynamics and temperature dependence of etching processes of porous and barrier aluminum oxide layers. *Electrochimica Acta* **2004**, *49*, 2487-2494.
171. Stępniewski, W.J.; Bojar, Z. Synthesis of anodic aluminum oxide (aao) at relatively high temperatures. Study of the influence of anodization conditions on the alumina structural features. *Surface and Coatings Technology* **2011**, *206*, 265-272.
172. Lee, J.; Kim, Y.; Jung, U.; Chung, W. Thermal conductivity of anodized aluminum oxide layer: The effect of electrolyte and temperature. *Materials Chemistry and Physics* **2013**, *141*, 680-685.
173. Chung, C.K.; Liao, M.W.; Chang, H.C.; Lee, C.T. Effects of temperature and voltage mode on nanoporous anodic aluminum oxide films by one-step anodization. *Thin Solid Films* **2011**, *520*, 1554-1558.
174. Stępniewski, W.J.; Nowak-Stępniewska, A.; Presz, A.; Czujko, T.; Varin, R.A. The effects of time and temperature on the arrangement of anodic aluminum oxide nanopores. *Materials Characterization* **2014**, *91*, 1-9.
175. Aerts, T.; Dimogerontakis, T.; De Graeve, I.; Fransaer, J.; Terryn, H. Influence of the anodizing temperature on the porosity and the mechanical properties of the porous anodic oxide film. *Surface and Coatings Technology* **2007**, *201*, 7310-7317.
176. Kashi, M.A.; Ramazani, A. The effect of temperature and concentration on the self-organized pore formation in anodic alumina. *Journal of Physics D: Applied Physics* **2005**, *38*, 2396.
177. Masuda, H.; Hasegawa, F.; Ono, S. Self-ordering of cell arrangement of anodic porous alumina formed in sulfuric acid solution. *Journal of The Electrochemical Society* **1997**, *144*, L127-L130.
178. Nourmohammadi, A.; Asadabadi, S.; Yousefi, M.; Ghasemzadeh, M. Photoluminescence emission of nanoporous anodic aluminum oxide films prepared in phosphoric acid. *Nanoscale Research Letters* **2012**, *7*, 1-7.
179. Feil, A.F., Da Costa, M. V. Migowski, P. Amaral, L. Teixeira, S. R Processo de produção de nanoestruturas de alumina e produto obtido pelo mesmo. 2010.
180. Michalska-Domanska, M.N., M.; Stępniewski, W.J.; Budner, B. Fabrication of high quality anodic aluminum oxide (aao) on low purity aluminum-a comparative study with the aao produced on high purity aluminum. *Electrochimica Acta* **2013**, *105*, 424-432.

181. Lee, W.; Ji, R.; Gösele, U.; Nielsch, K. Fast fabrication of long-range ordered porous alumina membranes by hard anodization. *Nature materials* **2006**, *5*, 741-747.
182. Santos, A.; Formentín, P.; Ferré-Borrull, J.; Pallarès, J.; Marsal, L.F. Nanoporous anodic alumina obtained without protective oxide layer by hard anodization. *Materials Letters* **2012**, *67*, 296-299.
183. Vojkuvka, L.; Marsal, L.F.; Ferré-Borrull, J.; Formentin, P.; Pallarès, J. Self-ordered porous alumina membranes with large lattice constant fabricated by hard anodization. *Superlattices and Microstructures* **2008**, *44*, 577-582.
184. Kashi, M.A.; Ramazani, A.; Raoufi, M.; Karimzadeh, A. Self-ordering of anodic nanoporous alumina fabricated by accelerated mild anodization method. *Thin Solid Films* **2010**, *518*, 6767-6772.
185. Noormohammadi, M.; Moradi, M.; Kashi, M.A.; Ramazani, A.; Mayamai, Y. Structural engineering of nanoporous alumina by controlling the anodization voltage during the spontaneous current oscillation in hard anodization. *Surface and Coatings Technology* **2013**, *223*, 104-109.
186. Noormohammadi, M.; Moradi, M. Structural engineering of nanoporous alumina by direct cooling the barrier layer during the aluminum hard anodization. *Materials Chemistry and Physics* **2012**, *135*, 1089-1095.
187. Garcia, U.M.; Mendes, L.F.; Santos, J.S.; Trivinho-Strixino, F. Comparação e construção de reatores de mild e hard anodisation para fabricação de alumina anódica porosa. *Química Nova* **2015**, *38*, 1112-1116.
188. Sotuel, G.M. Nanostructural engineering of optical interferometric biosensors based on nanoporous anodic alumina University Rovira i Virgili, Tarragona 2015.
189. Lee, W.; Kim, J.-C.; Gösele, U. Spontaneous current oscillations during hard anodization of aluminum under potentiostatic conditions. *Advanced Functional Materials* **2010**, *20*, 21-27.
190. Halliday, R., Walker. *Fundamentos da física*. LTC ed.; 2009; Vol. 2.
191. Callister Jr., W.D. *Ciência e engenharia dos materiais, uma introdução*. 7 ed.; 2007.
192. Mulligan, J.F. Who were fabry and pérot? *American Association of Physics Teachers* **1997**, *6*, 797802.
193. Balderas-Valadez, R.F.; Weiler, M.; Agarwal, V.; Pacholski, C. Optical characterization of porous silicon monolayers decorated with hydrogel microspheres. *Nanoscale Research Letters* **2014**, *9*, 425-425.
194. Mun, K.-S.; Alvarez, S.D.; Choi, W.-Y.; Sailor, M.J. A stable, label-free optical interferometric biosensor based on tio2 nanotube arrays. *ACS Nano* **2010**, *4*, 2070-2076.
195. Kumeria, T.L., Dusan;. Controlling interferometric properties of nanoporous anodic aluminium oxide. *Nanoscale Res Lett.* **2012**, *7(1)*, 88.
196. Huang, K.; Pu, L.; Shi, Y.; Han, P.; Zhang, R.; Zheng, Y.D. Photoluminescence oscillations in porous alumina films. *Applied Physics Letters* **2006**, *89*, 201118-201118-201113.
197. Rahman, M.; Garcia-Caurel, E.; Santos, A.; Marsal, L.; Pallares, J.; Ferré-Borrull, J. Effect of the anodization voltage on the pore-widening rate of nanoporous anodic alumina. *Nanoscale Research Letters* **2012**, *7*, 474.
198. Galisteo-López, J.F.; Galli, M.; Patrini, M.; Balestreri, A.; Andreani, L.C.; López, C. Effective refractive index and group velocity determination of three-

- dimensional photonic crystals by means of white light interferometry. *Physical Review B* **2006**, *73*, 125103.
199. Lazzara, T.D.; Lau, K.H.A.; Knoll, W.; Janshoff, A.; Steinem, C. Macromolecular shape and interactions in layer-by-layer assemblies within cylindrical nanopores. *Beilstein Journal of Nanotechnology* **2012**, *3*, 475-484.
 200. Lazzara, T.D.; Kliesch, T.-T.; Janshoff, A.; Steinem, C. Orthogonal functionalization of nanoporous substrates: Control of 3d surface functionality. *ACS Applied Materials & Interfaces* **2011**, *3*, 1068-1076.
 201. Lazzara, T.D.; Mey, I.; Steinem, C.; Janshoff, A. Benefits and limitations of porous substrates as biosensors for protein adsorption. *Analytical Chemistry* **2011**, *83*, 5624-5630.
 202. Lazzara, T.D.; Lau, K.H.A.; Abou-Kandil, A.I.; Caminade, A.-M.; Majoral, J.-P.; Knoll, W. Polyelectrolyte layer-by-layer deposition in cylindrical nanopores. *ACS Nano* **2010**, *4*, 3909-3920.
 203. Cen, Z.H.; Xu, B.X.; Hu, J.F.; Li, J.M.; Cher, K.M.; Toh, Y.T.; Ye, K.D.; Zhang, J. Optical property study of fept-c nanocomposite thin film for heat-assisted magnetic recording. *Opt. Express* **2013**, *21*, 9906-9914.
 204. Coyopol A. , D.-B.T., García-Salgado G., Rosendo E., Juárez H., López R., De La Rosa E., Pacio M., and Galeazzi R. Morphological and optical properties of porous silicon annealed in atomic hydrogen *Superficies y Vacío* **2012**, *25*, 226-230.
 205. Cheng Li, E.G., Regis Orobthchouk, Taha Benyattou, Ali Belarouci, Yann Chevolut, Virginie Monnier, Eliane Souteyrand and Cecile Jamois New concepts of integrated photonic biosensors based on porous silicon, biosensors - emerging materials and applications. 2011; p 1.
 206. Foss, C.A.; Tierney, M.J.; Martin, C.R. Template synthesis of infrared-transparent metal microcylinders: Comparison of optical properties with the predictions of effective medium theory. *The Journal of Physical Chemistry* **1992**, *96*, 9001-9007.
 207. Spanier, J.E.; Herman, I.P. Use of hybrid phenomenological and statistical effective-medium theories of dielectric functions to model the infrared reflectance of porous sic films. *Physical Review B* **2000**, *61*, 10437-10450.
 208. Fèlix, C.; Casey, E.C.; Chang-Peng, L.; Igor, V.R.; Anne, M.R.; Michael, J.S.; Ivan, K.S. Gas adsorption and capillary condensation in nanoporous alumina films. *Nanotechnology* **2008**, *19*, 315709.
 209. De Stefano, L.; Malecki, K.; Della Corte, F.G.; Moretti, L.; Rea, I.; Rotiroti, L.; Rendina, I. A microsystem based on porous silicon-glass anodic bonding for gas and liquid optical sensing. *Sensors (Basel, Switzerland)* **2006**, *6*, 680-687.
 210. Hasar, U.C.; Ozbek, I.Y.; Oral, E.A.; Karacali, T.; Efeoglu, H. The effect of silicon loss and fabrication tolerance on spectral properties of porous silicon fabry-perot cavities in sensing applications. *Opt. Express* **2012**, *20*, 22208-22223.
 211. Santos, A.; Kumeria, T.; Losic, D. Optically optimized photoluminescent and interferometric biosensors based on nanoporous anodic alumina: A comparison. *Analytical Chemistry* **2013**, *85*, 7904-7911.
 212. Santos, A.; Kumeria, T.; Losic, D. Nanoporous anodic aluminum oxide for chemical sensing and biosensors. *TrAC Trends in Analytical Chemistry* **2013**, *44*, 25-38.

213. Kumeria, T.S., A.; Losic, D. . Nanoporous anodic alumina platforms: Engineered surface chemistry and structure for optical sensing applications. *Sensors* **2014**, *14*, 11878-11918.
214. Santos, A.; Balderrama, V.S.; Alba, M.; Formentín, P.; Ferré-Borrull, J.; Pallarès, J.; Marsal, L.F. Tunable fabry-pérot interferometer based on nanoporous anodic alumina for optical biosensing purposes. *Nanoscale Research Letters* **2012**, *7*, 370-370.
215. Macias, G.; Ferre-Borrull, J.; Pallares, J.; Marsal, L.F. Effect of pore diameter in nanoporous anodic alumina optical biosensors. *Analyst* **2015**.
216. Kumeria, T.; Rahman, M.M.; Santos, A.; Ferré-Borrull, J.; Marsal, L.F.; Losic, D. Nanoporous anodic alumina rugate filters for sensing of ionic mercury: Toward environmental point-of-analysis systems. *ACS Applied Materials & Interfaces* **2014**, *6*, 12971-12978.
217. Kumeria, T.; Santos, A.; Losic, D. Ultrasensitive nanoporous interferometric sensor for label-free detection of gold(iii) ions. *ACS Applied Materials & Interfaces* **2013**, *5*, 11783-11790.
218. Ferro, L.M.M.; Ferreira, M.; Trivinho-Strixino, F. Gox Ibl based film growth over porous alumina (pa) followed by diffuse reflectance spectroscopy. *MRS Online Proceedings Library Archive* **2015**, *1805*, null-null.
219. Pacholski, C.; Sartor, M.; Sailor, M.J.; Cunin, F.; Miskelly, G.M. Biosensing using porous silicon double-layer interferometers: Reflective interferometric fourier transform spectroscopy. *Journal of the American Chemical Society* **2005**, *127*, 11636-11645.
220. Santos, A.; Kumeria, T.; Wang, Y.; Losic, D. In situ monitored engineering of inverted nanoporous anodic alumina funnels: On the precise generation of 3d optical nanostructures. *Nanoscale* **2014**, *6*, 9991-9999.
221. Krismastuti, F.S.H.; Bayat, H.; Voelcker, N.H.; Schönherr, H. Real time monitoring of layer-by-layer polyelectrolyte deposition and bacterial enzyme detection in nanoporous anodized aluminum oxide. *Analytical Chemistry* **2015**.
222. Kumeria, T.; Gulati, K.; Santos, A.; Losic, D. Real-time and in situ drug release monitoring from nanoporous implants under dynamic flow conditions by reflectometric interference spectroscopy. *ACS Applied Materials & Interfaces* **2013**, *5*, 5436-5442.
223. Wang, Y.; Santos, A.; Kaur, G.; Evdokiou, A.; Losic, D. Structurally engineered anodic alumina nanotubes as nano-carriers for delivery of anticancer therapeutics. *Biomaterials* **2014**, *35*, 5517-5526.
224. Losic, D.; Lillo, M. Porous alumina with shaped pore geometries and complex pore architectures fabricated by cyclic anodization. *Small* **2009**, *5*, 1392 - 1397.
225. Guerreiro, H.A.; Trivinho-Strixino, F.; Chiquito, A.J.; Guimarães, F.E.G.; Pereira, E.C. Grazing angle photoluminescence of porous alumina as an analytical transducer for gaseous ethanol detection. *Journal of Nanoscience and Nanotechnology* **2014**, *14*, 6653-6657.
226. Rohde, R.A. *Metalografia e preparação de amostras*. Laboratório de Ensaios Mecânicos e Materiais Rio grande do Sul, 2010.
227. Paranzini, A.S. Caracterização superficial do aço inoxidável 316 l eletropolido via técnica eletroquímica de reativação potenciodinâmica. Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2005.
228. Franci, P.M. Síntese e formação de filmes nanoestruturados sobre alumina nanoporosa. Universidade Federal de São Carlos, Sorocaba, 2011.

229. Machado, M.M.P. Desenvolvimento de membranas de alumina anódica porosa com nanopartículas de prata depositadas. Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, 2015.
230. Lucena, P.R.d.; Pontes, F.M.; Pinheiro, C.D.; Longo, E.; Pizani, P.S.; Lázaro, S.; Souza, A.G.; Santos, I.M.G.d. Fotoluminescência em materiais com desordem estrutural. *Cerâmica* **2004**, *50*, 138-144.
231. Lakowicz, J.R. *Principles of fluorescence spectroscopy*. Springer EUA, 2006.
232. Fox, M. *Optical properties of solids*. Estados Unidos 2001.
233. Hollas, J.M. *Modern spectroscopy*. John Wiley & Sons Australia, Limited: 1987.
234. DeLuca, J.A. An introduction to luminescence in inorganic solids. *Journal of Chemical Education* **1980**, *57*, 541.
235. Ashutosh Sharma, S.G.S. *Introduction to fluorescence spectroscopy*. 1999.
236. Gauglitz, G.; Vo-Dinh, T. *Handbook of spectroscopy*. Wiley: 2006.
237. Schwille, P.; Haustein, E. *Fluorescence correlation spectroscopy - an introduction to its concepts and applications*; 2006.
238. Skoog, D.A.; West, D.M.; Holler, F.J. *Fundamentos de química analítica*. Reverté: 1996.
239. Atkins, P.W.; Jones, L. *Principios de química : Questionando a vida moderna e o meio ambiente*. Bookman: 2010.
240. Hollas, J.M. *Modern spectroscopy*. 4 ed.; Wiley: England, 2004.
241. Shimadzu. Shimadzu uv-vis-nir spectrophotometer. 2010.
242. Duarte, P.F. Medidas de poder de freamento dos íons he e li em filmes zn. Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2003.
243. Tabacniks, M.H. Os elementos da matéria. Universidade de São Paulo, São paulo, 2005.
244. Silva, A.A.d. Efeitos topológicos em espectros de rbs. Universidade de São Paulo, 2006.
245. Pesiri, D.R.; Snow, R.C.; Elliott, N.; Maggiore, C.; Dye, R.C. The characterization of asymmetric alumina membranes by rutherford backscattering spectrometry. *Journal of Membrane Science* **2000**, *176*, 209-221.
246. Baron-Wiecheć, A.; Burke, M.G.; Hashimoto, T.; Liu, H.; Skeldon, P.; Thompson, G.E.; Habazaki, H.; Ganem, J.J.; Vickridge, I.C. Tracer study of pore initiation in anodic alumina formed in phosphoric acid. *Electrochimica Acta* **2013**, *113*, 302-312.
247. Rauf, A.; Mehmood, M.; Asim Rasheed, M.; Aslam, M. The effects of electropolishing on the nanochannel ordering of the porous anodic alumina prepared in oxalic acid. *J Solid State Electrochem* **2009**, *13*, 321-332.
248. Parkhutik, V.P. Kinetics, composition and mechanism of anodic oxide growth on silicon in water-containing electrolytes. *Electrochimica Acta* **1991**, *36*, 1611-1616.
249. Ersching, K. Moldes de alumina anódica porosa e produção de nanofios de fe 100x nix por técnicas eletroquímicas. Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2013.
250. Stępniewski, W.J.; Michalska-Domańska, M.; Norek, M.; Czujko, T. Fast fourier transform based arrangement analysis of poorly organized alumina nanopores formed via self-organized anodization in chromic acid. *Materials Letters* **2014**, *117*, 69-73.

251. Montero-Moreno, J.M.; Sarret, M.; Müller, C. Influence of the aluminum surface on the final results of a two-step anodizing. *Surface and Coatings Technology* **2007**, *201*, 6352-6357.
252. Wu, M.T.; Leu, I.C.; Hon, M.H. Effect of polishing pretreatment on the fabrication of ordered nanopore arrays on aluminum foils by anodization. *Journal of Vacuum Science & Technology B* **2002**, *20*, 776-782.
253. Dusan, L.A., Santos. *Nanoporous alumina: Fabrication, structure, properties and applications*. Springer International Publishing: 2015; Vol. 219.
254. Nielsch, K.; Choi, J.; Schwim, K.; Wehrspohn, R.; Gosele, U. Self-ordering regimes of porous alumina: The 10% porosity rule. *Nano Lett.* **2002**, *2*, 677 - 680.
255. Marcus, P. *Corrosion mechanisms in theory and practice*. Marcel Dekker, INC: New York, 2002; Vol. 2.
256. Vrublevsky, I.; Parkoun, V.; Schreckenbach, J.; Marx, G. Effect of the current density on the volume expansion of the deposited thin films of aluminum during porous oxide formation. *Applied Surface Science* **2003**, *220*, 51-59.
257. Kao, T.-T.; Chang, Y.-C. Influence of anodization parameters on the volume expansion of anodic aluminum oxide formed in mixed solution of phosphoric and oxalic acids. *Applied Surface Science* **2014**, *288*, 654-659.
258. Vrublevsky, I.; Parkoun, V.; Sokol, V.; Schreckenbach, J.; Marx, G. The study of the volume expansion of aluminum during porous oxide formation at galvanostatic regime. *Applied Surface Science* **2004**, *222*, 215-225.
259. Harris, D. *Análise química quantitativa*. LTC: Brasil, 2012.
260. gilberto marcon ferraz, h.d.m. Metodologia para o cálculo do valor de ph em soluções aquosas de ácidos fracos monopróticos: Uma revisão nos livros de graduação. *Integração* **2007**, *51*, 371-376.
261. Chen, Y.; Santos, A.; Ho, D.; Wang, Y.; Kumeria, T.; Li, J.; Wang, C.; Losic, D. On the generation of interferometric colors in high purity and technical grade aluminum: An alternative green process for metal finishing industry. *Electrochimica Acta* **2015**, *174*, 672-681.
262. Xu, W.L.; Chen, H.; Zheng, M.J.; Ding, G.Q.; Shen, W.Z. Optical transmission spectra of ordered porous alumina membranes with different thicknesses and porosities. *Optical Materials* **2006**, *28*, 1160-1165.
263. Brzózka, A.; Brudzisz, A.; Hnida, K.; Sulka, G. Chemical and structural modifications of nanoporous alumina and its optical properties. In *Electrochemically engineered nanoporous materials*, Losic, D.; Santos, A., Eds. Springer International Publishing: 2015; Vol. 220, pp 219-288.
264. Gopal Khan, G.; Singh, A.K.; Mandal, K. Structure dependent photoluminescence of nanoporous amorphous anodic aluminium oxide membranes: Role of f^+ center defects. *Journal of Luminescence* **2013**, *134*, 772-777.
265. Wu, J.H.; Wu, X.L.; Tang, N.; Mei, Y.F.; Bao, X.M. Strong ultraviolet and violet photoluminescence from si-based anodic porous alumina films. *Appl Phys A* **2001**, *72*, 735-737.
266. Yan, L.; Cheng-Wei, W.; Li-Rong, Z.; Wei-Min, L. Photoluminescence properties of porous anodic aluminium oxide membranes formed in mixture of sulfuric and oxalic acid. *Journal of Physics D: Applied Physics* **2009**, *42*, 045407.

267. Lin, V.S.-Y.; Motesharei, K.; Dancil, K.-P.S.; Sailor, M.J.; Ghadiri, M.R. A porous silicon-based optical interferometric biosensor. *Science* **1997**, *278*, 840-843.

Anexo 1: Lista de marca, pureza e lote dos reagentes utilizados durante a síntese da AAP.

A Tabela 7 mostra a marca, pureza e lote dos reagentes utilizados durante a fabricação das aluminas anódica porosa.

Tabela 7: 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	Cinétea	PA	18025
Ácido oxálico	Sigma aldrich	99	607006008
Álcool etílico	Synth	PA	Variado
Trióxido crômico	Vetc	98	1008162

Anexo 2: Influência dos ângulos de incidência e janelas de emissão/excitação em medidas de fluorescência

Como não se conhecia as influências das janelas de emissão/excitação e do ângulo de incidência optou-se por realizar uma série de experimentos que permitisse verificar as melhores condições para o trabalho. Para isto, utilizou-se uma amostra de AAP anodizada à 20°C, potencial aplicado de 40V, com duração de primeira e segunda etapa de 2 horas e trinta minutos, respectivamente e eletrólito ácido oxálico 0,3 mol/L. Por fim, as amostras foram submetidas por 20 minutos a abertura química deixando-as em repouso sob agitação no banho de eletrólito. Em seguida foram realizados os experimentos para verificar a influência das configurações do espectrofluorímetro na obtenção das guias de onda. Para isto variaram-se todas as configurações possíveis de abertura de fenda (que consistia em 1,5 nm, 3 nm, 5 nm, 10 nm, 15 nm, 20 nm e 6 hh) de emissão (E_m) e excitação (E_x) e também a posição da amostra em relação ao feixe de 0° até 90°. Os resultados mais significativos foram expostos nos próximos parágrafos.

Primeiramente, foi investigado como a variação E_x modifica o espectro de emissão da amostra. Para isto, fixou-se o ângulo de incidência e a fenda de emissão ($E_m=10\text{nm}$) e variou-se E_x . A Figura 122 (A) ilustra o espectro obtido em que é possível observar mudanças na intensidade e amplitude das interferências enquanto a resolução não foi alterada. Em $E_x=20\text{ nm}$ o espectro ultrapassou o limite suportado do aparelho enquanto para $E_x=1,5\text{ nm}$ e 3 nm as intensidades foram baixas, o que não é interessante para aplicações ópticas. Além disso, nota-se que a tendência é que a amplitude e intensidade aumentem com o aumento das fendas de E_x . Para efetuar uma análise mais precisa, foram calculados os espectros de transformada rápida de Fourier (FFT) dos espectros citados anteriormente obtendo-se a Figura 122 (B), no qual é possível verificar aumento na intensidade na espessura óptica efetiva (EOT) do material. Isto ocorre em virtude do aumento na amplitude das interferências no espectro.

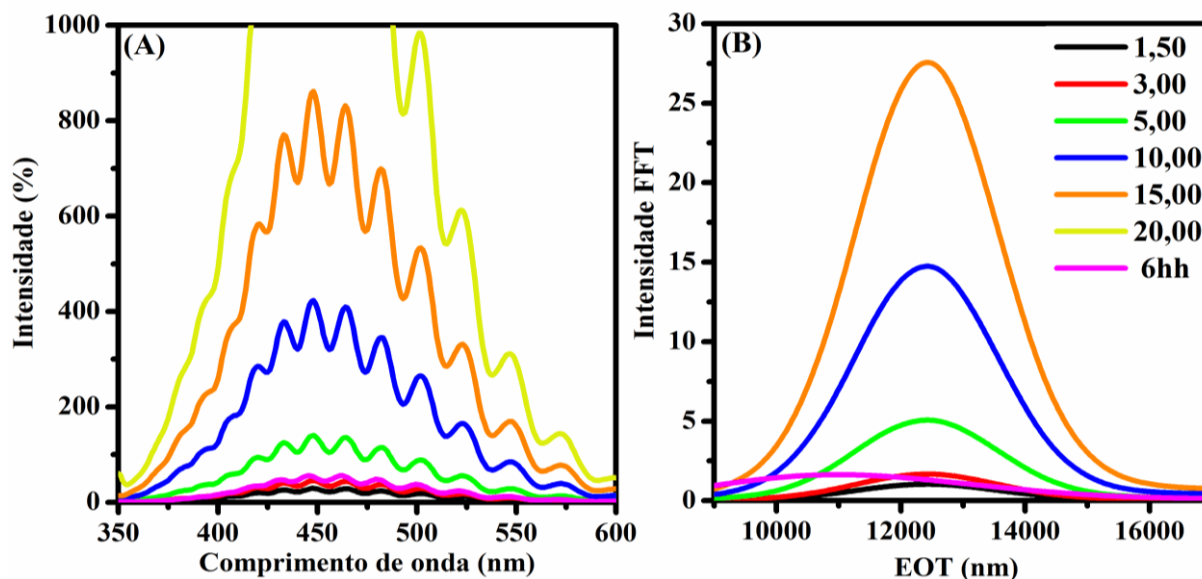


Figura 121: (A) Espectro de emissão e (B) Espectro de FFT ilustrando o efeito da variação da fenda de excitação no espectrofluorímetro. $\lambda_{exc} = 320\text{nm}$, $E_m = 10\text{nm}$, $\theta = 0^\circ$.

Para efeito comparativo verificou-se como a influência nos espectros quando $E_m = 15\text{ nm}$. A Figura 122 (A) mostra o espectro obtidos no qual, assim como para a Figura anterior, a principal influência quando se alterou E_x foi com relação a amplitude e intensidade das interferências. Quando $E_x = 20$ foi selecionando o espectro ultrapassou o limite suportado do aparelho. Além disso, a tendência foi que o aumento na fenda de excitação ocasiona-se o aumento na intensidade do espectro. Isto foi comprovado a partir do espectro de FFT, Figura 122 (B), na qual a mudança nas fendas ocasiona um aumento da intensidade do espectro. Isto permite inferir que a mudança na E_x não ocasionará mudanças na resolução das franjas.

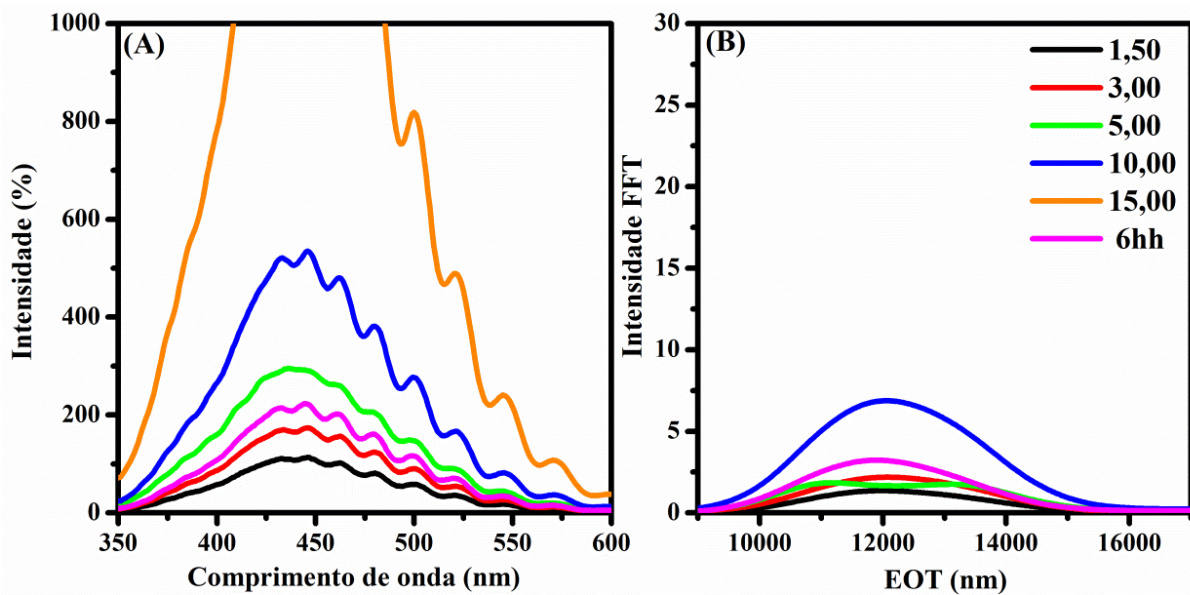


Figura 122: (A) Espectro de emissão e (B) Espectro de FFT ilustrando o efeito da variação da fenda de excitação no espectrofluorímetro. $\lambda_{exc} = 320\text{nm}$, $E_m = 15\text{nm}$, $\theta = 0^\circ$.

Analisando-se as Figura 121 (A) e Figura 122 (A) é possível verificar que as interferências foram mais bem definidas quando $E_m = 10\text{ nm}$, assim como, nesta condição, a intensidade de FFT teve maior intensidade do que $E_m = 15\text{ nm}$. Para verificar a influência desta fenda, fixou-se $E_x = 10\text{ nm}$ e o ângulo de incidência em 0° e variou-se E_m . A Figura 123 (A) mostra os espectros de fluorescência obtidos no qual verifica-se que a mudança desta fenda ocasionam alterações na resolução do espectro, pois, apenas para $E_m = 10$ obteve-se interferências bem acentuadas. Analisando-se o espectro de FFT, Figura 123 (B), é possível verificar que o pico de EOT é mais bem definido, bem como apresenta maior intensidade para $E_m = 10\text{ nm}$.

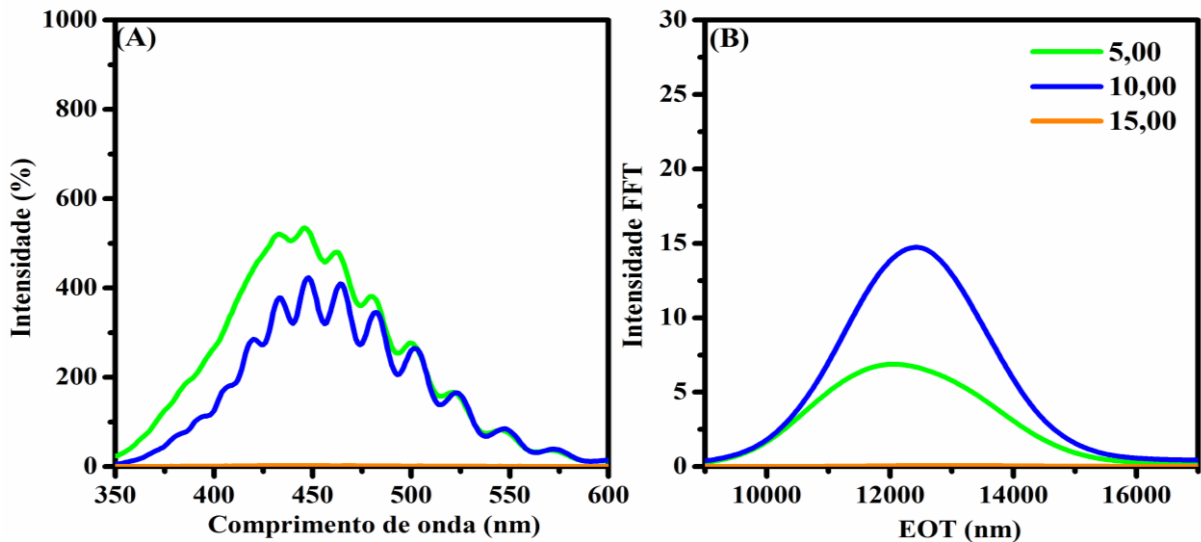


Figura 123: (A) Espectro de emissão e (B) Espectro de FFT ilustrando o efeito da variação da fenda de excitação no espectrofluorímetro. $\lambda_{exc} = 320\text{nm}$, $E_x = 10\text{nm}$, $\theta = 0^\circ$.

Para efeito de comparação, analisou-se como os espectros variavam quando $E_x = 15\text{mm}$. É possível notar pela Figura 124 (A), assim como para a Figura anterior, que os espectros ficaram distintos entre si, mudando a resolução das interferências e somente quando foi utilizada $E_m = 10\text{nm}$ foi possível obter franjas bem definidas, enquanto quando $E_m = 15$, as interferências foram bem sutis, o que, dependendo da aplicação que se deseja utilizar, não é aconselhável, e para $E_m = 05$, a intensidade foi muito baixa, o que ocasionou perdas significativas de resolução. Para evidenciar isso de forma mais clara, foi obtida Figura 124 (B), que é espectro de FFT em que é possível notar que a única com um pico bem acentuado, o que é indicado para, por exemplo, respostas de sensores ópticos, foi $E_m = 10\text{nm}$.

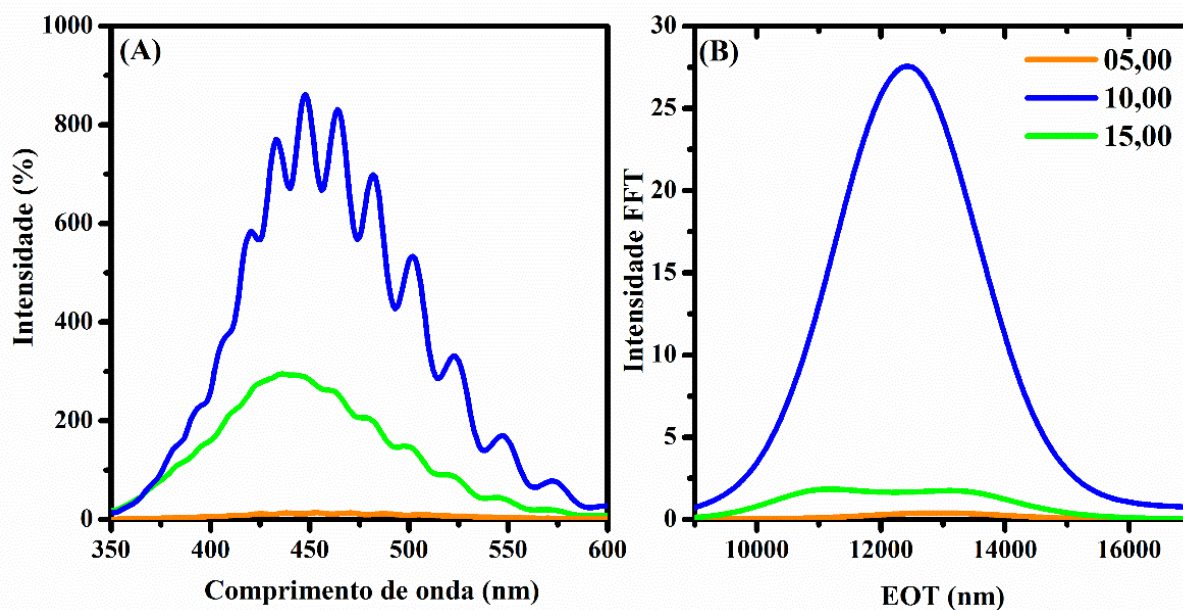


Figura 124: (A) Espectro de emissão e (B) Espectro de FFT ilustrando o efeito da variação da fenda de excitação no espectrofluorímetro. $\lambda_{exc} = 320\text{nm}$, $E_x = 15\text{ nm}$, $\theta = 0^\circ$.

Para análise da influência do ângulo de incidência do feixe, as janelas de emissão e excitação foram mantidas constantes ($E_m = E_x = 5\text{nm}$), sendo esta a única configuração na qual as fendas foram obtidas com mesmo valor no intervalo de 0° à 10° . A Figura 125 (A) mostra os espectros obtidos no qual é possível visualizar que a intensidade e amplitude das franjas aumentam com o ângulo de incidência. A Figura 125 (B) mostra os espectros de FFT obtidos no qual é possível verificar a afirmação citada anteriormente, pois, as intensidades destes picos aumentaram com o ângulo. Por fim, cabe salientar que os espectros obtidos acima de 10° não apresentaram franjas.

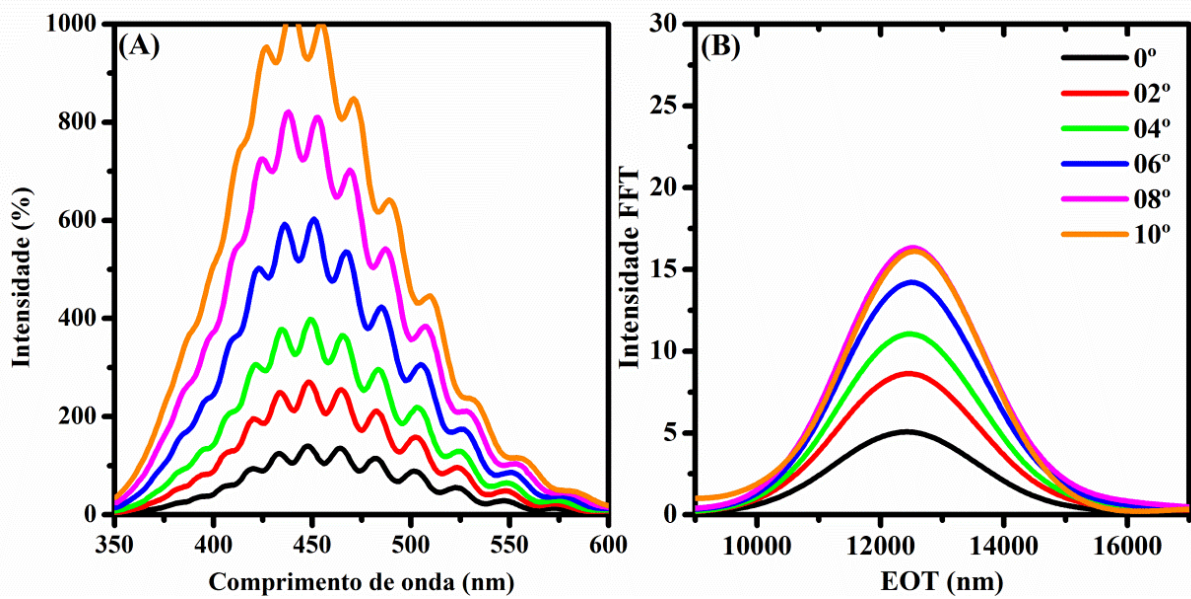


Figura 125: (A) Espectro de emissão e (B) Espectro de FFT ilustrando o efeito da variação do ângulo do feixe em relação à amostra de AAP. $\lambda_{exc} = 320\text{nm}$, $E_x = E_m = 5\text{nm}$.

Desta forma, conclui-se que abertura da fenda de excitação influencia na intensidade do espectro fotoluminescência, enquanto a fenda de emissão altera o formato das franjas. Dependendo das configurações das janelas de emissão e excitação pode ocorrer melhora ou piora da resolução/definição do fenômeno de interferência. Quanto aos ângulos percebeu-se que as interferências ocorrem somente em ângulos pequenos, até 10° , da amostra em relação ao feixe, e que a intensidade e amplitude das guias de onda aumentam linearmente com o ângulo de incidência nessa faixa. Apesar das diversas condições em que foram obtidos espectros com interferências, aquela que obteve maior intensidade (analisando-se os espectros de FFT) foi quando se utilizou $E_m = 10\text{nm}$, $E_x = 15\text{nm}$ e $\theta = 0^\circ$. Estes experimentos possibilitaram a caracterização da melhor configuração óptica para as medidas de luminescência na qual se busca uma melhor definição do fenômeno de interferência.

Anexo 3: Tutorial para tratamento de imagens

1. É possível, de forma opcional, tratar a imagem em *adobe photoshop*[®]. Para isso, primeiramente, deve-se abrir utilizando esse programa e, se necessário, ajustar para *RGB image*, como mostra a Figura 126.

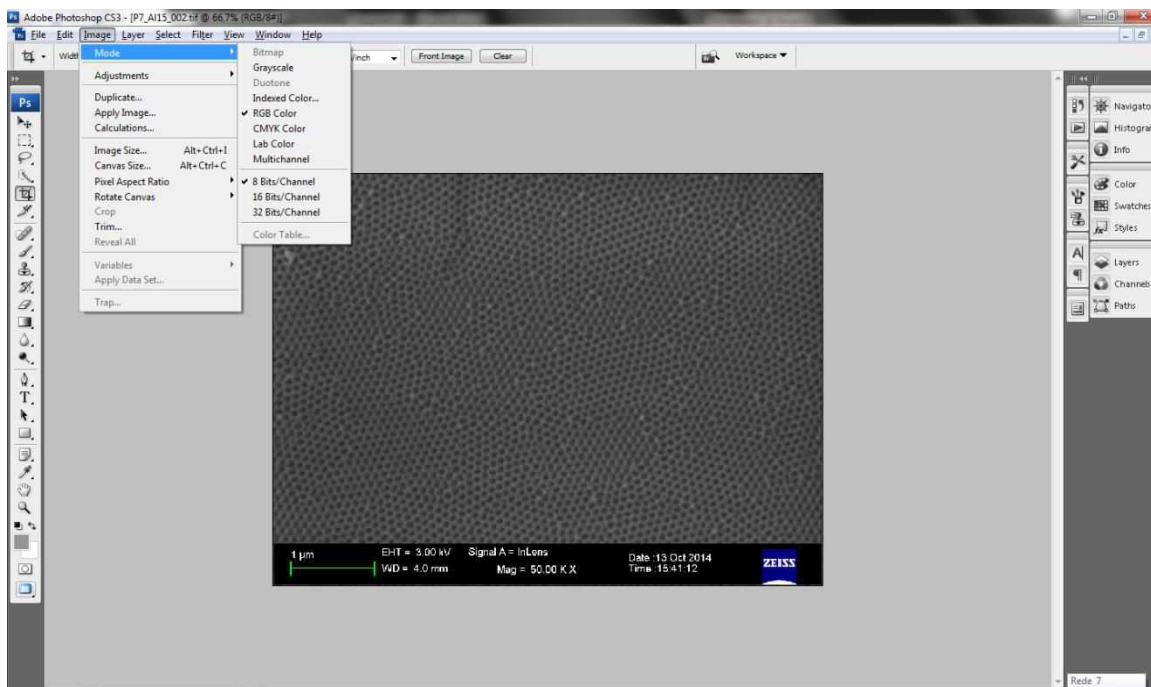


Figura 126: Localização do sistema de cores RGB.

2. Em seguida, para tratamento da imagem, deve-se ir em: *image – adjustment – shadow/highlight*, a localização dessa opção está ilustrada na Figura 127.

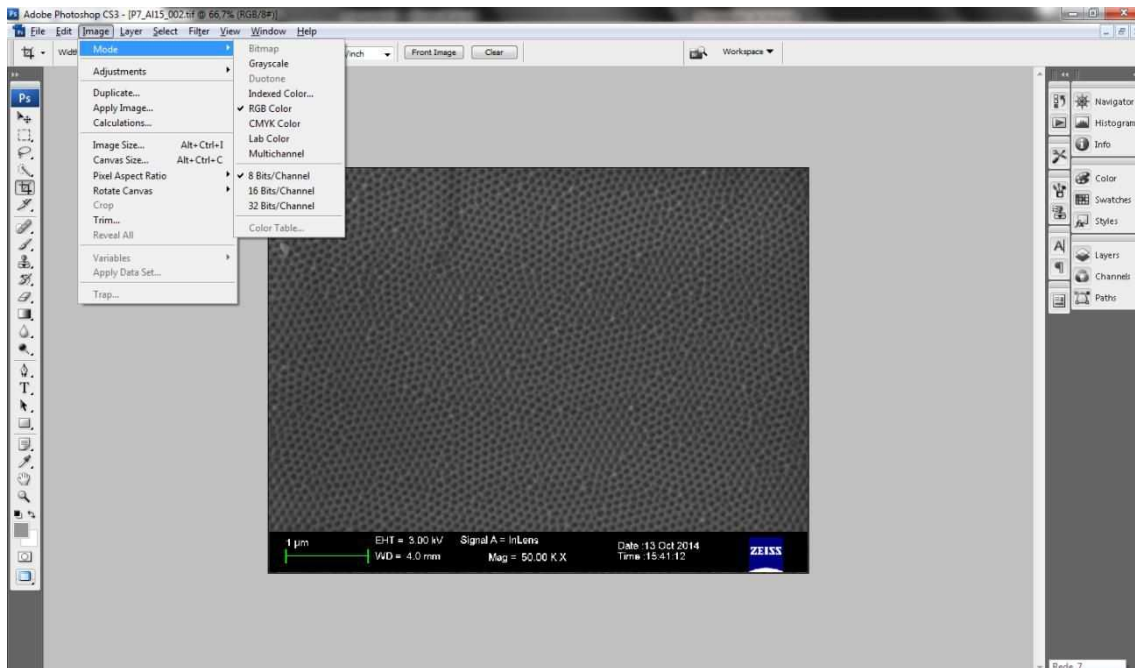


Figura 127: Localização da opção *shadow/highlight*.

3. A Figura 128 mostra a janela de opções após *clique* em *shadow/highlight*. O ideal é aumentar contraste entre branco e preto.

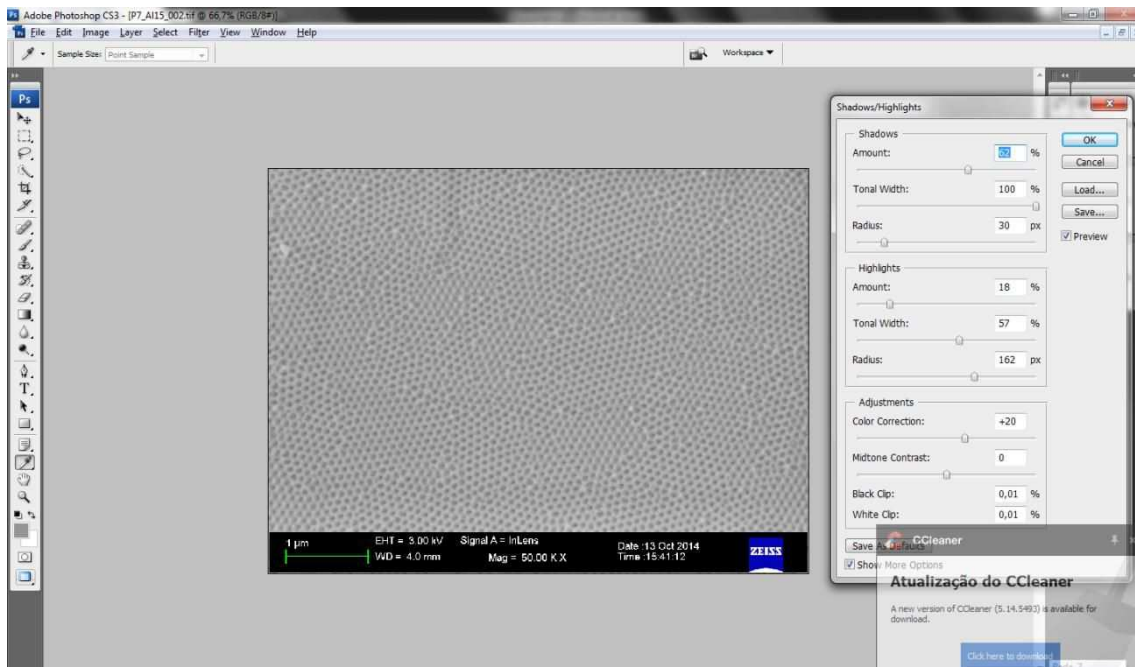


Figura 128: “Janela” para tratamento da imagem.

4. A Figura 129 mostra um exemplo da imagem antes (Figura 129 A) e após (Figura 129 B) a utilização desta ferramenta. Outra opção possível é utilizar em segunda caso a opção filter – stylize diffuse, que possibilita deixar as cores em tons semelhantes.

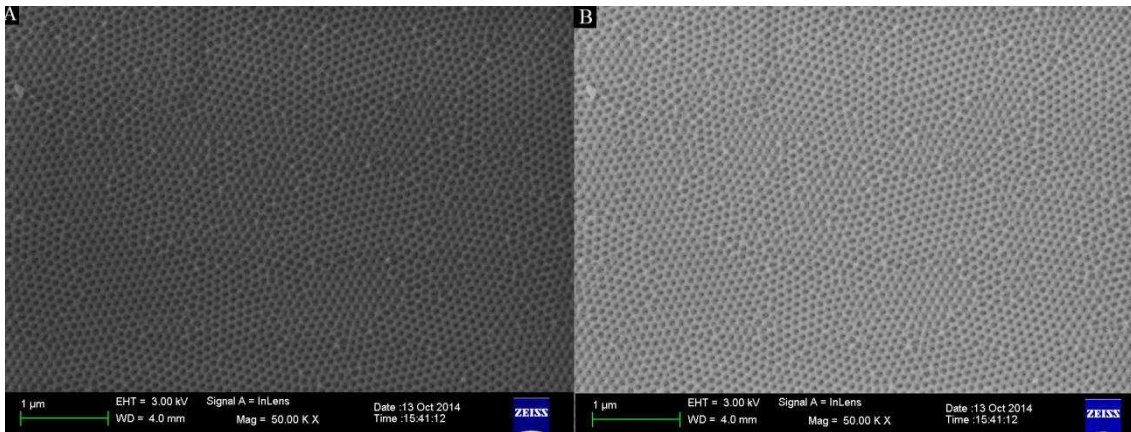


Figura 129: imagem sem o tratamento (A) e após o tratamento (B).

5. Após isto a imagem pode ser aberta no ImageJ[®]. Para isto, é preciso abrir o programa, em seguida ir em File – open e escolher a imagem que foi tratada na etapa anterior, como mostra a Figura 130. (É preciso ajustar a imagem para 8 bits, para isso deve-se ir em *image-type-8 bits*)

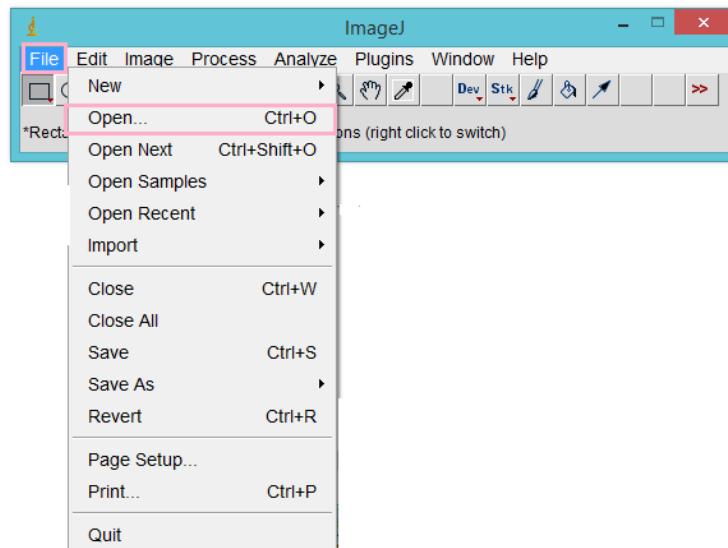


Figura 130: Localização da opção *open*.

6. Em seguida clicar na “linha” que tem disponível na barra do programa e colocá-la na barra da amostra pressionando *shift*. Em seguida deve-se ir em *analyse – set scale*. Isto serve para definir a dimensão da imagem analisada.

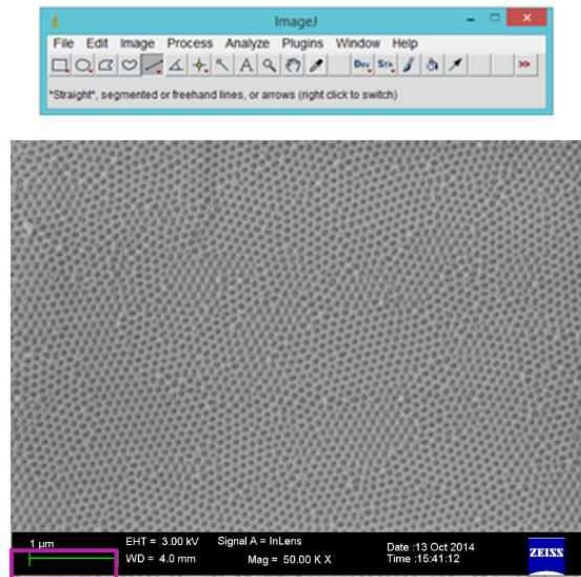


Figura 131: Localização da "linha" que é utilizada para ajuste de barra da amostra.

7. Em seguida deve-se ir em *analyse – set scale* – no espaço *known distance* inserir o tamanho da barra da amostra. OBS: Não esqueça de mudar as unidades quando necessário. Isto serve para definir a dimensão da imagem analisada.

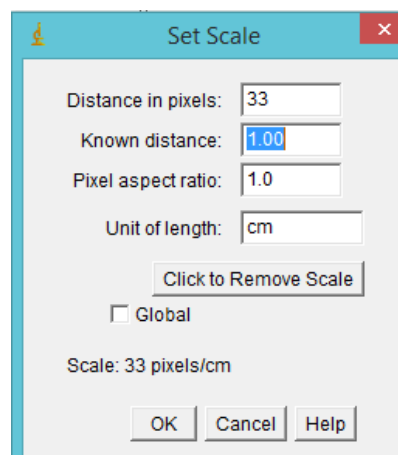


Figura 132: Janela para ajuste da barra da amostra.

8. Posteriormente deve-se retirar a barra com as condições em que o MEV foram realizadas. Para isto, primeiramente deve-se "clique" no "retângulo" da barra de ferramentas do programa, Figura 133, e colocá-lo sob toda a área da figura,

menos a barra. Em seguida, ir em *image-crop*, e então será obtida a imagem de trabalho, Figura 134.

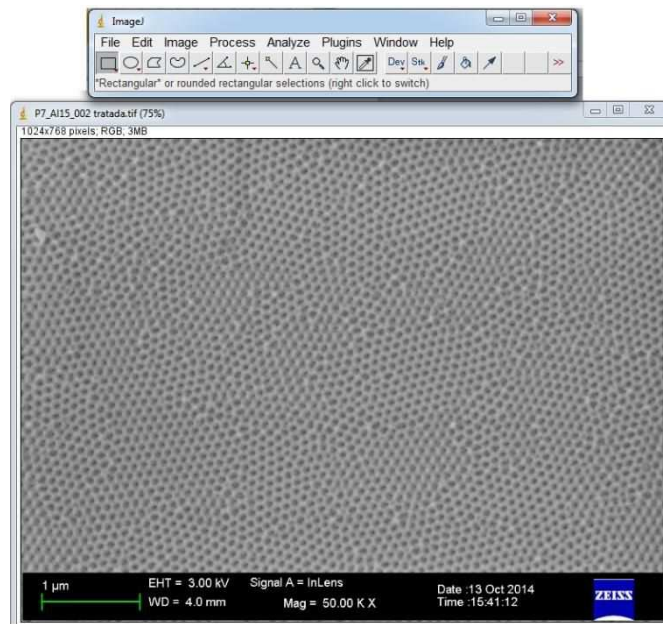


Figura 133: Localização da ferramenta para selecionar a área que será utilizada para estimativa das medidas.

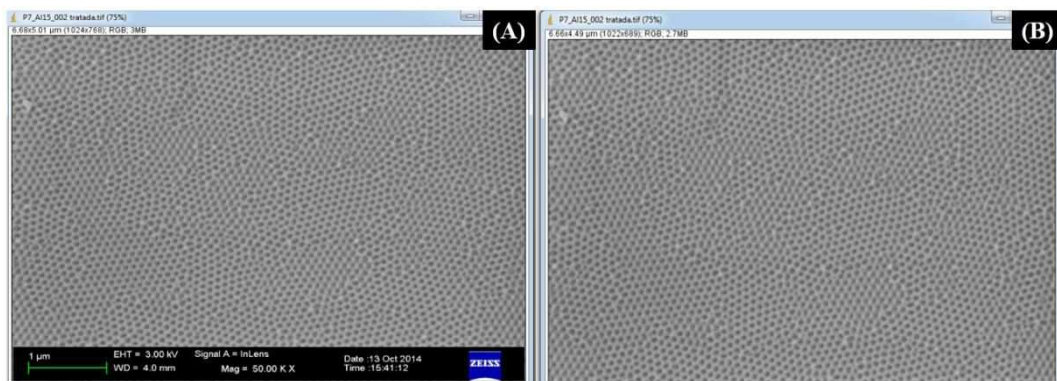


Figura 134: Antes e depois da retirada da barra de informações do MEV

9. Em seguida, é necessário fazer um novo tratamento na imagem, utilizando o “filtro” *bandpass filter*, que está localizado em *process-FFT- bandpass filter* (Figura 135), que tem a funcionalidade suavizar as imperfeições da micrografia.

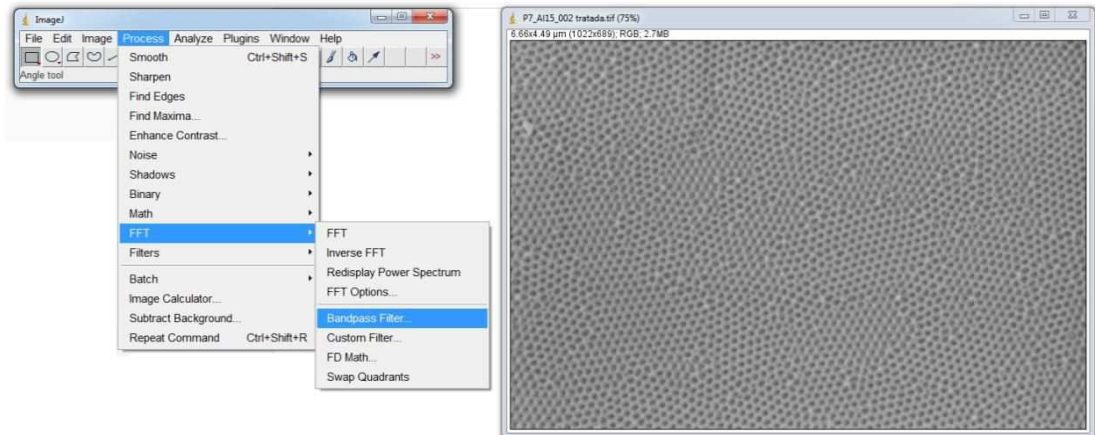


Figura 135: Janela para tratamento da imagem.

10. A Figura 136 mostra a janela do *bandpass filter*, para este trabalho, fixou-se os parâmetros nos ilustrados da Figura.

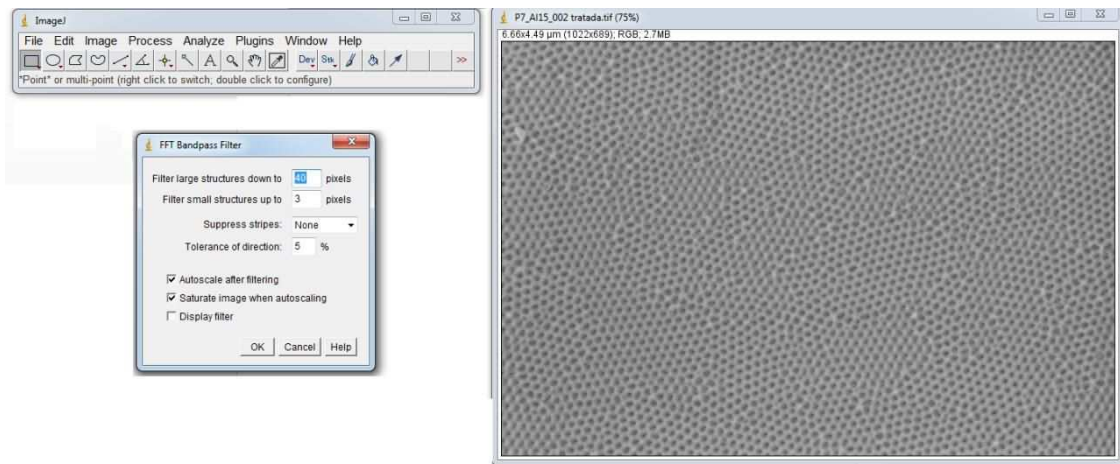


Figura 136: Ilustração da localização da “janela” *bandpass filter*.

11. A Figura 137 mostra a diferença nas imagens de MEV antes Figura 137 (A) e após Figura 137 (B) a utilização do *bandpass filter*.

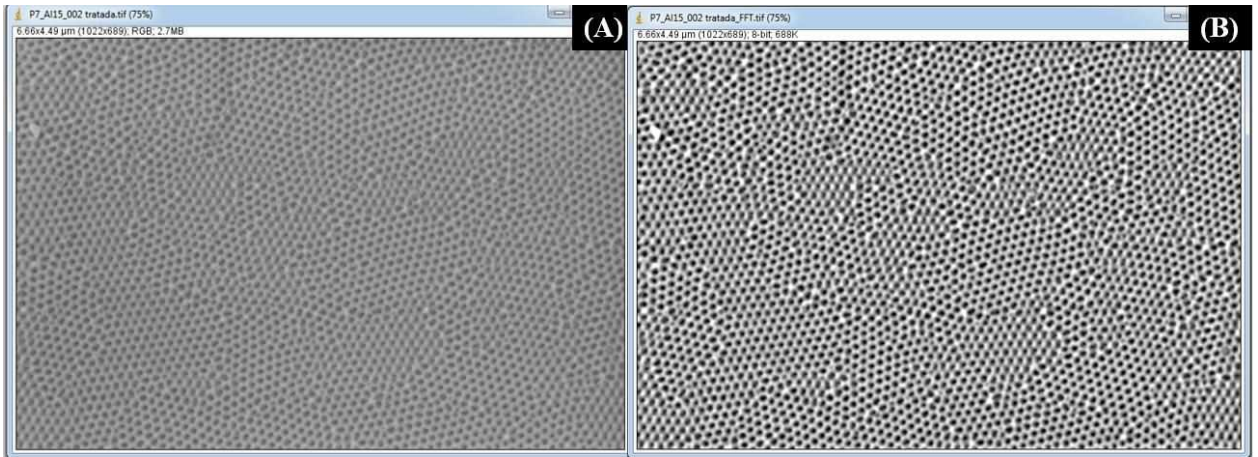


Figura 137: Exemplificação de (A) antes e (B) após a utilização do *bandpass filter*.

12. Na sequência, foi feito o *threshold* da imagem. Para isto, deve-se ir em *Image-Adjust-threshold*, como mostra a Figura 138.

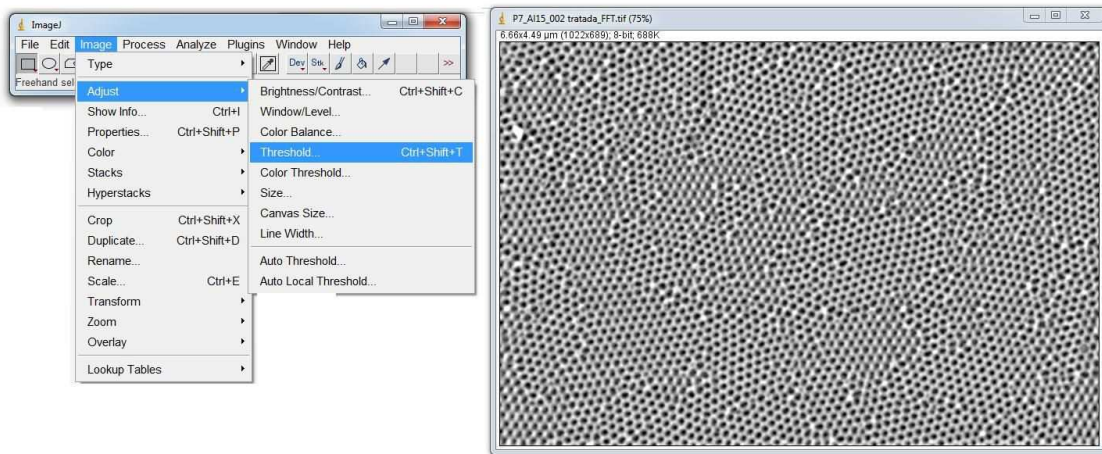


Figura 138: Localização da opção *threshold*.

13. A janela que será aberta está ilustrada na parte de baixo da Figura 139 e é preciso ajustar esse parâmetro até que a parte vermelha ocupe todo o poro. A Figura 139 (A) ilustra antes e Figura 139 (B) após se utilizar o *threshold*.

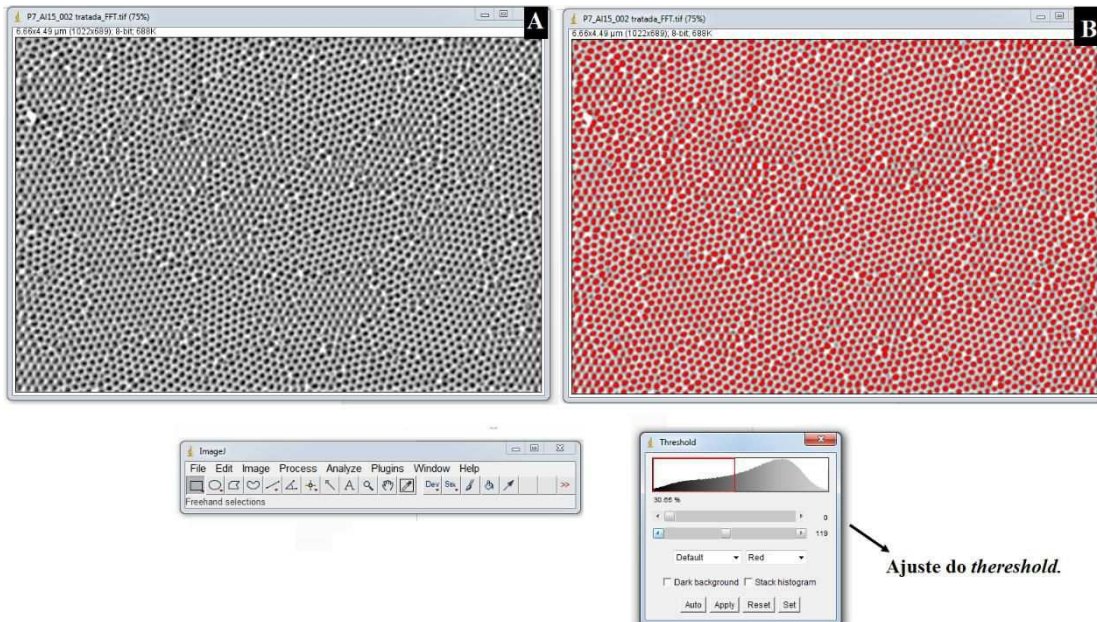


Figura 139: (A) antes e (B) após a utilização do *threshold*.

14. É preciso delimitar as áreas do poro, para isto é necessário estimar qual é o menor e o maior tamanho deste. É necessário calcular a área de cada ponto da micrografia e para isto utiliza-se a opção *analyze – analyze particle* como mostra a Figura 140.

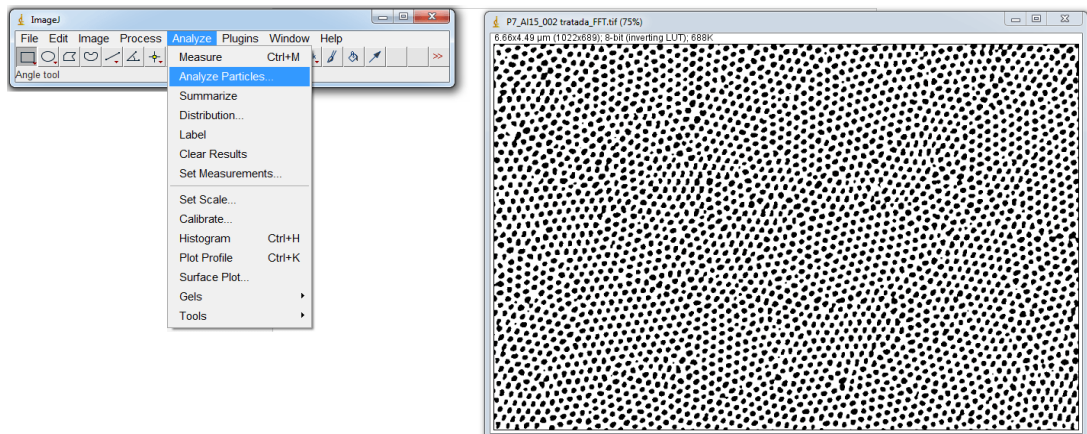


Figura 140: Opção para cálculo do diâmetro do poro.

15. A Figura 141 mostra a “janela” de opções para *analyze particle*. Nessa etapa, não é necessário delimitar a área do poro, optando-se em 0 e *infinity*. Deve-se também escolher como parâmetro de *circularity*, que permanece de 0,00-1,00. Escolhendo o parâmetro *outlines* e *display results* é possível visualizar qual o número de cada poro.

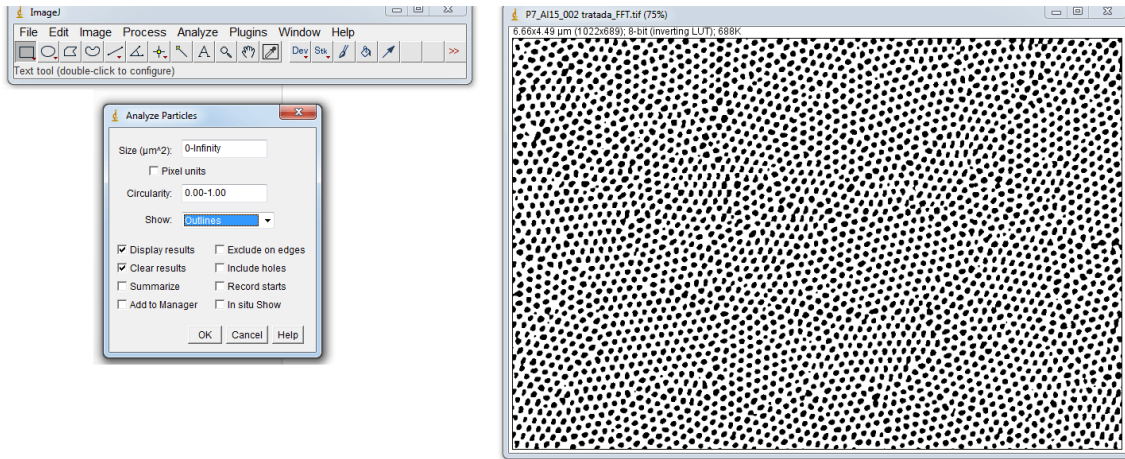


Figura 141: Janela de opção de *Analyze particle*.

16. Em seguida, são obtidas uma imagem e uma tabela como mostra a Figura 142. A partir da tabela que será obtida a distribuição das áreas de cada poro.

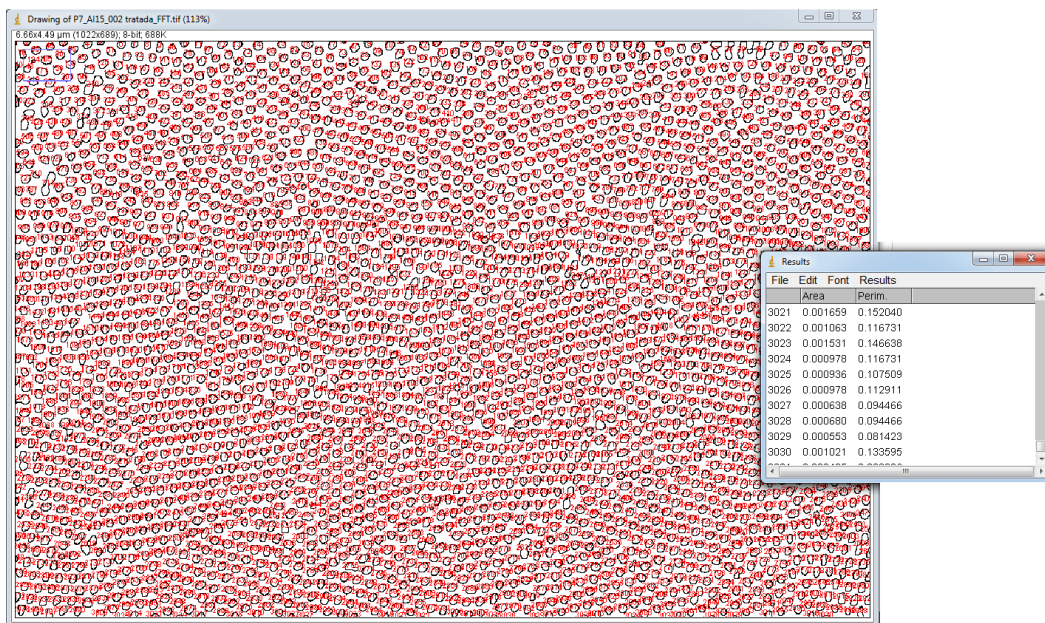


Figura 142: Ilustração das duas novas janelas obtidas para estimativa da distribuição da área dos poros.

17. É possível obter o gráfico de distribuição “clitando na opção” *analyze-distribution*. A Figura 143 (A) mostra a “janela” para escolher os parâmetros para a distribuição dos poros. Os parâmetros escolhidos foram *parameter: área, specify bins 100 e range 0-0*. Após isto, “clica-se” em OK, e obtém um gráfico semelhante à Figura 143 (B). A área deve ser delimitada a partir deste gráfico, em que as áreas maiores e menores devem ser escolhidas de modo que a distribuição fique homogênea.

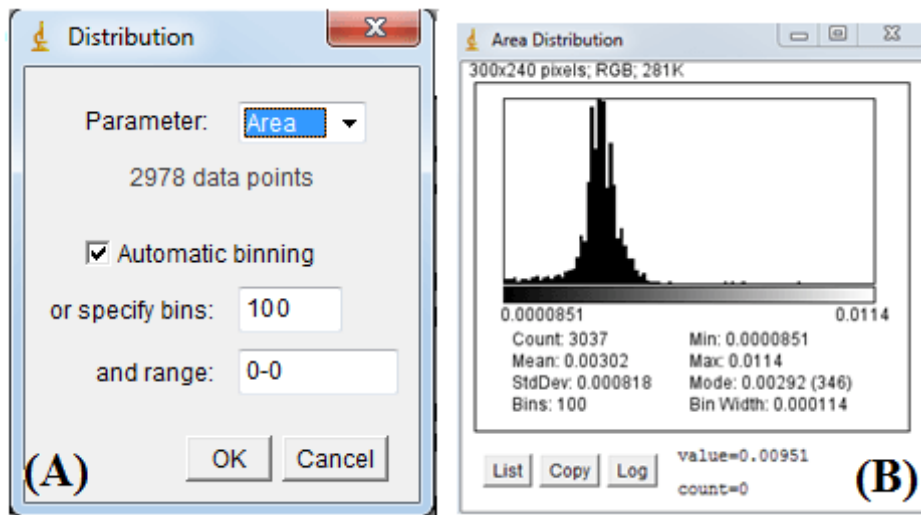


Figura 143: (A) “janela” para obter a distribuição dos poros e (B) gráfico mostrando a distribuição.

18. É possível, após delimitar as áreas dos poros em determinadas regiões. Obter a Figura 144 que mostra a imagem com a melhor distribuição obtida para esse caso, bem como onde fica cada um dos poros dentro dos limites impostos.

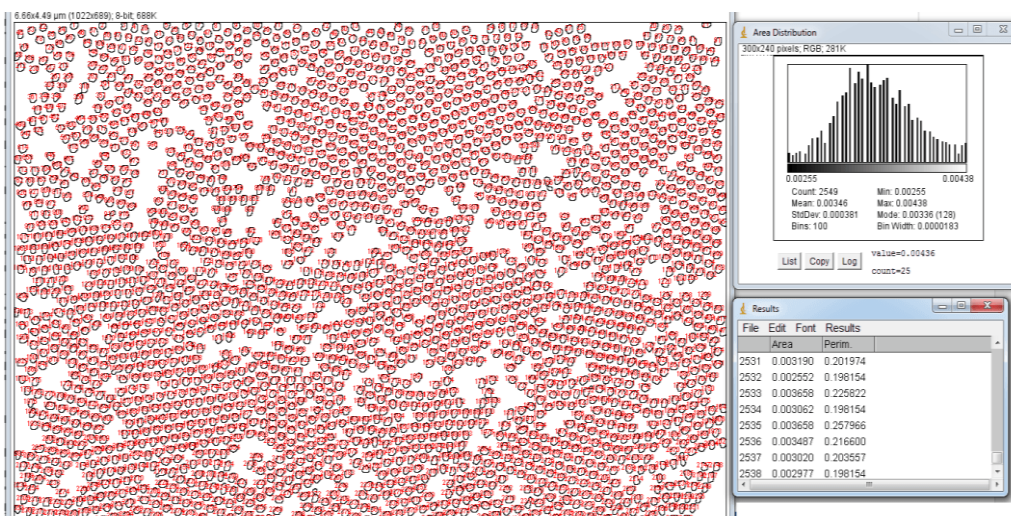


Figura 144: Ilustração da melhor distribuição obtida e quais os poros que estão dentro desta faixa.

No exemplo acima, escolheu-se extrair apenas área e o perímetro, entretanto, é possível obter outros dados. Para isto, basta “clique” em *analyze-set measurements*. Aparecerá uma nova janela em que é possível escolher as análises que serão realizadas, que no caso foram *area* e *perimeter*.

Anexo 4: Metodologia utilizada para análise das caracterizações ópticas.

As análises foram realizadas com o programa *OriginPro 8.5* e os passos para obtenção das franjas bem como seu significado serão descritos a seguir.

1. Primeiramente é necessário ir à aba *analysis - peak and baseline - peak analyser - open dialog*.

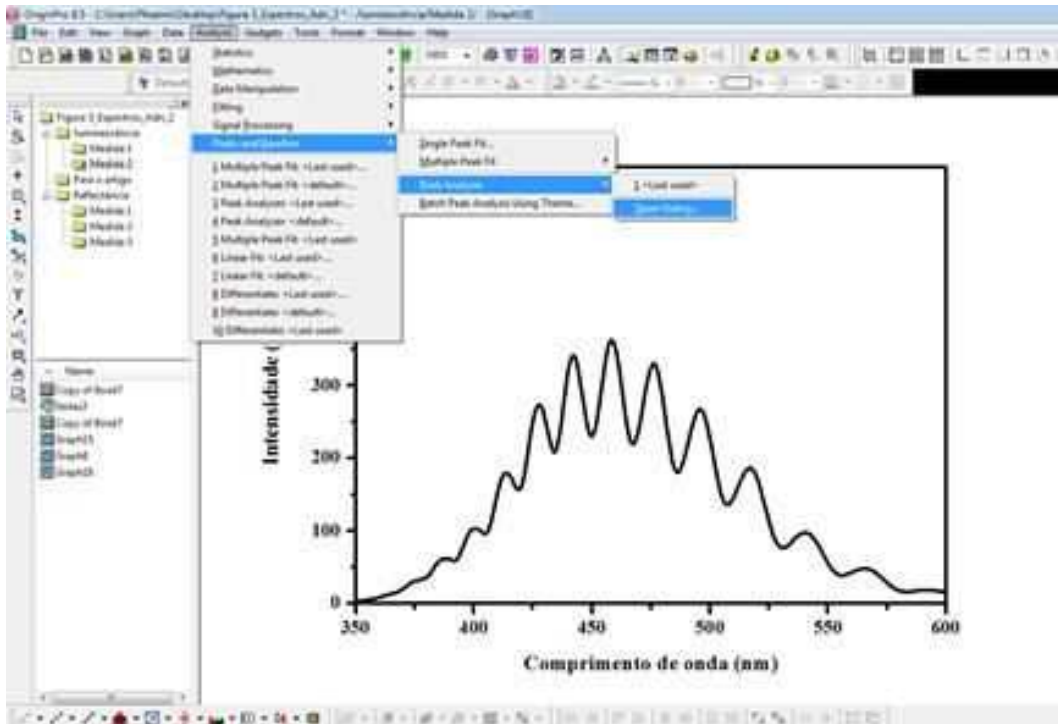


Figura 145: Localização da janela para análise dos espectros.

2. Em seguida uma nova janela como mostra a Figura 146 é aberta deve-se escolher o item *integrate peaks* e em seguida clicar em *next*.

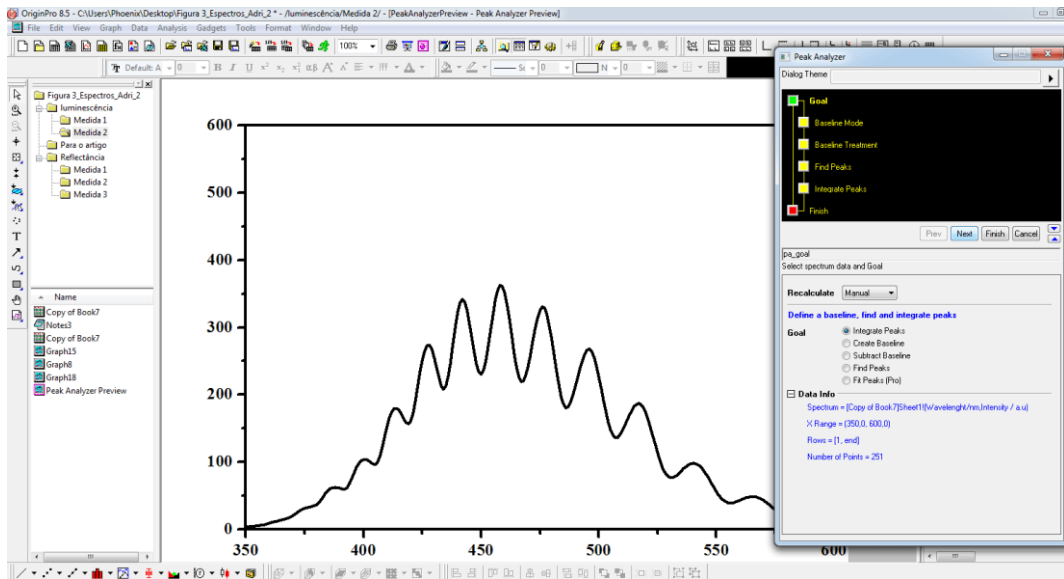


Figura 146: Janela para análise dos espectros.

3. A Figura 148 mostra a segunda janela em que se deve escolher em *baseline mode: used defined* e em *number of points to find* coloca-se o número de vales presentes no espectro para traçar a linha de base e clica-se em *add*.

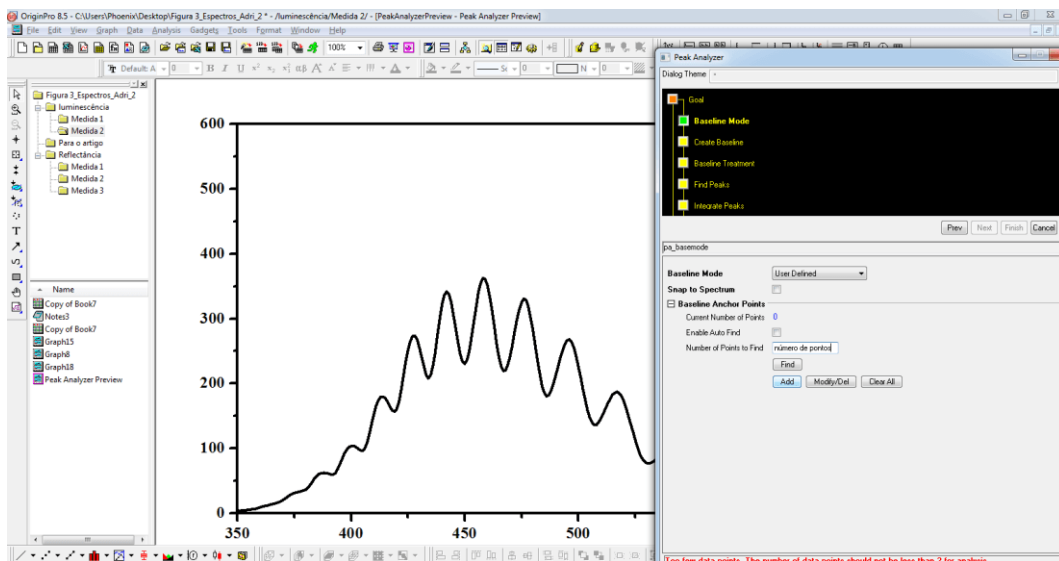


Figura 147: Janela mostrando “aba” para análise dos espectros.

4. Nesta etapa escolhe-se a localização de cada vale como mostra a Figura 148 até que todos os pontos sejam escolhidos, em seguida clica-se e *done*.

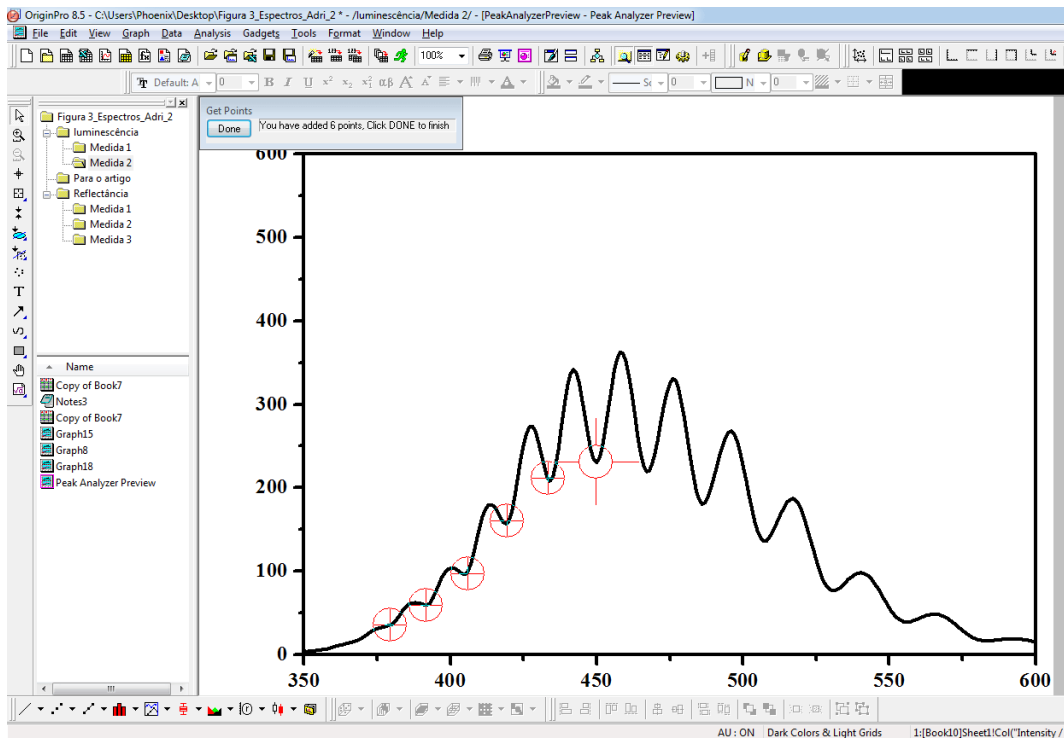


Figura 148: Ilustração da escolha dos pontos mínimos no espectro para remoção da linha de base.

5. A Figura 149 mostra a linha de base que foi traçada a partir dos pontos escolhidos na etapa anterior. Caso essa linha seja a esperada deve-se *cliquear* em *next*, já se algum ponto não estiver como esperado é possível refazer *cliqueando* em *modify*.

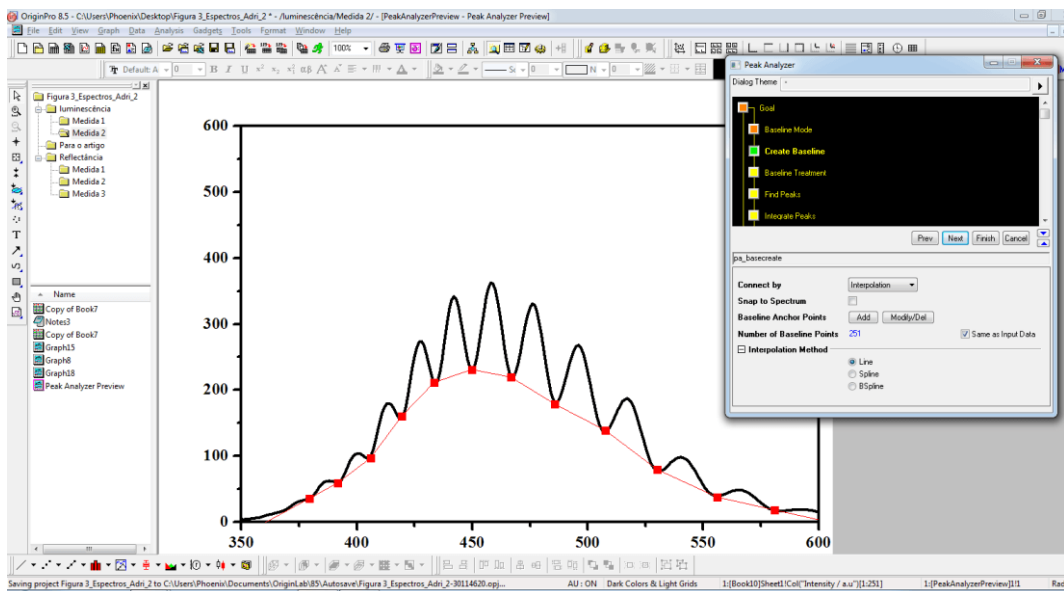


Figura 149: “Simulação” de como seria a linha de base.

6. Nesta etapa, é possível obter o espectro sem a linha de base, clicando-se, como mostra a Figura 150, em *subtract now*.

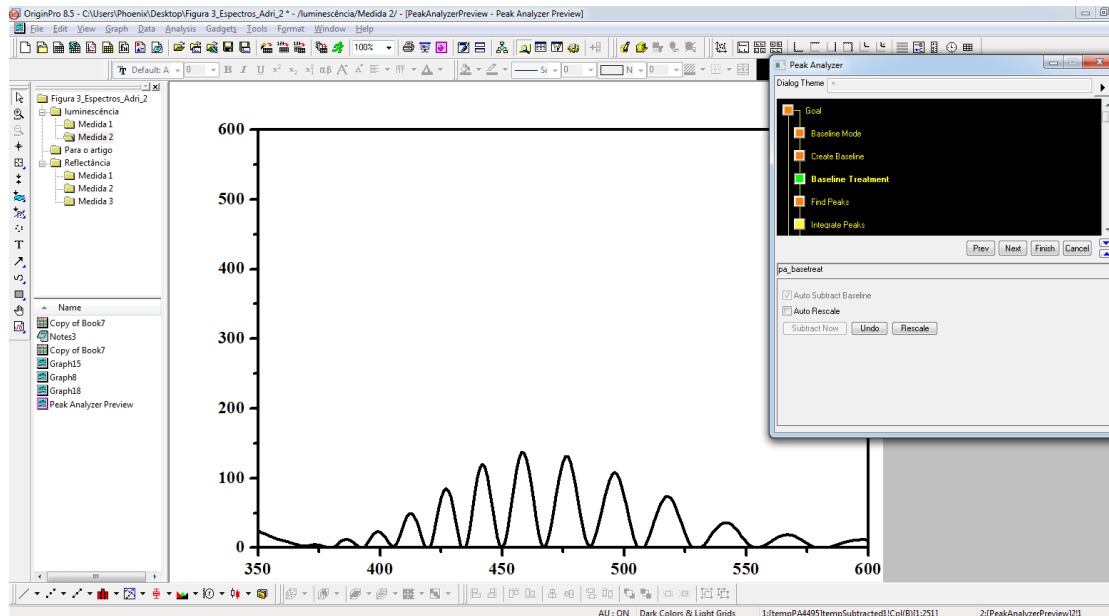


Figura 150: Espectro obtido após retirada da linha de base.

7. A Figura 151 mostra exemplos de espectros de luminescência (Figura 151(A) e (C)) e reflectância (Figura 151(B) e (D)) antes e após *baseline* para retirada da linha de base. Com as Figura 151 (C) e (D) é possível notar com maior nitidez algumas informações, como amplitude das interferências, além disso, é necessário obter estes espectros para que seja possível extrair outros valores como centroide, amplitude, área, largura de meia altura de cada interferência nos espectros com franjas.

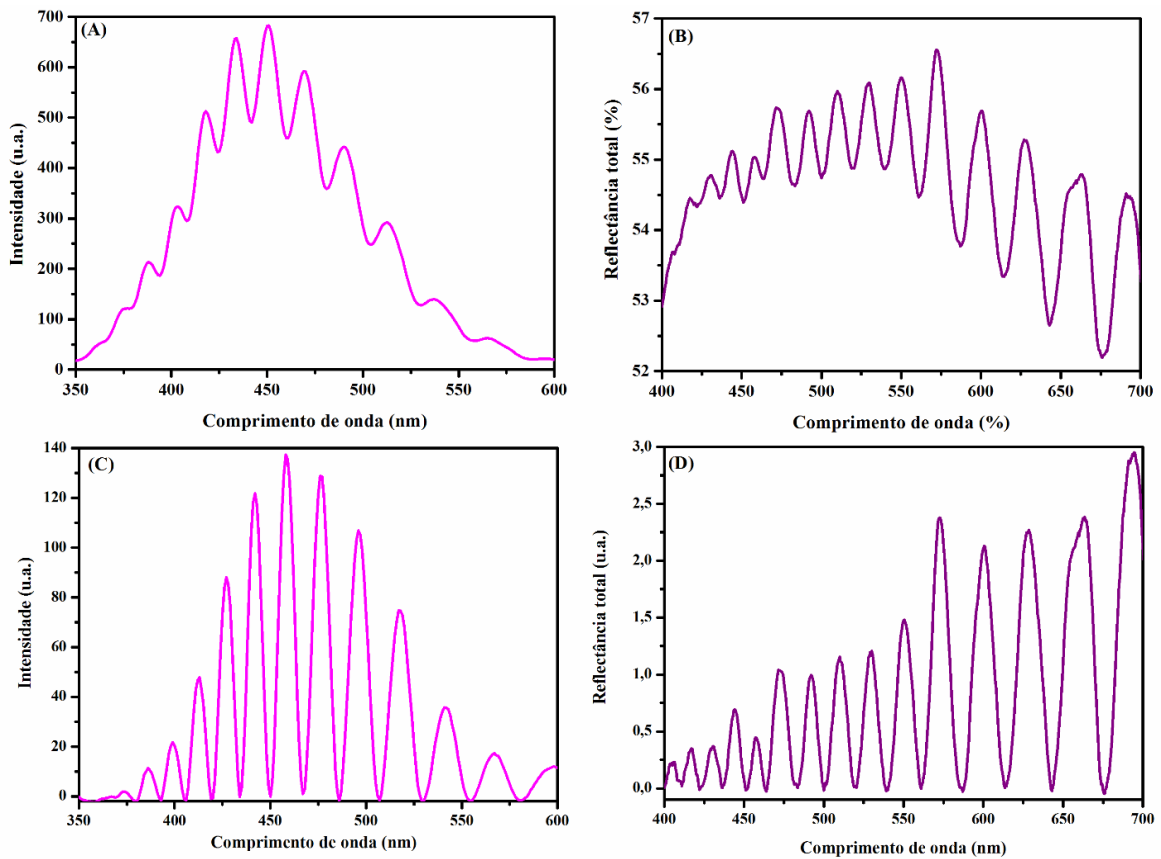


Figura 151: Espectros de (A) fotoluminescência e (B) reflectância total. Espectros após retirada da linha de base para (C) fotoluminescência e (D) reflectância

8. 8°. Para obter os valores citados na etapa anterior é necessário na próxima janela da citada na etapa 6° *clique* em *add* e *clique* em cada um dos picos do espectro como mostra a Figura 152, quando todos os picos forem escolhidos *clique*-se em *done*.

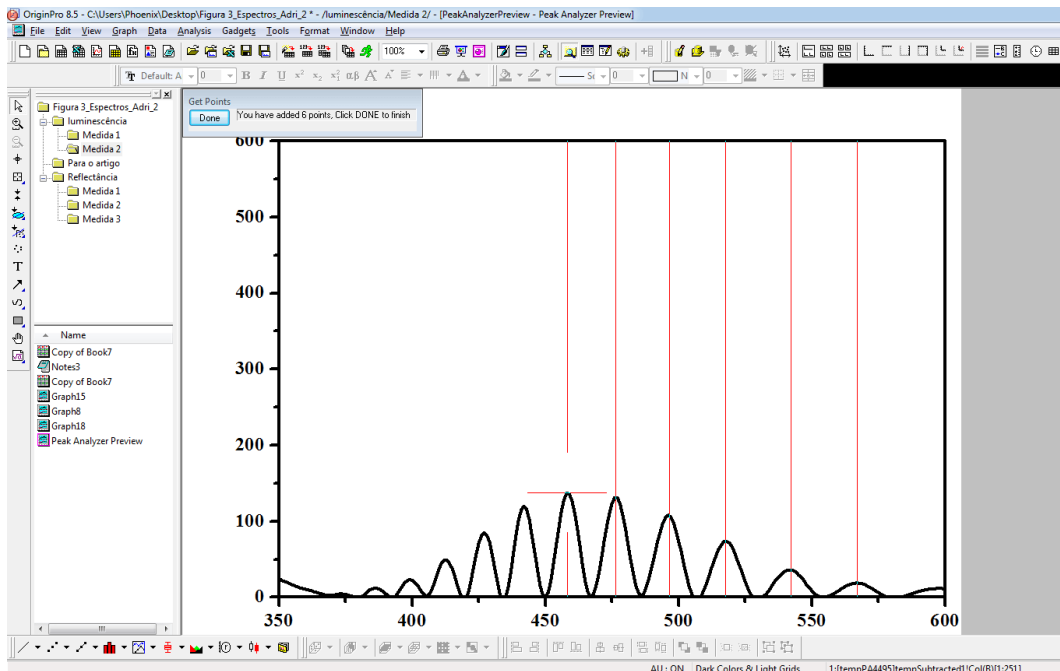


Figura 152: Janela para “escolha” do centro de cada franja.

9. Em seguida, é possível verificar qual o valor de centroide de cada pico, como mostra a Figura 153, caso as localizações de todos os picos estejam de acordo pode-se *clickar em next*.

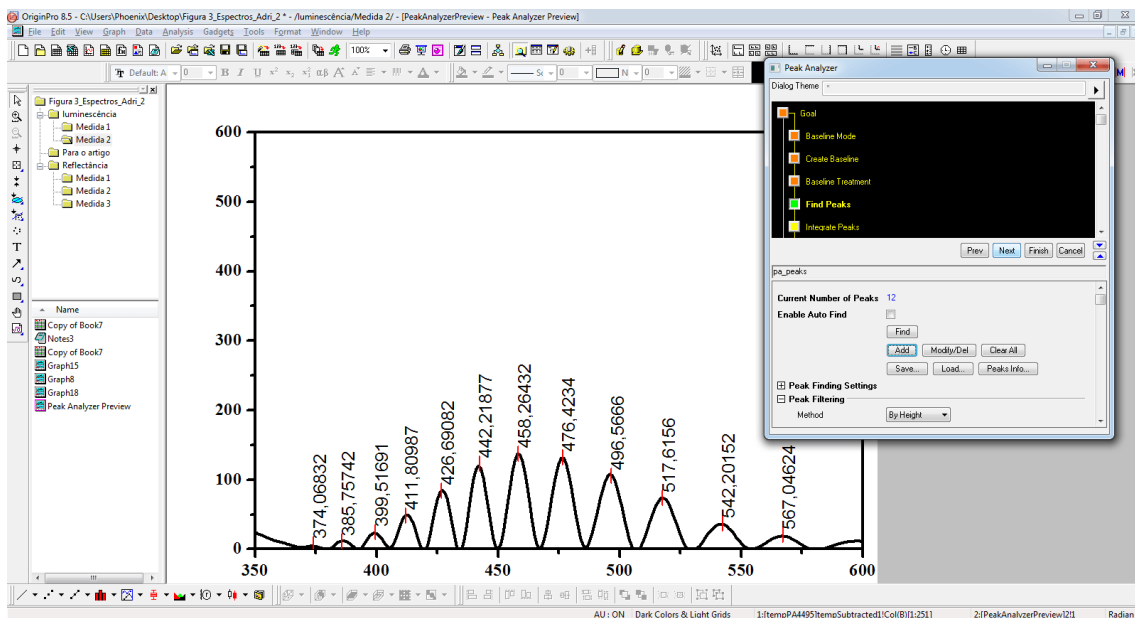


Figura 153: Localização de cada centroide no espectro com interferências.

10. A última janela, Figura 154, mostra uma janela em que é possível escolher quais parâmetros deseja-se extrair.

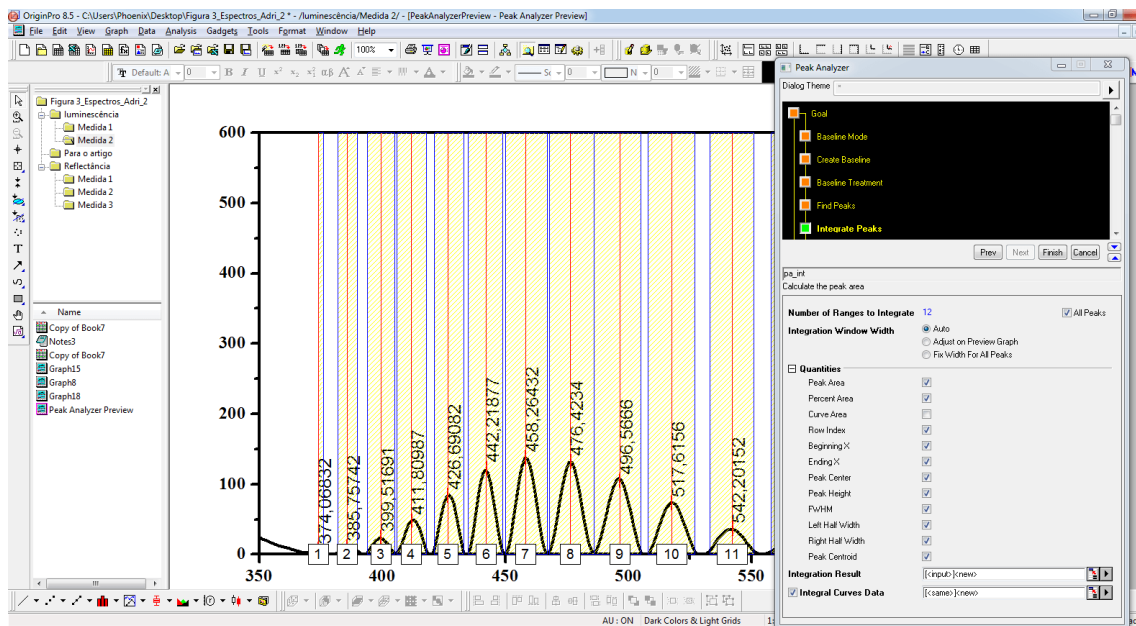


Figura 154: Janela para obtenção de valores como centroide, altura, largura de cada franja.

Anexo 5: Metodologias para estimativa de EOT.

I. A partir da variação de energia (ΔE)

1. Primeiramente é preciso obter o espectro de energia. A partir do eixo horizontal em unidades de comprimento de onda, faz-se a conversão para elétrons volt (eV) utilizando a Eq. 16.

$$E = \frac{hc}{\lambda} \quad \text{Eq. 16}$$

onde $hc = 1240 \text{ nm.eV}$ e λ deve estar em nanômetros.

Para o eixo Y é necessário multiplicar a intensidade do espectro pelo quadrado do comprimento de onda. Assim, estes são os novos eixos do gráfico de energia.

2. Em seguida, é preciso calcular o valor em energia de cada pico do espectro de energia obtido na etapa anterior e calcular a diferença entre estes valores, por exemplo, $\Delta E_I = E_2 - E_1$, $\Delta E_{II} = E_3 - E_2$ $\Delta E_X = E_{(n+1)} - E_n$, Figura 155. Obtido os valores de ΔE_I é possível estimar a média da variação de energia ΔE_{total} . No caso o valor obtido foi $(0.09817 \pm 0.00789) \text{ eV}$.

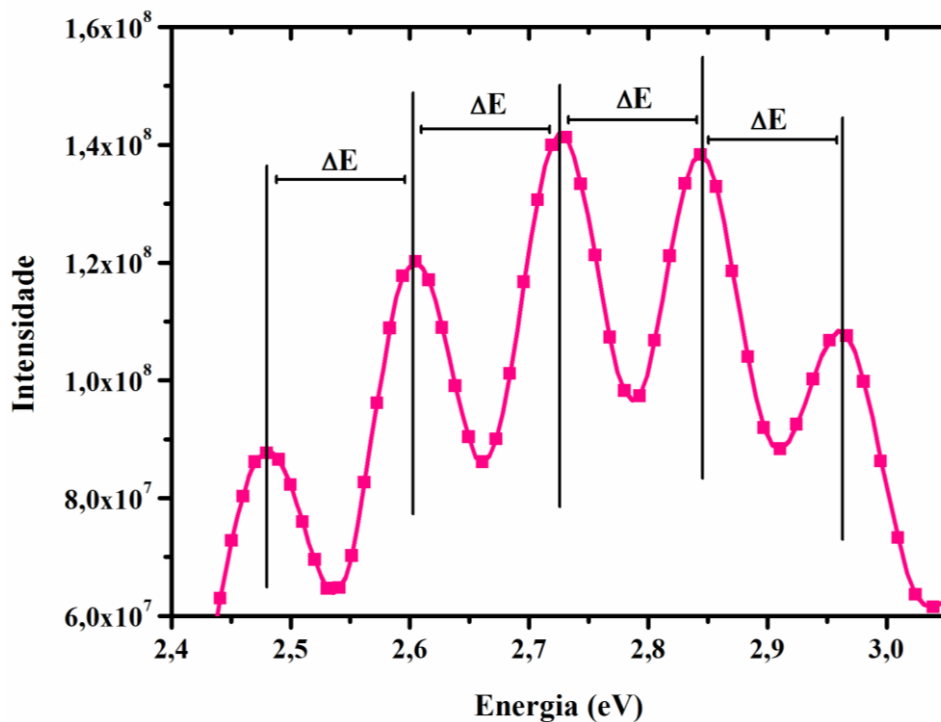


Figura 155: Espectro de energia.

3. A partir deste valor é possível utiliza a Eq. 15 para obter o valor de EOT.

$$EOT = \frac{h \cdot c}{2\Delta E} \quad \text{Eq. 15}$$

onde $hc = 1240 \text{ nm}\cdot\text{eV}$.

Lembrando que no sistema internacional de unidades $h = 6.624 \cdot 10^{-34} \text{ J}\cdot\text{s}$ e $c = 2,998 \cdot 10^8 \text{ m/s}$ e em unidades convenientes $h = 4,134 \cdot 10^{-12} \text{ meV}\cdot\text{s}$ e $c = 2,998 \cdot 10^{17} \text{ nm/s}$.

4. Substituindo todos os valores na Eq. 15 têm-se

$$EOT = \frac{(4,134 \cdot 10^{-12} \text{ meV}\cdot\text{s}) \cdot (2,998 \cdot 10^{17} \text{ nm/s})}{2 \cdot (98,17 \text{ meV})}$$

E portanto

$$EOT = 6312,38 \text{ nm}$$

II. A partir da FFT

1. Primeiramente, é preciso converter o eixo X do espectro com franjas para número de onda. Para isto, é necessário fazer o inverso do comprimento de onda, Eq. 15, que pode ser feito através do software Origin[®], deve-se selecionar o eixo X, ir em column - set column values. Na nova janela escolhe-se fazer o inverso da coluna citada.

$$v = \frac{1}{\lambda}$$

Onde:

λ - Comprimento de onda (nm)

v - Número de onda (1/nm)

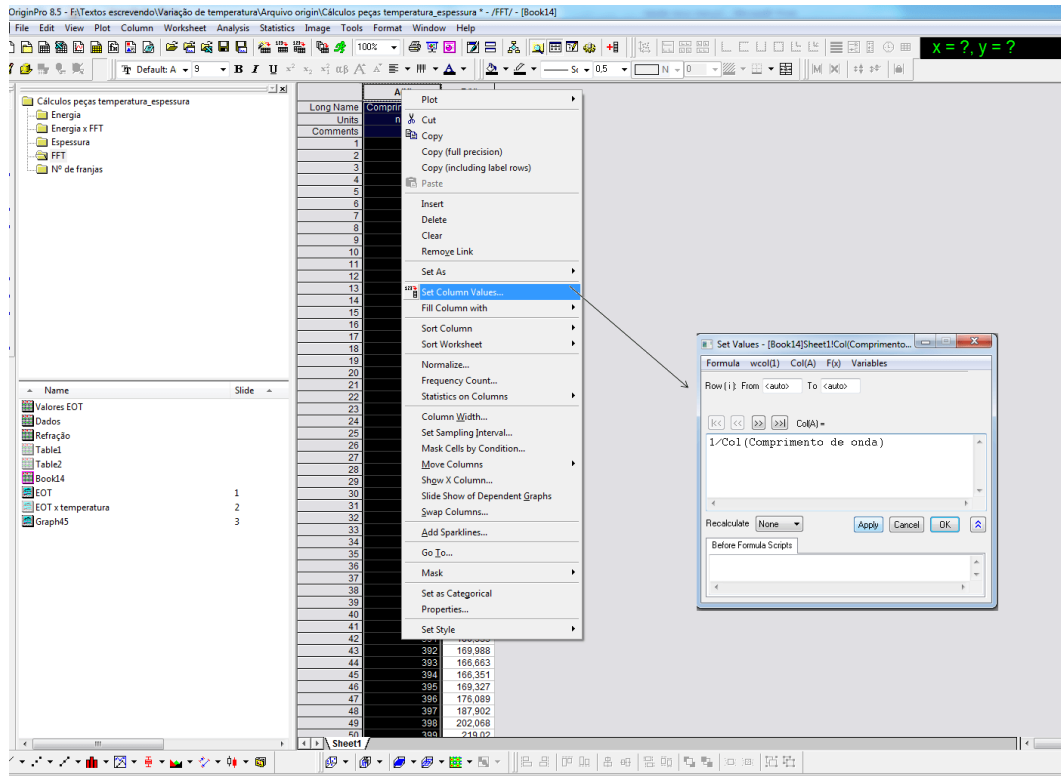


Figura 156: Modo para conversão de comprimento de onda para número de onda.

2. Posteriormente, deve-se fazer uma interpolação. Para isto pode-se ir em *analysis - mathematics - interpolate/interpolate - open dialog*, Figura 157. É preciso aumentar o número de pontos, neste trabalho escolheu-se 4996 pontos [267].

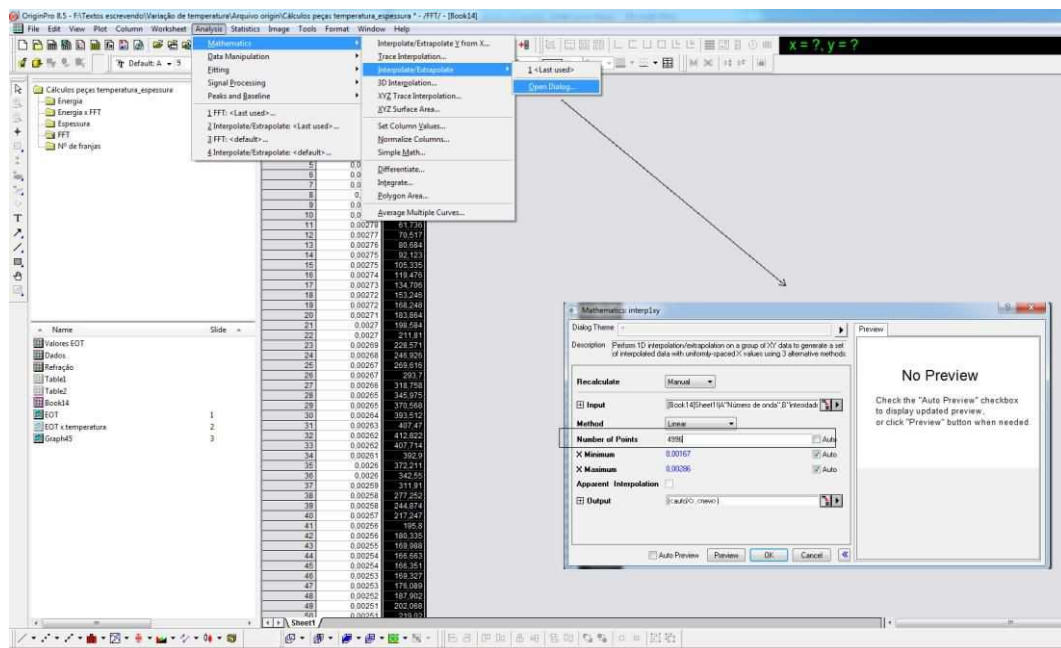


Figura 157: Janela utilizada para que seja realizada a interpolação

3. Por fim, para obter o espectro de FFT pode-se ir em *analysis –signal processing- FFT- FFT- open dialog*. Após a "janela" abrir deve-se escolher os parâmetros: *Window: Hanning, Factor: +1, spectrum: type auto, Normalize power to (pro): MSA, Plot: Amplitude*. Após isto será gerado dois novos eixos (amplitude e inverso de frequência) que são os utilizados para obter o espectro de FFT.

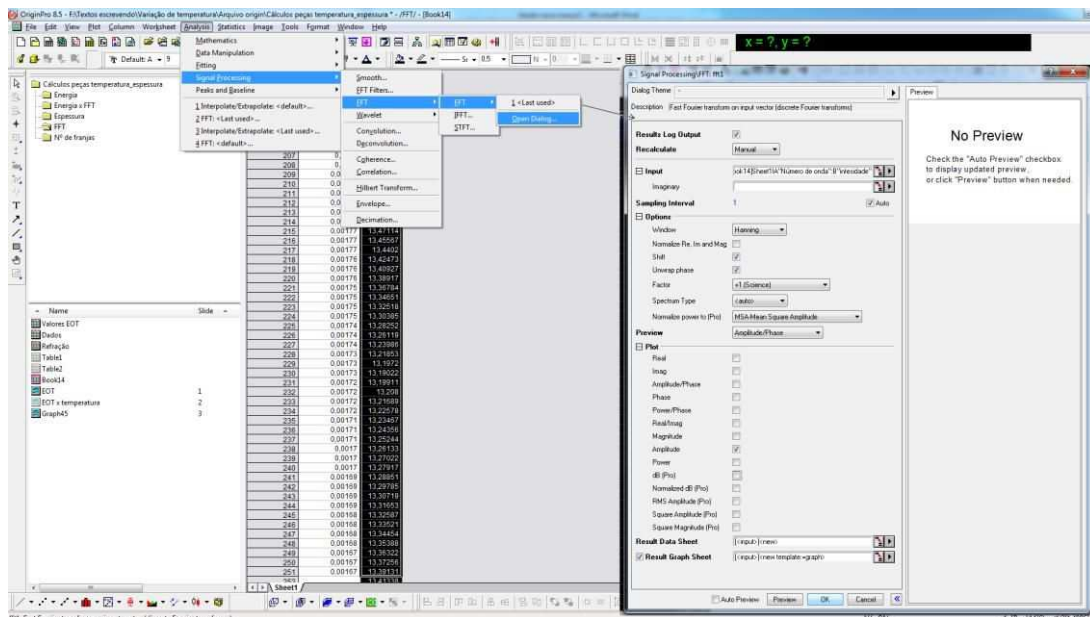


Figura 158: Janela para obtenção dos valores de FFT.

III. A partir do coeficiente angular

1. Verificar o valor do comprimento de onda com intensidade máxima em cada franja no espectro (pode-se também usar os valores de centróide, que por representarem o centro de massa da franja possibilitam um resultado mais preciso).
2. A contagem para ordem de interferência inicia-se do maior comprimento de onda.
3. Em seguida, deve-se calcular o inverso (λ^{-1}) de cada máximo de interferências, para então obter um gráfico de ordem de interferência pelo inverso do comprimento de onda (também chamado de número de onda) como o da Figura 159. Então calcula-se o coeficiente angular da curva, que será o valor de EOT.

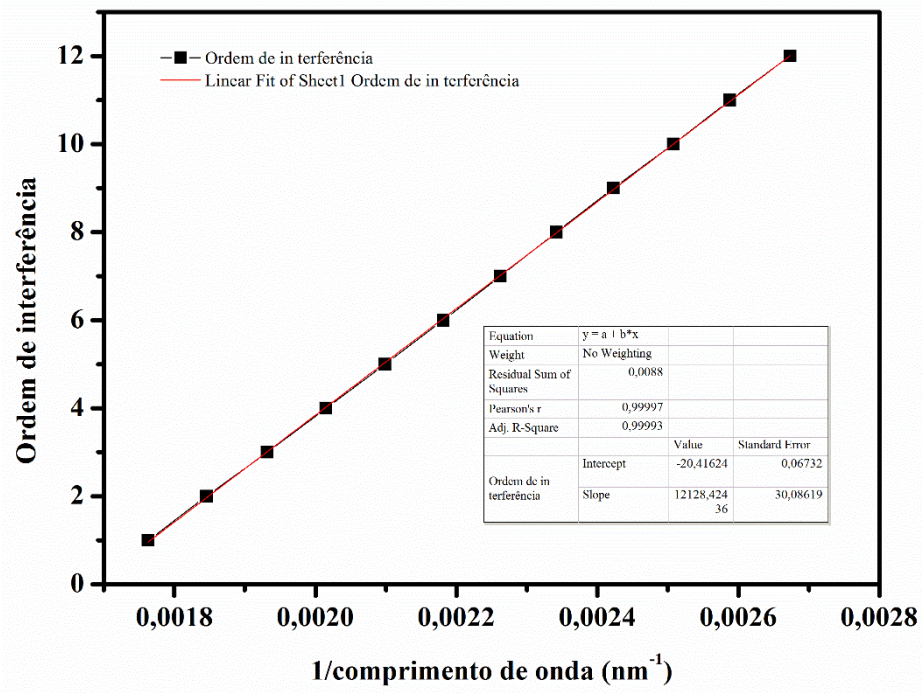


Figura 159: Gráfico mostrando a relação entre ordem de interferências com o inverso do comprimento de onda.