

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS

*CAMPUS SOROCABA*

CENTRO DE CIÊNCIAS E TECNOLOGIAS PARA A SUSTENTABILIDADE

DEPARTAMENTO DE FÍSICA QUÍMICA E MATEMÁTICA

PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA DOS MATERIAIS

UANDERSON MEZAVILA GARCIA

**DISSERTAÇÃO DE MESTRADO**

**SÍNTESE DE MEMBRANAS DE ALUMINA ANÓDICA POROSA SOBRE  
SUBSTRATOS METÁLICOS OBTIDOS POR EVAPORAÇÃO TÉRMICA.**

Sorocaba

2017

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS

*CAMPUS SOROCABA*

CENTRO DE CIÊNCIAS E TECNOLOGIAS PARA A SUSTENTABILIDADE

DEPARTAMENTO DE FÍSICA QUÍMICA E MATEMÁTICA

PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA DOS MATERIAIS

UANDERSON MEZAVILA GARCIA

**DISSERTAÇÃO DE MESTRADO**

**SÍNTESE DE MEMBRANAS DE ALUMINA ANÓDICA POROSA SOBRE  
SUBSTRATOS METÁLICOS OBTIDOS POR EVAPORAÇÃO TÉRMICA.**

Dissertação apresentada ao  
Programa de Pós-Graduação em Ciências  
dos Materiais para a obtenção do título de  
mestre em Ciências dos Materiais.

Orientador: Prof. Dr. Francisco Trivinho Strixino

Sorocaba

2017

Mezavila Garcia, Uanderson

Síntese de membranas de alumina anódica porosa sobre substratos metálicos obtidos por evaporação térmica. / Uanderson Mezavila Garcia. -- 2017.

123 f. : 30 cm.

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

Orientador: Prof<sup>o</sup> Dr. Francisco Trivinho Strixino

Banca examinadora: Prof<sup>o</sup> Dr. Nilson Cristino da Cruz, Prof<sup>a</sup> Dra. Adriana de Oliveira Delgado Silva

Bibliografia

1. Anodização de substratos de alumínio de baixa pureza. 2. Construção e calibração de metalizadora por evaporação térmica.. 3. Anodização de substratos metalizados. I. Orientador. II. Universidade Federal de São Carlos. III. Título.

Ficha catalográfica elaborada pelo Programa de Geração Automática da Secretaria Geral de Informática (SIn).

DADOS FORNECIDOS PELO(A) AUTOR(A)


**FOLHA DE APROVAÇÃO**

**UANDERSON MEZAVILA GARCIA**

**“SÍNTESE DE MEMBRANAS DE ALUMINA ANÓDICA POROSA  
SOBRE SUBSTRATOS METÁLICOS OBTIDOS POR EVAPORAÇÃO  
TÉRMICA”.**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Ciência dos Materiais - PPGCM, para obtenção do título de mestre em Ciência dos Materiais. Área de concentração Nanociência e Nanotecnologia de Materiais, da Universidade Federal de São Carlos. Sorocaba, 29 de março de 2017.

Orientador(a)



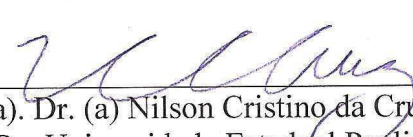
Prof. (a). Dr.(a) Francisco Trivinho Strixino  
UFSCar – Universidade Federal de São Carlos, campus Sorocaba

Examinador(a)



Prof. (a). Dr. (a) Adriana de Oliveira Delgado Silva  
UFSCar – Universidade Federal de São Carlos, campus Sorocaba

Examinador(a)



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



## **DEDICATÓRIA**

*Dedico este trabalho à minha família,  
ao meu pai (in memoriam) e à minha mãe.*

## **AGRADECIMENTOS**

Agradeço primeiramente à minha esposa, meus filhos e a minha família pela paciência, pelo apoio e pela compreensão nos momentos da minha ausência.

Ao professor Dr. Francisco e a Dra Janaína Santos pela paciência, pelos conselhos e os muitos conhecimentos a mim proporcionados.

Ao professor Dr. Nilson Cruz e a professora Dra Elidiane Rangel da Unesp Sorocaba pela paciência e pelos muitos conhecimentos a mim proporcionados, além de ceder os equipamentos para a montagem da metalizadora por evaporação resistiva.

Ao Rorivaldo de Camargo do LIEC Laboratório interdisciplinar de eletroquímica e cerâmica de São Carlos.

Ao Fabio Candido da CPTM e ao professor Antonio Garcia da FATEC Sorocaba pela ajuda com a confecção de algumas peças para a evaporadora.

Ao professor Dr. Tércio Guilherme e ao departamento de Física da Unicamp por muitas contribuições.

Ao professor Antônio Garcia da Fatec Sorocaba, por ter cedido gentilmente a oficina da Fatec para ajustes nas peças da evaporadora.

Ao professor Dr. Giovanni Pimenta Mambrini e a professora Dra. Luciana Sgarbi Rossino pelas muitas contribuições durante a qualificação.

Ao CNPEM e ao LNNano pelas oportunidades de caracterização por microscopia eletrônica de varredura.

Agradeço também à Letícia Ferro, a Lory Canteli e à Letícia Francine pelas muitas contribuições e ao grupo de pesquisa do qual faço parte “GPSM-nano” que proporcionou muito aprendizado.

Ao programa PPGCM pela oportunidade do mestrado.

À FAPESP pelo financiamento e a CAPES pela bolsa.

## RESUMO

GARCIA, Uanderson Mezavila. **Síntese de membranas de alumina anódica porosa sobre substratos metálicos obtidos por evaporação térmica**. 2017. 123 f. Dissertação (Mestrado em Ciência dos Materiais) – Universidade Federal de São Carlos, Sorocaba, 2017.

Este trabalho aborda a síntese e investigação de estruturas nanométricas de Alumina Anódica Porosa AAP produzidas a partir de substratos de baixa pureza, com a finalidade da obtenção de membranas auto-suportadas. Foram utilizados os processos de *Hard Anodization* (HA) e *Mild Anodization* (MA). Para efeito comparativo entre os processos foram mantidas todas as condições variando apenas o potencial aplicado. Posteriormente para HA o tempo experimental foi reduzido pela metade a fim de investigar a velocidade no crescimento do óxido e condições de anodização de membranas sobre as amostras de vidro. Este trabalho também abrange a construção de um sistema Physical Vapor Deposition (PVD) por evaporação térmica resistiva, capaz de evaporar metais com pontos de fusão abaixo de 800°C. Através da deposição de sucessivas camadas foi possível a obtenção de filmes metálicos de Alumínio com espessuras acima de 10 µm, possibilitando condições de síntese de alumina anódica porosa sobre substratos produzidos por evaporação térmica resistiva. O resultado da síntese de membranas em substratos de Al de baixa pureza foi complementar à síntese das membranas obtidas em alumínio evaporado em substratos de vidro, pois a espessura de cada filme depositado é baixa se comparados a espessura da camada de AAP. Portanto, houve a necessidade de várias deposições sobre as mesmas amostras, para se obter o filme de alumínio que fosse capaz de suportar uma camada de alumina anódica porosa resistente e que se aproximasse das características das obtidas pelo processo de MA. Todas as amostras anodizadas foram caracterizadas por microscopia eletrônica de varredura, inclusive as amostras produzidas a partir do alumínio metalizado. As micrografias obtidas a partir das membranas de alumínio de baixa pureza foram tratadas pelo software ImageJ, possibilitando a análise morfológica das mesmas. As membranas de AAP de baixa pureza possuem poros com ramificações transversais, são provocadas pelos desvios do campo elétrico

aplicado, além da possibilidade de formação de outros tipos de óxidos. O filme de alumínio metalizado teve maior espessura nas amostras posicionadas na parte central do porta amostra, isso pode estar relacionado com o aquecimento do filamento que ocorre da região central para as extremidades.

Palavras chaves: Alumina anódica porosa, mild anodization hard anodization, PVD, evaporação de Alumínio.



## ABSTRACT

GARCIA, Uanderson Mezavila. **Síntese de membranas de alumina anódica porosa sobre substratos metálicos obtidos por evaporação térmica.** 2017. 123 f. Dissertação (Mestrado em Ciência dos Materiais) – Universidade Federal de São Carlos, Sorocaba, 2017.

This work covers the investigation and synthesis of nanometric structures of Porous Anodic Alumina PAA, produced from low purity substrates, in aim to obtain self-sustained membranes. The Hard Anodization (HA) and Mild Anodization (MA) processes were used under special conditions through those found in literature. The analyses of results were based in comparing the AAP produced under the same conditions except the applied potential that was different depending on the MA or HA. HA process had its time halved in order to investigate the oxide growth rate and to calibrate the conditions of anodized membrane synthesis over the glass samples. This work also covers the construction of a resistive thermal evaporation PVD system capable of evaporating metals with melting points below 800°C. Through the deposition of successive layers it was possible to obtain metallic films of aluminum with thicknesses above 10  $\mu\text{m}$ , enabling conditions of synthesis of porous anodic alumina on substrates produced by thermal resistive evaporation. The result of membrane synthesis on low purity aluminum substrates was complement to the synthesis of membranes obtained in aluminum evaporated in glass substrates, since the thickness of each deposited film is low if compared to the thickness of the AAP layer. Therefore, it was necessary to make several Al depositions on the same samples, to obtain an aluminum film that was able to support an oxide layer of anodic alumina and with the same characteristics of those obtained by the process of MA. All anodized samples were characterized by scanning electron microscopy, including samples made from metalized aluminum. The micrography obtained from the low purity aluminum membranes were treated by ImageJ software allowing the morphological analysis. AAP membranes obtained from technical Al substrate depicted the formation of branched pore channels, a result of instabilities in applied electric field during Anodization and presence of different alloying elements in the Al

substrate. The metalized aluminum film had a larger thickness in the samples positioned in the middle of the sample holder possibly due to different temperature gradients of filament depending on the position of Al pellets.

Key-words: porous anodic alumina, mild anodization, hard anodization, Thermal resistive evaporation

## ÍNDICE DAS FIGURAS

Figura 1: Fluxograma das etapas mais importantes do trabalho, demonstrando como foram realizados os experimentos de anodização em paralelo com a construção da metalizadora e estudo da deposição de filmes de Al por evaporação térmica resistiva, além da anodização da camada metálica metalizada.....	23
Figura 2 – I) Desenho esquemático de uma célula eletroquímica. II) Esquema ilustrativo da cinética de crescimento do óxido poroso no regime galvanostático. III) Esquema ilustrativo da cinética de crescimento do óxido poroso no regime potencioestático e IV ilustra o detalhamento da formação do óxido ao longo da evolução das curvas de anodização. ....	28
Figura 3 – Esquema de anodização de pulsos simples e anodização de pulsos híbridos (bipolares), onde $t_{\pm}$ são as constantes mudanças de tensão.....	28
Figura 4 – Esquema do processo de anodização MA em duas etapas, (i) primeira etapa de anodização por longo período de tempo, (ii) remoção da camada de AAP desordenada e (iii) segunda etapa de anodização com as mesmas condições da primeira. De (a – c) as respectivas micrografias de MEV e d) micrografia de MEV codificada em cores de AAP formada por MA, onde cada cor representa um domínio para os poros com formato hexagonal e na cor branca poros considerados com defeito (não hexagonais).....	32
Figura 5 - a) Diferentes espessuras alcançadas ao longo do tempo, correspondentes ao processo de MA (linha vermelha) e HA (linha azul), tratadas com tensões de 40 e 140 V, respectivamente. b) Imagens de MEV sendo (coluna esquerda) para MA e (coluna direita) para HA. Na parte superior as topologias e na parte inferior vista da seção dos respectivos processos. ....	36
Figura 6 - Variação dos parâmetros de anodização para regime potencioestático em 80V em relação à temperatura e concentração do eletrólito a), c) e e), ilustram a variação dos parâmetros em função da variação da temperatura em uma concentração fixa de 0,4 mol.L <sup>-1</sup> e b), d) e f) ilustram a variação dos parâmetros em função da variação da concentração do eletrólito em uma temperatura fixa de 25°C.....	39
Figura 7 - Micrografias de Microscopia Eletrônica de Varredura obtidas por anodização a 160 V, 0° C e solução de 0,9 mol.L <sup>-1</sup> H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> (ácido fosfórico) por 5 horas, para substratos de Al com os seguintes graus de pureza (a) 99.999%, (b) 99.56%, (c) 99.3%, e (d) 99.0%. 42	42
Figura 8 - Esquema mostrando a diminuição do ordenamento ao longo do tempo, à medida que é atingida uma impureza. ....	43
Figura 9 - Ilustração do processo de vazamento da camada porosa (remoção do óxido barreira) em solução de 5% em massa de H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> .....	44
Figura 10 - Imagem de um filamento incandescente de uma evaporadora resistiva....	46
Figura 11 - Imagem ilustrativa do forno mufla e dispositivo com as amostras sobre cadinhos para realizar o recozimento das amostras de alumínio. ....	50
Figura 12 - Esquema ilustrativo dos sentidos de lixamento empregado no pré-tratamento das amostras.....	51
Figura 13 - Esquema de montagem das amostras para limpeza utilizando solução de detergente por 30 min. em temperatura de 60 °C e acetona por 30 min. em temperatura ambiente. ....	52

Figura 14 - Esquema ilustrativo do reator de eletropolimento com detalhamento da posição dos contra eletrodos.....	53
Figura 15 - Esquema ilustrativo e detalhado de um reator de anodização para processo de HA. Em corte a parte funcional do reator e suas principais funções.....	55
Figura 16 - Esquema ilustrativo do processo de produção das membranas, incluindo primeira etapa, remoção do óxido, segunda etapa, remoção do substrato e vazamento da membrana.....	56
Figura 17 - Ilustração do equipamento de remoção química da camada de óxido obtida na primeira etapa.....	57
Figura 18 - Esquema passo a passo da síntese da membrana de alumina. Onde a) foi colocado um papel manteiga, b) amostra com a camada voltada para baixo, c) anel o' ring atrás da camada de alumina (centralizado na camada), d) placa de vidro com furo, e) dispositivo montado em utilização e f) amostra após a remoção do substrato.....	59
Figura 19 - Esquema ilustrativo do processo de remoção do substrato de alumínio da parte inferior da camada de alumina.....	59
Figura 20 - Imagem ilustrativa das faces das amostras após a remoção do substrato de alumínio da parte de trás da membrana. ....	60
Figura 21 - Figura ilustrativa do processo de vazamento das membranas (remoção da camada barreira), onde: a) detalhe da amostra na superfície da solução e b) o sistema completo com agitado magnético. ....	60
Figura 22 - Imagem ilustrativa das duas configurações de equipamento, a) primeira versão do equipamento (no reator de plasma) e b) segunda versão do equipamento (reator independente). ....	61
Figura 23 - Diagrama geral dos principais componentes da metalizadora, a) primeira versão (reator de plasma) e b) segunda versão (reator independente). ....	62
Figura 24 - Ilustração geral da câmara de trabalho e detalhamento de alguns componentes.....	63
Figura 25 - Imagens da vedação de perfil “U” antes e depois – união das duas extremidades do perfil. ....	64
Figura 26 – Fotografia de uma bomba de palhetas rotativas.....	65
Figura 27 - imagem e esquema de funcionamento de uma bomba de difusão a óleo. ....	66
Figura 28 - Dimensionamento do filamento de tungstênio.....	67
Figura 29 - Monitor de vácuo (Edwards), mostrando a pressão utilizada no processo de metalização por evaporação resistiva.....	67
Figura 30 - Esquema de funcionamento das bombas e válvulas do sistema de vácuo utilizado na evaporadora térmica resistiva.....	69
Figura 31 - Imagem ilustrativa: a) posicionamento dos filetes de alumínio (forma de U) no filamento de tungstênio e b) posicionamento das amostras no porta-amostras e as respectivas posições das amostras sobre o porta amostras. ....	72
Figura 32 - Imagem ilustrativa do perfilômetro Veeco (DEKTAK 150) da UNESP – Sorocaba.....	73
Figura 33 - Esquema ilustrativo das posições dos filetes no filamento, conforme a quantidade de alumínio é variada.....	74
Figura 34 - Imagem ilustrativa da amostra metalizada presa no reator de anodização com fita de cobre e estanho de solda (eletrônica). ....	75

Figura 35 - Imagem ilustrativa da amostra anodizada com substrato de vidro. Na parte da frente é possível notar algumas infiltrações após a delimitação da circunferência (anel oring). .....	75
Figura 36 - Curva de anodização da etapa de Pré-anodização em condições de MA (40 V DC), com objetivo de realizar as marcações no substrato de alumínio. Etapa que antecede o processo de HA. ....	77
Figura 37 - a) Curvas (densidade de corrente x tempo) da primeira e segunda etapa do processo de MA com detalhamento dos vales e picos iniciais da formação da camada de óxido poroso. b) Curvas de anodização da primeira e segunda etapa do processo de HA com detalhamento dos vales e picos gerados início da formação da camada de óxido poroso. ....	79
Figura 38 – Curvas de anodização de experimentos de 2 horas no processo MA, 2 horas de processo HA e 1 hora de processo HA. ....	84
Figura 39 - Micrografia eletrônica de varredura da etapa de pré-anodização, aplicando uma tensão de 40 V DC por 5 min. ....	85
Figura 40 – Micrografia obtida por microscopia eletrônica de varredura das primeiras etapas de anodização. ....	87
Figura 41 – Micrografia obtida por microscopia eletrônica de varredura das marcas hemisféricas da base do substrato de alumínio após a remoção do óxido poroso da primeira etapa. ....	89
Figura 42 - Distribuição dos diâmetros das marcas hemisféricas da base dos poros no substrato de Alumínio .....	90
Figura 43 – Micrografias obtidas por microscopia eletrônica de varredura após a segunda etapa de anodização. dos processos de <i>Mild</i> e <i>Hard Anodization</i> . ....	91
Figura 44 – Micrografias obtidas por microscopia eletrônica de varredura das segundas etapas anodização com tempo de tratamento de duas horas. No detalhe a sobreposição de redes, onde é possível observar que o poro maior possui aproximadamente 3 poros menores no seu interior. ....	93
Figura 45 - Distribuição dos diâmetros de poros da camada interna e externa a) para <i>Mild Anodization</i> e b) para <i>Hard Anodization</i> . ....	94
Figura 46 - Distribuição da circularidade dos poros da camada externa e camada interna - a) para <i>Mild Anodization</i> e b) para <i>Hard Anodization</i> . ....	96
Figura 47 – Micrografia obtida por microscopia eletrônica de varredura da parte inferior dos poros (base côncava) após remoção do substrato de alumínio. ....	97
Figura 48 – Micrografias da seção transversal obtidas por microscopia eletrônica de varredura, destacando as diferentes espessuras de MA e HA. ....	99
Figura 49 – Descrição da montagem final da metalizadora por evaporação térmica resistiva e a disposição real dos componentes mecânicos e elétricos. ....	101
Figura 50 – Fotografia da separação da “gota metálica” de impureza das espiras do filamento. ....	102
Figura 51 – Fotografias do detalhamento da tampa da metalizadora, a) tampa com os isoladores desprotegidos e b) tampa com os isoladores protegidos. ....	103
Figura 52 - Gráfico das médias e desvios padrões das medidas de espessuras obtidas por perfilometria das amostras posicionadas no porta-amostras. Ilustração das amostras na parte superior gráfico. ....	104

Figura 53 - Curvas de anodização das amostras metalizadas, feitas com as mesmas condições experimentais.....	107
Figura 54 - Fotografias das amostras anodizadas após a metalização, onde na amostra 3 observa-se algumas infiltrações partindo para fora da delimitação da marca do anel de vedação. ....	108
Figura 55 – Micrografias topológicas obtidas por MEV da amostra 3 (a,b, c – mostram o filme de AAP em diferentes ampliações), em b e c é possível observar a existência de poros muito pequenos. Em (d, e, f – Mostra o substrato metálico de Al em diferentes ampliações). Foram realizadas em três ampliações diferentes na parte anodizada e três ampliações na parte do substrato de Al (amostra 3).....	110
Figura 56 – Micrografias topológicas obtidas por MEV da amostra 3, fundo da membrana de AAP produzida a partir de alumínio evaporado em vidro - a) Ampliação de 20000 vezes; b) Ampliação de 50000 vezes e c) Ampliação de 100000 vezes, com detalhamento da região sem ou com pouquíssimos poros. ....	111
Figura 57 - Comparação entre micrografias topológicas obtidas por MEV da amostra 3, da parte superficial da membrana de AAP e da parte inferior dos poros. a) Imagem da superfície da AAP em uma ampliação de 50 mil vezes, b) Imagem da superfície da AAP em uma ampliação de 100 mil vezes, c) Imagem do fundo dos poros da AAP em uma ampliação de 50 mil vezes e d) Imagem do fundo dos poros da AAP em uma ampliação de 100 mil vezes.....	112

## ÍNDICE DAS TABELAS

Tabela 1. Parâmetros dos processos em relação às etapas e o respectivo tempo de processamento, sendo dois tempos diferentes para as segundas etapas de <i>Hard Anodization</i> , a) 7200 e b) 3600 segundos.....	54
Tabela 2 – Condições experimentais utilizadas para todas as metalizações de alumínio.....	72
Tabela 3. Composição quantitativa dos elementos presentes no substrato de alumínio, obtidos por espectrometria de emissão óptica e as ligas com maior semelhança do material analisado <sup>84</sup> .....	76
Tabela 4 – Valor das massas dos filetes de alumínio utilizados nas 10 deposições para formar o filme metálico para anodização.....	105

## ÍNDICE DAS EQUAÇÕES

EQUAÇÃO 1.....	33
EQUAÇÃO 2.....	81
EQUAÇÃO 3.....	93
EQUAÇÃO 4.....	108



## LISTA DE ABREVIÇÕES

AAP: Alumina anódica porosa

HA: *Hard Anodization*

MA: *Mild Anodization*

PVD: *Physical Vapor Deposition* ou deposição física de vapor

ph: Potencial hidrogeniônico - escala de acidez/neutralidade e alcalinidade

APS: Anodização pulsada simples

APH: Anodização de pulso híbrido

DC: *Direct Current* ou corrente direta

AC: *Alternating Current* ou corrente alternada

Torr: unidade de pressão 1 milímetro de mercúrio a 0 grau célsius

Trafo: (transformador) tem a finalidade de isolar um circuito, elevar ou diminuir uma tensão AC.

VARIAC: Variador de tensão/corrente AC

V: Válvula de vácuo

B: Bomba de vácuo

## SUMÁRIO

<b>1 MOTIVAÇÃO</b> .....	<b>20</b>
<b>2 INTRODUÇÃO</b> .....	<b>20</b>
<b>3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA</b> .....	<b>24</b>
3.1 METAIS VÁLVULAS .....	24
3.2 TIPOS DE ÓXIDOS ANÓDICOS PRODUZIDOS A PARTIR DO ALUMÍNIO .....	25
3.3 MECANISMOS DE FORMAÇÃO DA ESTRUTURA DA AAP .....	26
3.4 ETAPAS DO PROCESSO DE SÍNTESE DA AAP .....	29
<b>3.4.1 Pré-tratamento</b> .....	<b>30</b>
<b>3.4.2 Anodização</b> .....	<b>31</b>
3.4.2.1 Anodização Suave (mild anodization) MA .....	31
3.4.2.2 Hard Anodization HA .....	33
3.4.2.3 A influência dos Parâmetros Essenciais para Produção da AAP .....	37
3.4.2.4 A Influência do Grau de Pureza do Alumínio .....	40
<b>3.4.3 Pós-tratamento</b> .....	<b>43</b>
3.5 METALIZAÇÃO (EVAPORAÇÃO TÉRMICA).....	45
<b>4 OBJETIVOS</b> .....	<b>48</b>
<b>5 MATERIAIS E MÉTODOS</b> .....	<b>49</b>
5.1 PRÉ-TRATAMENTO DO SUBSTRATO .....	49
<b>5.1.1 Caracterização da Composição Química do Material</b> .....	<b>49</b>
<b>5.1.2 Corte e Desengraxe das Amostras</b> .....	<b>49</b>
<b>5.1.3 Tratamento Térmico de Recozimento</b> .....	<b>50</b>
<b>5.1.4 Polimento Mecânico</b> .....	<b>51</b>
<b>5.1.5 Limpeza e Desengraxe</b> .....	<b>51</b>
<b>5.1.6 Eletropolimento</b> .....	<b>52</b>
5.2 ANODIZAÇÃO .....	53
<b>5.2.1 Primeiras Etapas de Anodização</b> .....	<b>55</b>
<b>5.2.2 Remoção Química da Primeira Camada de Óxido</b> .....	<b>56</b>
<b>5.2.3 Segundas Etapas de Anodização</b> .....	<b>57</b>
5.3 PÓS-TRATAMENTO .....	58
<b>5.3.1 Remoção Química do Substrato de Al</b> .....	<b>58</b>
<b>5.3.2 Vazamento das Membranas (Remoção do Óxido Barreira)</b> .....	<b>60</b>
5.4 METALIZAÇÃO DE AL POR EVAPORAÇÃO TÉRMICA .....	61
<b>5.4.1 Construção da Metalizadora</b> .....	<b>61</b>
<b>5.4.2 Preparação e Funcionamento da Metalizadora</b> .....	<b>68</b>
<b>5.4.3 O processo de Metalização</b> .....	<b>71</b>
5.5 ANODIZAÇÃO DE AMOSTRAS METALIZADAS .....	74
<b>6 RESULTADOS E DISCUSSÕES</b> .....	<b>76</b>

6.1 ANÁLISE DA COMPOSIÇÃO QUÍMICA DO SUBSTRATO DE ALUMÍNIO COMERCIAL .....	76
6.2 ANÁLISE ELETROQUÍMICA DAS MEMBRANAS DE AAP EM SUBSTRATO COMERCIAL .....	77
6.3 ANÁLISE MORFOLÓGICA DAS MEMBRANAS DE AAP EM SUBSTRATO COMERCIAL .....	84
6.4 ANÁLISE DE DESEMPENHO E CALIBRAÇÃO DA EVAPORADORA .....	100
6.5 ANÁLISE DA ESPESSURA DOS FILMES DEPOSITADOS .....	103
6.6 ANÁLISE ELETROQUÍMICA E MORFOLÓGICA DAS AMOSTRAS METALIZADAS .....	105
<b>7 CONCLUSÕES .....</b>	<b>113</b>
<b>REFERÊNCIAS .....</b>	<b>115</b>

## 1 MOTIVAÇÃO

Estudar a síntese de membranas de AAP sobre substratos metalizados para obtenção de estrutura nanoestruturada para possíveis aplicações em sensoriamento. Conhecer as técnicas de deposição pelo método PVD resistivo e anodização pelos processos MA e HA.

## 2 INTRODUÇÃO

A nanotecnologia pode ser entendida como a tecnologia de criação, manipulação, caracterização de dispositivos, sistemas e estruturas em escala nanométrica<sup>1; 2</sup>. A nanociência tem a função de estudar e compreender as propriedades da nanotecnologia<sup>2</sup>. Vários estudos estão concentrados em sistemas estruturais, como grafeno<sup>3; 4; 5</sup>, nanotubos<sup>6; 7; 8</sup>, Fullerenos<sup>9; 10</sup>, nanofios<sup>8; 11</sup>, nanopartículas<sup>12; 13</sup>, alumina<sup>14; 15</sup> entre outros. Existem dois tipos de métodos de obtenção de nanomateriais: *top down* (de cima para baixo), onde a fabricação parte de um material macroscópico e é transformado em estruturas de escala nanométrica e *bottom up* (de baixo para cima), a fabricação ocorre através de reações químicas ou físicas em escala atômica ou molecular até formar a estrutura nanométrica<sup>2</sup>.

A anodização é um método eletroquímico que altera as características superficiais do substrato metálico através da oxidação do anodo, produzindo uma camada de óxido em sua superfície.

Em relação ao método de obtenção de nanomateriais por anodização podemos classificar o óxido nano estruturado formado como uma fabricação simultânea dos métodos *top down* e *bottom up*. Uma conduz a formação do óxido a partir da superfície do metal (*top down*) e a outra o crescimento do filme é favorecido pela incorporação de espécies aniônicas e catiônicas juntamente com o processo de dissolução ativa do óxido proporcionado pelo campo elétrico aplicado e as condições químicas locais das reações onde se originarão os poros dentro do óxido (*bottom up*)<sup>2</sup>.

Dentre os óxidos produzidos por anodização, a AAP com auto-ordenamento hexagonal vêm recebendo bastante atenção nas últimas décadas<sup>1; 15; 16; 17</sup> por parte

da comunidade científica demonstrando o comportamento intrínseco da morfologia com as condições do processo de síntese<sup>18</sup>. O processo de anodização do alumínio em condições de alto campo foi descoberto nas primeiras décadas do século XX, sendo utilizada na indústria para proteção contra corrosão, indústria do automóvel e decorações de metais<sup>19</sup>. No caso da AAP, o baixo custo de fabricação e a possibilidade de obter estruturas auto-ordenadas com diversas propriedades interessantes, proporcionaram e difundiram o conhecimento da alumina através de disciplinas como a óptica<sup>20; 21</sup>, fotônica<sup>22; 23</sup>, eletrônica<sup>24; 25</sup> e engenharia<sup>26; 27</sup>. Em 1995 Masuda e Fukuda<sup>1</sup> desenvolveram o processo de anodização suave (*Mild Anodization*), possibilitando a obtenção da AAP com maior ordenamento dos poros por utilizar maiores tempos de processamentos e tensões menores. Porém, para se obter um auto-ordenamento e atingir estruturas nanométricas ideais ainda era necessária a utilização de técnicas complementares de alto custo como a litografia<sup>28; 29</sup>. Contudo, após a descoberta do processo de anodização suave, em 1996 Masuda e Satoh<sup>30</sup> desenvolveram o processo de anodização realizado em duas etapas, que consiste na anodização da primeira etapa, seguida da remoção do óxido previamente formado e uma segunda etapa de anodização sobre o substrato de alumínio com as marcações da etapa anterior, permitindo atingir estruturas auto-organizadas de AAP com grande perfeição<sup>31</sup>. A anodização em duas etapas é importante para a nucleação dos poros, onde a formação dos poros será facilitada com as marcações, possibilitando uma nucleação dos poros mais ordenada e conseqüentemente um arranjo periódico da estrutura final.

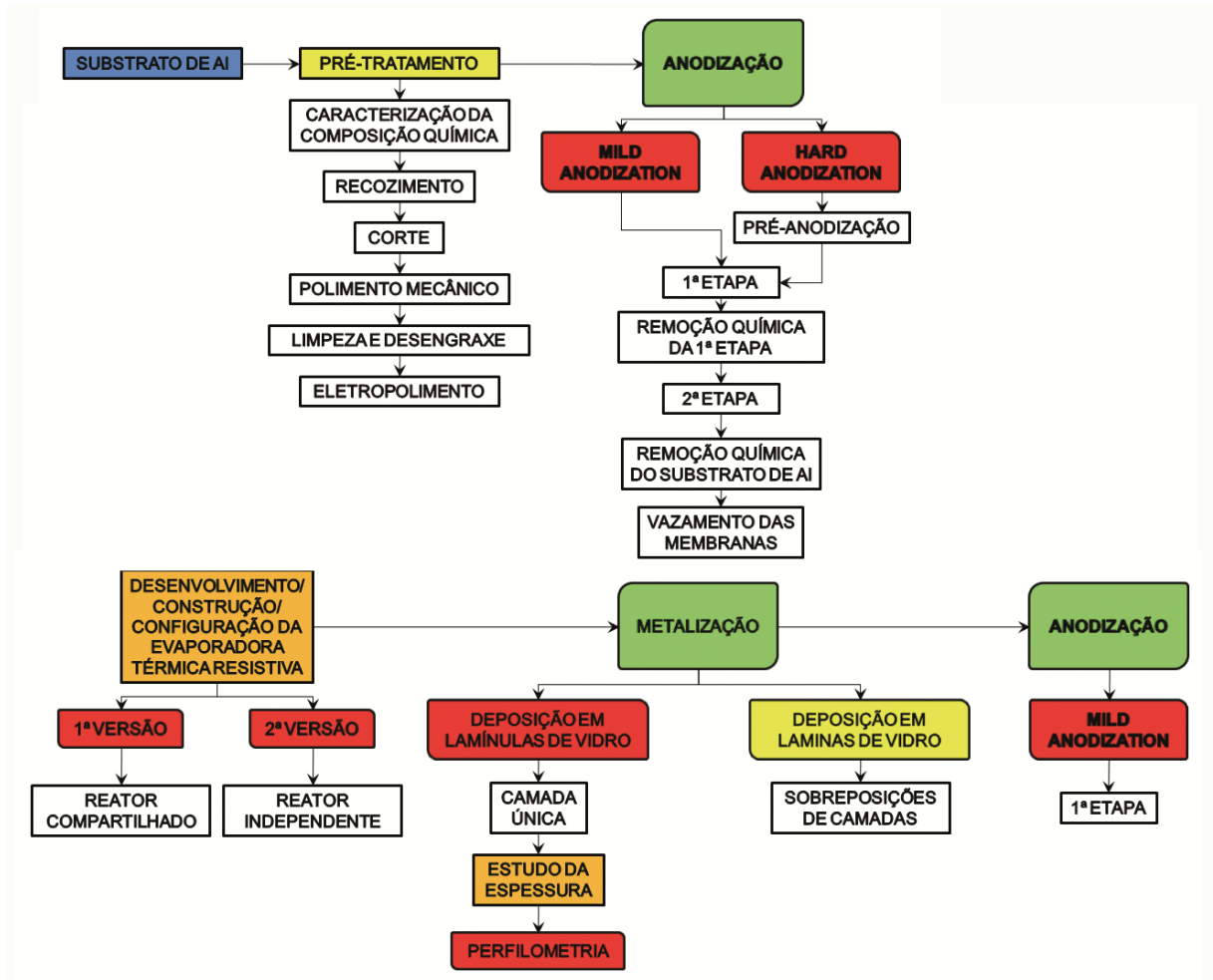
Além dos processos eletroquímicos também foi abordado neste trabalho o método de deposição PVD do inglês *Physical Vapor Deposition*, por evaporação térmica resistiva. Este método utiliza uma técnica de deposição de metais com camadas muito finas, da ordem de alguns nanômetros. A deposição ocorre quando o metal é aquecido a uma temperatura suficientemente alta para fundir o metal, posteriormente as partículas são projetadas em todas as direções, inclusive para o substrato. O livre caminho médio dentro da câmara, proporcionado pelo ambiente de baixa pressão (alto vácuo) permite a deposição do metal sem a interferência de moléculas de gases e pressão atmosférica. A fonte de calor para metalizar pode ser obtida por meio resistivo aquecendo um material refratário, filamento ou cadinho de tungstênio.

Outro método PVD existente é o de pulverização catódica “*sputtering*”, em que íons de um gás inerte e pesado, por exemplo, o argônio, são acelerados contra o alvo de alumínio removendo espécimes e depositando no substrato<sup>32</sup>.

Este trabalho tem como objetivo à síntese de membranas de alumina anódica porosa AAP sobre substratos de Al de baixa pureza utilizando os processos de *Mild Anodization MA* e *Hard Anodization HA*. Além desse, o trabalho também contempla o estudo da construção e configuração de uma metalizadora (PVD) do inglês *Physical Vapor Deposition*, na configuração de evaporação térmica resistiva. A construção da metalizadora possibilitou a fabricação de camadas de metais sobre substratos não condutores como o vidro, que posteriormente foi anodizado. Em uma situação inicial, a metalizadora, foi construída a partir de um reator de plasma compartilhado na UNESP Sorocaba e posteriormente foi necessário a construção de um equipamento independente somente para a produção de filmes finos de Al. Além disso, foram realizados estudos de capacidade de deposição da evaporadora a partir da análise de posicionamento das amostras no interior da câmara e pela quantidade de carga metálica utilizada em cada depósito.

Ainda foram obtidos filmes com várias camadas depositadas sucessivamente para se obter um filme metálico de grande espessura, acima de 10  $\mu\text{m}$ , capaz de permitir a síntese de uma camada de óxido nanoestruturado nas mesmas condições do processo MA. A Figura 1 ilustra a organização experimental e os processos envolvidos em cada etapa do trabalho

Figura 1: Fluxograma das etapas mais importantes do trabalho, demonstrando como foram realizados os experimentos de anodização em paralelo com a construção da metalizadora e estudo da deposição de filmes de Al por evaporação térmica resistiva, além da anodização da camada metálica metalizada



Fonte: Garcia<sup>33</sup>

### 3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Esta seção aborda o conteúdo de revisão bibliográfica que servirá de embasamento teórico para o trabalho, se destacando: os tipos de óxidos anódicos de alumínio, o mecanismo de formação da estrutura AAP, as fases do processo de síntese, o pré-tratamento, os processos de MA e *hard anodization* HA, a influência dos fatores essenciais para produção da AAP como o eletrólito, temperatura, tempo, tensão e a agitação, além da influência do grau de pureza do substrato de alumínio na formação da camada de óxido.

Também nesta seção abordaremos a revisão bibliográfica referente à metalização por evaporação térmica resistiva.

#### 3.1 METAIS VÁLVULAS

Alguns metais como: Ta, Nb, Al, Zr, Ti, Hf, Bi, Sb, W, são considerados metais válvulas, pois possuem propriedades características quando polarizados que consiste na passagem da corrente em sentido único de polarização, sendo análogas as válvulas convencionais, que permitem o fluido escoar apenas em sentido único. Ao polarizar os metais válvulas catodicamente em solução eletrolítica específica a corrente flui com facilidade. Todavia se for polarizado anodicamente a corrente decresce até atingir um valor denominado “estado estacionário” onde a variação de corrente é mínima<sup>34</sup>. Esse decaimento de corrente surge em virtude de uma reação de oxidação do metal onde se forma uma película resistiva de óxido sobre o substrato metálico.

Os metais válvulas possuem também como característica a formação de uma camada fina e aderente de óxido que se forma naturalmente com a exposição à atmosfera, reagindo com o O<sub>2</sub> e H<sub>2</sub>O e passa a ter uma função de proteção do material mais interno<sup>34</sup>. Os metais válvulas são empregados nos processos de anodização por terem tais características.



### 3.2 TIPOS DE ÓXIDOS ANÓDICOS PRODUZIDOS A PARTIR DO ALUMÍNIO

A formação do óxido barreira pode ocorrer de maneira natural, assim como ocorre nos demais metais válvulas, com a exposição da superfície do alumínio ao oxigênio da atmosfera <sup>35</sup>.

A anodização é uma reação eletroquímica que altera as características superficiais do substrato de alumínio, com a imposição de tensão ou corrente anódica em condições específicas de eletrólito e temperatura aumentando a espessura da camada de óxido produzindo uma camada de óxido bem mais espessa que a natural. Existem dois tipos de óxido de alumínio obtidos por anodização: o poroso e o não poroso (óxido barreira), em que suas respectivas formações são dependentes da natureza química do eletrólito.

A amostra é submetida a um processo eletroquímico, no qual esse material está no anodo do reator eletroquímico, onde espécies iônicas do alumínio reagem com os íons do eletrólito, incorporando o produto dessa reação na amostra através de reações de oxidação<sup>34</sup>.

A camada de óxido barreira tem como características forte aderência, inexistência de poros, não cristalina, dielétrica, fina e compacta, podendo ser formada em soluções consideradas neutras (pH 5 – 7) em que a camada de óxido que se forma não se dissolve quimicamente na solução <sup>18; 29</sup>. Por outro lado, a camada de óxido poroso pode apresentar estruturas auto-ordenadas com arranjo de células hexagonais e poros no centro de cada uma delas <sup>18</sup> dependendo da pureza do substrato e das condições da anodização,

A alumina anódica porosa AAP pode ser obtida em soluções alcalinas<sup>36; 37</sup> ou ácidas onde o crescimento dos poros está associado à dissolução localizada e ativa do óxido barreira, ocasionando pequenas fissuras, onde posteriormente se nuclearão os poros <sup>29</sup>. Essas estruturas possuem parâmetros que são comumente caracterizados como diâmetro de poros, espessura da parede, espessura da camada barreira e distância entre poros (diâmetro da célula) <sup>29</sup>.

A formação de estruturas porosas ordenadas depende exclusivamente das condições em determinada faixa de parâmetros experimentais do processo<sup>38</sup>, isto é, depende do tipo de eletrólito, pois o ordenamento ocorre com mais facilidade nos eletrólitos ácidos, onde a dissolução química é mais eficiente. Além disso, depende

do regime de tensão ou corrente (constante ou pulsada), da temperatura do eletrólito, tensão aplicada, concentração do eletrólito e densidade de corrente. Ao exceder o limite de tensão de cada eletrólito podem ocorrer defeitos como o colapso da estrutura porosa ocasionando a ruptura e queimadura da camada de óxido. O fluxo de corrente de alto campo elétrico promove o aumento da temperatura local ocasionada pelo efeito Joule.<sup>31</sup>

### 3.3 MECANISMOS DE FORMAÇÃO DA ESTRUTURA DA AAP

O crescimento ordenado da AAP é favorecido quando a anodização ocorre em solução ácida, devido à interação do campo elétrico com os íons do substrato e do eletrólito e à dissolução química localizada da camada de óxido barreira. Por outro lado, a reação de oxidação e dissolução ativa é exotérmica e provoca aumento da temperatura local, afetando as características superficiais da AAP<sup>29; 31; 39</sup>, caso esse parâmetro não seja controlado.

Durante sua formação em condições específicas, a dissolução do óxido é sempre acompanhada da formação de um novo óxido na interface metal-óxido. Portanto ocorre uma espécie de competição entre taxa de dissolução e taxa de formação do óxido resultantes da corrente total utilizada no processo. Na fase inicial a taxa de formação é maior do que a taxa de dissolução, permitindo o crescimento da camada porosa. Posteriormente as taxas se equilibram e atingem o estado estacionário<sup>31; 40</sup>.

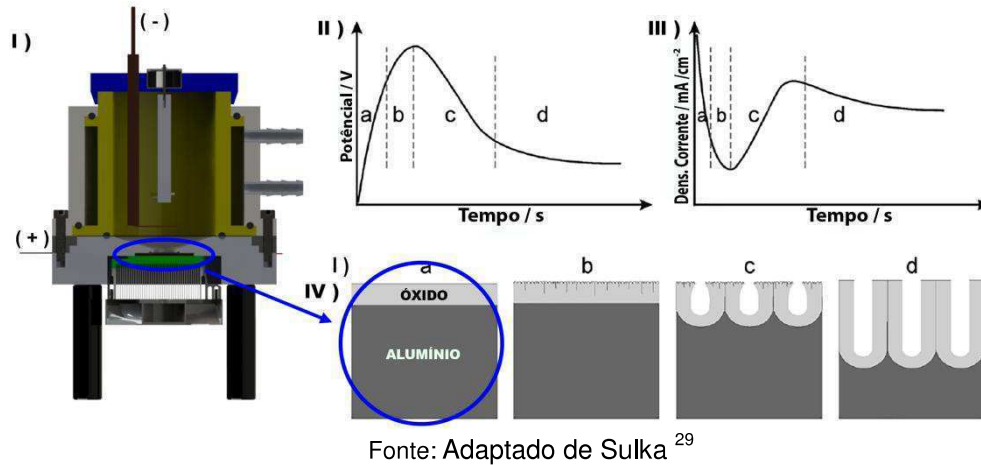
Em geral, a formação de estruturas de AAP pode ser obtida por anodizações do substrato de alumínio em regime potencioestático<sup>17; 41</sup> (tensão constante) e regime galvanostático<sup>42; 43</sup> (corrente constante). Além destes dois regimes considerados clássicos, podemos destacar a anodização pulsada simples (APS) e a anodização de pulso híbrido (APH), que permitem obter estruturas morfológicas complexas dependendo do formato do pulso e das condições utilizadas.<sup>44</sup>

Para o regime potencioestático o potencial aplicado é fixo e a densidade de corrente varia como tempo. Dessa forma, existe uma tendência de limitação do processo à medida que ocorre a redução da corrente iônica que atravessa o sistema, diminuindo também o campo elétrico e a densidade de corrente até atingir o estado estacionário<sup>34</sup>. No regime galvanostático o parâmetro eletroquímico fixado é a densidade de corrente, ou seja, a velocidade é fixa e o sistema fica livre para

atingir o estado estacionário. Além disso, monitora-se o comportamento do potencial em função do tempo, possibilitando o acompanhamento e avaliação da formação da camada de óxido <sup>34</sup>.

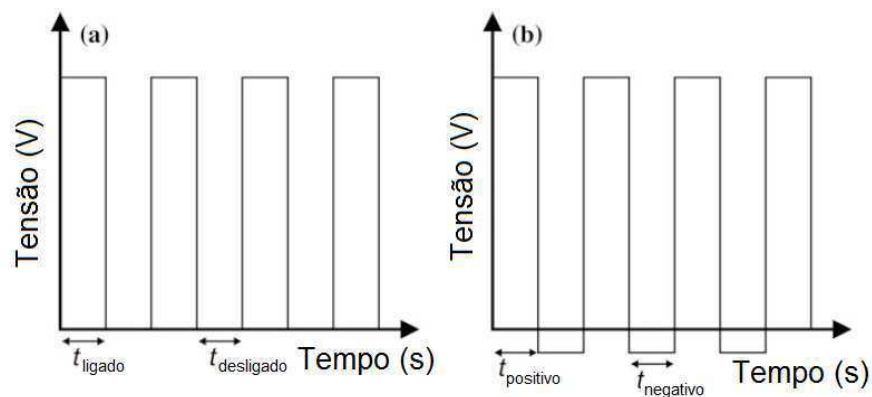
A Figura 2- I esquematiza uma célula eletroquímica de anodização juntamente com a fonte DC. Além do detalhamento do crescimento do óxido com o decorrer do processo, as Figura 2 – II e III representam as curvas de anodização nos regimes galvanostático e potencioestático, respectivamente. Quando se emprega o regime galvanostático, registra-se a curva de potencial em função do tempo, enquanto que ao se utilizar o regime potencioestático, a curva de anodização será de densidade de corrente em função do tempo. Abaixo de ambas as curvas, estão ilustrados os detalhes importantes a respeito do mecanismo de formação da estrutura porosa. A Figura 2 – IV detalha as fases da evolução da estrutura porosa com a evolução do processo de anodização tanto no regime potencioestático quanto no galvanostático. A **etapa a** está relacionada ao aumento linear da corrente/tensão relacionado com a formação da camada de óxido de alta resistência elétrica, representando a formação do óxido barreira; na **etapa b** ocorre a formação de caminhos de penetração, ou seja, poros e fissuras precursoras, pequenas trincas ou pits se formam onde se observa uma tendência de estabilizar o sinal de corrente/tensão medido. Na **etapa c** ocorre a nucleação dos poros da AAP preferencialmente nos locais de fissuras e caminhos de penetração formados na etapa anterior. Finalmente na **etapa d** ocorre o crescimento dos poros que está condicionado ao equilíbrio entre as taxas de formação e dissolução ativa do óxido pelo campo elétrico em um regime estacionário <sup>18; 29</sup>. Dependendo do regime, quando a corrente / tensão, não atinge o estado estacionário nessa etapa, outros processos ocorrem como a influência da alta taxa de crescimento do óxido, que alteram o mecanismo de transporte iônico no óxido e no eletrólito no interior dos poros <sup>45</sup>.

Figura 2 – I) Desenho esquemático de uma célula eletroquímica. II) Esquema ilustrativo da cinética de crescimento do óxido poroso no regime galvanostático. III) Esquema ilustrativo da cinética de crescimento do óxido poroso no regime potencioestático e IV) ilustra o detalhamento da formação do óxido ao logo da evolução das curvas de anodização.



Para o regime de anodização pulsada simples APS, a síntese da AAP ocorre com a aplicação de uma sequência de pulsos anódicos, não aplicando potencial algum nos intervalos dos pulsos. Já para anodização de pulso híbrido APH, a anodização ocorre alternando sequências de pulso anódico (positivo) e catódico (negativo), onde dois pulsos de potenciais (positivos) são separados por um pulso de potencial (negativo), com o objetivo de eliminar a corrente anódica entre os pulsos positivos<sup>44</sup>. A Figura 3 ilustra o esquema de anodização de ambas as formas.

Figura 3 – Esquema de anodização de pulsos simples e anodização de pulsos híbridos (bipolares), onde  $t=$  são as constantes mudanças de tensão.



Fonte: Adaptado de Zaraska *et al.*<sup>44</sup>.

De acordo com Zaraska *et al.*<sup>44</sup>, é possível a obtenção de estruturas nanoporosas de alumina através dos regimes pulsado simples e pulsado híbrido, com o arranjo de poros melhor quando comparado com as camadas obtidas no regime potencioestático convencional. Tal melhoria pode ser atribuída principalmente à menor geração de calor pelo efeito joule, devido à intermitência da aplicação de tensão, o que possibilita maior eficiência na remoção do calor gerado durante formação do óxido anódico.

### 3.4 ETAPAS DO PROCESSO DE SÍNTESE DA AAP

Para se obter nanoestruturas com maior grau de ordenação em amostras de alumínio são requeridas várias etapas de processamento e síntese, incluindo: pré-tratamento, anodização de duas etapas<sup>30</sup> e pós-tratamento<sup>29</sup>.

O pré-tratamento é uma etapa de preparação do substrato metálico, sendo realizado antes do processo de anodização, podendo-se destacar o recozimento (*annealing*), polimento mecânico<sup>28</sup>, desengraxe e eletropolimento do substrato de alumínio.

As anodizações de duas etapas são ideais para se obter AAP com máximo de ordenação sem a necessidade de técnicas especiais e de alto custo como a litografia<sup>29; 46</sup>. O óxido poroso formado na primeira etapa possui deformidades e irregularidades parte superior da camada. Por outro lado, a base apresenta concavidades ideais para a formação do óxido da segunda etapa, onde ao removê-las podem-se obter concavidades ou marcações no substrato que podem substituir os processos de litografia.

A segunda etapa de anodização pode ser realizada com as mesmas condições da primeira para que se mantenham os parâmetros mais próximos, evitando possíveis falsos resultados. Todavia é possível a variação de alguns parâmetros em relação à primeira etapa como, por exemplo, a variação do tempo de anodização.

Por fim no pós-tratamento é possível fazer a remoção da base de alumínio e o alargamento dos poros<sup>29; 44</sup> com o objetivo de produzir membranas de nanoestruturas de AAP.

### 3.4.1 Pré-tratamento

O crescimento da AAP auto-ordenada depende da condição inicial da superfície do substrato, onde irregularidades e/ou defeitos como riscos e arranhões ou ainda mais específicos como contorno de grãos, provenientes do processo de laminação, são locais preferenciais para nucleação dos poros. O pré-tratamento é fundamental para minimizar tais defeitos e proporcionar melhor ordenamento da AAP <sup>46</sup>.

Os pré-tratamentos podem ser classificados em mecânicos, térmicos, químicos e eletroquímicos, comumente utilizados para melhorar os aspectos superficiais do substrato antes da anodização <sup>47</sup>.

O polimento mecânico é responsável pela eliminação de defeitos superficiais mais grosseiros como riscos e sulcos provocados pela laminação durante a fabricação do metal. Este procedimento consiste no lixamento da amostra, com lixas de granulometrias diferenciadas. Partindo em ordem decrescente da granulometria, os passos devem ser perpendiculares entre si, procurando eliminar os riscos provocados pela lixa anterior, conforme descrito por Colpaert <sup>48</sup> em técnicas de micrografias.

Lo *et al.* <sup>46</sup> verificaram que o recozimento da chapa de alumínio antes da anodização associado ao eletropolimento melhora o ordenamento dos poros. O recozimento do substrato metálico proporciona um aumento no tamanho dos grãos, aumentando assim o tamanho dos domínios, ou seja, pequenos grupos ordenados de poros. Já o eletropolimento ou polimento eletroquímico minimiza os defeitos superficiais como, por exemplo, os riscos.

Um dos principais procedimentos de pré-tratamento do alumínio é a etapa de recozimento. Esta etapa consiste em condicionar a amostra em temperaturas médias em torno de 400 a 500 °C por um período de 3 a 5 horas em muflas com atmosfera inerte ou não. Segundo Sulka <sup>29</sup> o tratamento de recozimento ou *annealing*, reduz as tensões no material e aumenta o tamanho médio do grão <sup>46</sup>, geralmente menor que 100 µm. Contudo, outra característica foi observada por Jessensky *et al.* <sup>49</sup>, no qual os tamanhos dos domínios das matrizes de poros hexagonais ordenados não são determinados pelos grãos do alumínio (metal). Além disso, a quantidade de defeitos no alumínio é próxima da quantidade de defeitos pontuais na estrutura. Porém não há evidências diretas para comprovar a influência

dos defeitos do alumínio nas distorções da estrutura de poros. Contudo, ao correlacionar o recozimento com a formação das matrizes de poros, observou-se que ocorrem perturbações no processo de auto-ordenamento ocasionado pela grande quantidade de contornos de grão presentes em uma folha de metal não recozida antes da anodização. A elevada rugosidade do material e a grande quantidade de contorno de grãos podem causar heterogeneidades que dificultam a formação de estruturas auto-ordenadas.

### 3.4.2 Anodização

A anodização pode ser dividida em dois tipos de processos, o de MA e o de HA. O processo de MA (*mild anodization*) é caracterizado pela utilização de baixas tensões por longos períodos de processamento, conseqüentemente, possui baixa taxa de crescimento de óxido. Por outro lado, o outro método é o de HA (*hard anodization*) proporciona espessura da camada barreira menor e é associado às tensões aplicadas mais elevadas, o que provoca o aumento da densidade de corrente por causa da atividade dos íons na interface óxido-metal. Essas circunstâncias podem influenciar em alguns resultados de morfologia como, por exemplo, espessura final da camada poros, o diâmetro médio dos poros, distância entre poros, entre outros <sup>50</sup>.

#### 3.4.2.1 Anodização Suave (mild anodization) MA

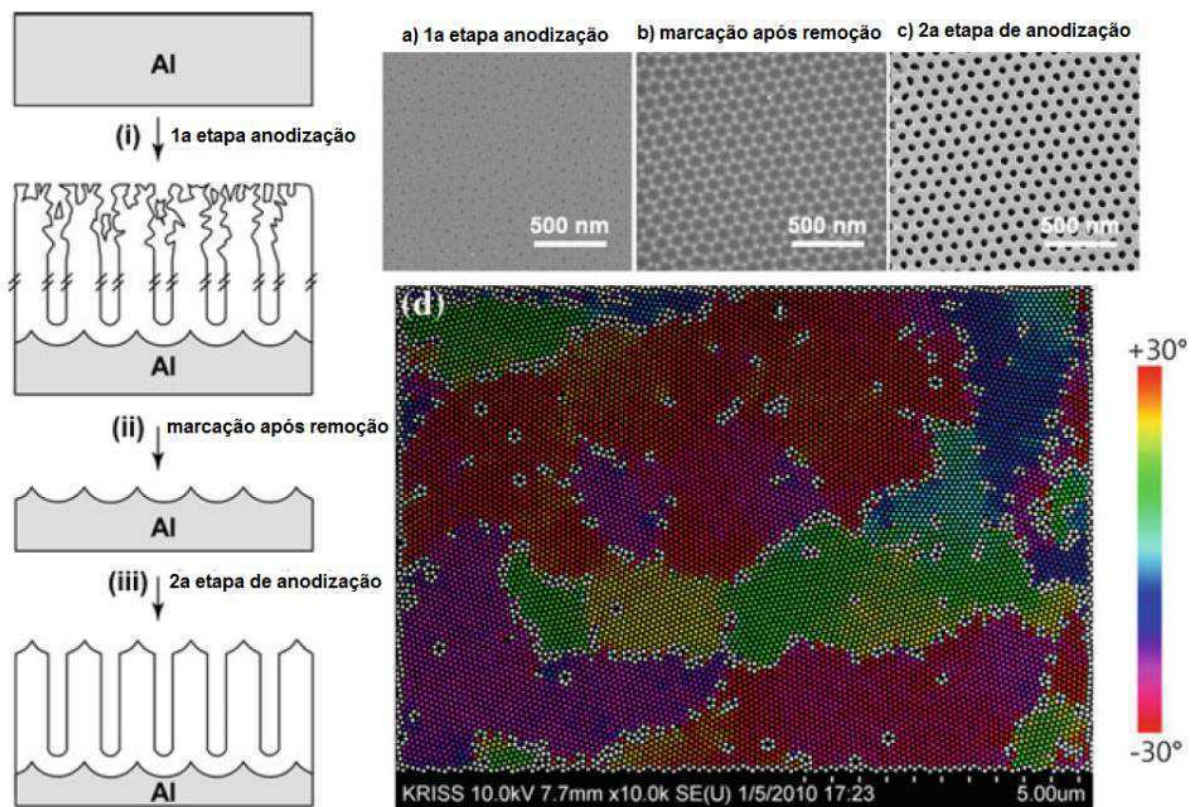
A anodização do alumínio é utilizada desde o início da década de 1920, pela indústria e se caracterizava pela desorganização estrutural, baixa uniformidade de poros, tamanhos e arranjo espacial. Essas características não favoreciam os interesses acadêmicos e por isso, era pouco estudado pela comunidade científica.

Em 1995 Masuda e Fukuda <sup>1</sup> descobriram um método de formação, conhecido como anodização suave, que proporcionava o auto-ordenamento dos poros e tinha como característica o seu eletrólito sendo uma solução de 0,3 mol.L<sup>-1</sup> de ácido oxálico e tensões consideradas baixas em torno de 40 V.

O processo de MA possui um tempo maior de processamento e conseqüentemente os poros que inicialmente estariam desordenados, em condições

de MA, atingiam um novo e gradual rearranjo. Em 1996, Masuda e Satoh <sup>30</sup> desenvolveram a técnica de duas etapas de anodização conforme ilustrado na Figura 4, que permitiu uma melhora no ordenamento da AAP, a primeira etapa foi anodizada por um longo período, seguido da remoção química dessa primeira camada de óxido, que apresentou grande irregularidade e desordenamento na parte superficial, mas obteve bom ordenamento na base dos poros. Com a remoção desse óxido obteve-se a base do substrato com marcações hemisféricas, sendo o grande triunfo dos pesquisadores, vindo a substituir ou minimizar a utilização de métodos de alto custo e tradicionais para a época, como a litografia <sup>29</sup>.

Figura 4 – Esquema do processo de anodização MA em duas etapas, (i) primeira etapa de anodização por longo período de tempo, (ii) remoção da camada de AAP desordenada e (iii) segunda etapa de anodização com as mesmas condições da primeira. De (a – c) as respectivas micrografias de MEV e d) micrografia de MEV codificada em cores de AAP formada por MA, onde cada cor representa um domínio para os poros com formato hexagonal e na cor branca poros considerados com defeito (não hexagonais).



Fonte: Adaptado de Lee *et al.* <sup>19</sup>.

O processo de MA destaca-se pela utilização de baixas tensões, geralmente menores que 70 V. Dependendo do tamanho da área a ser anodizada e do tipo de eletrólito utilizado, existe uma condição de tensão ideal para cada tipo de solução. Essa condição de tensão é suficiente para o rendimento ótimo do processo não



ocorrendo à decomposição acelerada da camada de óxido <sup>50</sup>. A formação dos poros neste processo é mais lenta, com velocidades em torno de  $10 \mu\text{m.h}^{-1}$ , podendo variar conforme o eletrólito empregado. A densidade de corrente é cerca de duas vezes menor comparada ao processo de “*hard anodization*”, sendo a agitação e o arrefecimento do eletrólito suficiente para eliminar o calor gerado pelo efeito Joule durante a anodização. O processo de MA não requer sistemas especiais de super-resfriamento do substrato <sup>50</sup>.

### 3.4.2.2 Hard Anodization HA

O método de anodização dura do inglês *hard anodization HA*, foi descoberto no início do século XI<sup>35</sup> conforme já mencionado, sendo utilizado pela indústria por causa da alta velocidade de crescimento do óxido, podendo atingir velocidades de crescimento de óxido em torno de  $50 - 100 \mu\text{m.h}^{-1}$ . O processo de HA era caracterizado, principalmente, pela utilização de eletrólitos em solução de ácido sulfúrico, utilizando baixas temperaturas <sup>45</sup>.

Dentre as os processos industriais, mesmo não utilizando esse tipo de processo, podemos apenas citar o pós-tratamento de coloração, a partir de sais metálicos de sulfato de estanho. Em seguida é realizada a selagem dos poros para minimizar a absorvência da camada anodizada, a partir de sais de níquel e flúor. <sup>51; 52; 53; 54</sup> As aplicações são industriais como na área de construção civil <sup>54; 55</sup>, aeroespacial <sup>56</sup>, petróleo, gás e marítima <sup>57</sup>, geração de energia eólica <sup>57</sup>, automobilística <sup>57</sup> e afins <sup>58</sup>.

Para cada tipo de eletrólito existe uma tensão mínima de ruptura, acima dessa tensão, torna-se muito difícil o processo de anodização controlado com a formação auto-ordenada dos poros, pois ocorre o espessamento do óxido, provocando defeitos como, por exemplo, rachaduras e queimaduras nessa camada. Para os ácidos sulfúrico, oxálico e fosfórico, por exemplo, as tensões mínimas de degradação (ruptura) ( $U_B$ ) são 27, 50 e 197 V, respectivamente, sendo a condição ótima de anodização, a tensão imediatamente abaixo da  $U_B$ . O alto fluxo localizado de corrente, conhecido como corrente catastrófica, é o responsável pelas queimaduras e trincas no óxido devido ao efeito Joule. Esse fenômeno é mais propício de ocorrer em regiões onde a distância interporo e a espessura da camada

barreira são menores. Desta forma a tensão (U) e a densidade de corrente (J) podem definir a estrutura e arranjo espacial dos poros <sup>19</sup>.

No processo de anodização industrial de HA, é comum a elevação das tensões acima do valor da tensão de ruptura, onde a camada de AAP é produzida numa velocidade muito alta (50 – 100  $\mu\text{m.h}^{-1}$ ), sendo atribuída à altíssima corrente de anodização associada ao aumento da tensão. Na equação 1 abaixo: a densidade de corrente (j) para HA é geralmente de uma a duas ordens de grandeza maior do que na MA. Além disso, o calor produzido pelo efeito Joule (Q) para o processo de HA é cerca de duas a quatro ordens de grandeza maior do que no processo de MA:

$$Q = Ujt = R_b j^2 t \quad 1)$$

Onde t: é o tempo de anodização,  $R_b$ : a resistência da camada barreira, sendo necessária a remoção do calor, que prejudica o crescimento do óxido, aumentando a dissolução e provocando rachaduras no óxido. Esse calor pode ser removido de forma eficaz com a utilização de uma célula eletroquímica equipada com um sistema de super-resfriamento <sup>50</sup> próximo ao anodo.

Filmes produzidos pelos processos industriais de HA são caracterizados por superfícies irregulares de poros não uniformes e de muitas trincas no óxido poroso, e por esse motivo não são empregados na área de nanociência/nanotecnologia. Todavia, grandes esforços foram realizados na tentativa de superar as dificuldades técnicas associadas aos efeitos da degradação localizada no processo de HA<sup>19</sup>.

De acordo com Lee *et al.* <sup>31</sup> para a produção de uma camada de óxido uniforme sem a incidência dos efeitos de ruptura é necessário formar antes do processo de HA uma camada de óxido de espessura > 400nm na superfície do anodo. A camada protetora pode ser formada utilizando um processo de MA por um período de 5 – 10 minutos em ácido oxálico com uma tensão de 40 V. Posteriormente essa tensão é elevada até a tensão desejada para se obter as condições de HA. Ainda para Lee *et al.* <sup>31</sup>, a camada de óxido superficial que antecede o processo HA permite a formação de sítios de nucleação mais uniformes na fase inicial do processo de HA, evitando efeitos catastróficos localizados, como o elevado fluxo de corrente elétrica e corrosões na superfície.

Para Han e Shen <sup>59</sup>, a tensão mecânica exercida pelo campo elétrico na interface metal/óxido é responsável pela formação das estruturas hexagonais de alumina na parte inferior da camada porosa. Porém, para poros mais profundos, geralmente obtidos por HA pela alta densidade de corrente, essa tensão mecânica não é suficiente para compensar as irregularidades já produzidas na parte superior da camada de óxido.

O processo de HA pode ser muito vantajoso em relação aos processos convencionais MA, podendo ser de 25 a 35 vezes mais rápido que o convencional permitindo obter estrutura altamente ordenada com mais de 1000 nanoporos de diâmetros uniformes, dependendo do grau de pureza do substrato. Além disso, é possível atingir distâncias entre poros em torno de 200 – 300 nm, resultado que não havia sido obtido pelo processo de MA. Registros na literatura mostram que as tensões de anodização para o processo HA podem variar de 100 – 150 V, porém esse fator pode variar conforme o tamanho da área a ser anodizada e o eletrólito empregado <sup>50</sup>.

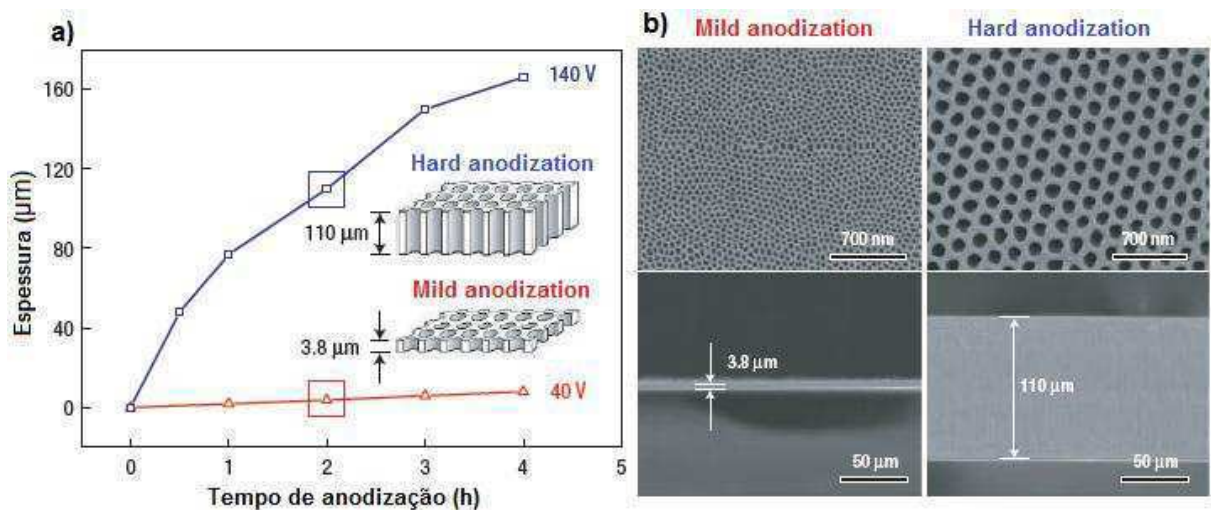
A tensão e a densidade de corrente influenciam parâmetros importantes da morfologia do filme de AAP, como espessura da camada barreira, diâmetro de poros, distância entre poro e grau de ordenação. Apesar das varias vantagens do processo HA, como a alta velocidade de crescimento do óxido em relação ao processo de MA, existem algumas dificuldades técnicas encontradas em HA, como possíveis tendências de ruptura dielétrica e necessidade de dissipar o calor em altíssimas densidades de corrente (aproximadamente 200 mA.cm<sup>-2</sup>) sendo geralmente observadas nesse processo <sup>45</sup>.

Para contornar as dificuldades no processo de HA, pode-se destacar a necessidade de implantação de um sistema de super-resfriamento <sup>50</sup> e a utilização de aditivos no eletrólito como etanol, sulfato de alumínio. Dentre as ações para minimizar os efeitos da ruptura, pode-se destacar a realização de uma etapa de inicial adicional de anodização em condições mais brandas, com o potencial aplicado mais baixo <sup>60</sup>. Essa etapa inicial é denominada pré-anodização <sup>61</sup>, em que é realizada sob condições do processo de MA, seguido por voltametria linear, onde será possível alcançar a condição ótima de tensão para o regime potencioestático, permitindo a formação de um filme de óxido plano e liso prevenindo a ação das altas densidades de corrente, conseqüentemente, o efeito catastrófico <sup>45</sup>.

Depois da descoberta do método de MA e posteriormente do processo em duas etapas, houve grande demanda de pesquisas acadêmicas para o método tradicional. No entanto o processo de HA foi bastante utilizado na indústria, porém pouco difundido no ambiente acadêmico. O motivo era a dificuldade de controle de parâmetros essenciais para a formação da estrutura, por exemplo, o diâmetro de poro e a distância entre poros das membranas de alumina. Por isso, as pesquisas e aplicações de HA em materiais nanoestruturados ficaram mais atrasadas em relação ao processo de MA <sup>31</sup>.

Lee *et al.* <sup>31</sup> compararam a formação do óxido pelos processo e MA e HA com mesmos parâmetros, com tempos de anodização de 2 horas de anodização. Apenas aumentando a tensão cerca de 3 vezes, eles obtiveram uma camada de óxido para HA com espessura aproximadamente 29 vezes maior do que o de MA, conforme ilustra a Figura 5.

Figura 5 - a) Diferentes espessuras alcançadas ao longo do tempo, correspondentes ao processo de MA (linha vermelha) e HA (linha azul), tratadas com tensões de 40 e 140 V, respectivamente. b) Imagens de MEV sendo (coluna esquerda) para MA e (coluna direita) para HA. Na parte superior as topologias e na parte inferior vista da seção dos respectivos processos.



Fonte: Adaptado de Lee *et al.* <sup>31</sup>.

Antes de serem difundidas no meio acadêmico as aplicações eram voltadas ao método tradicional de MA <sup>45</sup>. Com a inserção do método de fabricação de HA, com arranjos de poros altamente ordenados, o processo tem se mostrado interessante e

atrativo em relação ao desenvolvimento e aplicações inovadoras. O tempo de processo para HA é muito menor, geralmente, variando cerca de 1 - 5 horas, enquanto em MA é de aproximadamente 24 - 48 horas <sup>45</sup>.

#### 3.4.2.3 A influência dos Parâmetros Essenciais para Produção da AAP

Uma variedade de eletrólitos é utilizada nos processos de anodização podendo ser divididos em três grupos, os ácidos, os neutros e os alcalinos. Os eletrólitos neutros têm a característica de formar camadas de óxido não poroso e não condutor, onde essa camada de óxido anódico não é afetada quimicamente e se mantém íntegra durante a anodização, onde é considerado praticamente insolúvel.

Os eletrólitos desse grupo são: ácido bórico, borato de amônio, tartarato de amônio, soluções aquosas de fosfato e ainda, tetraborato em etileno-glicol, alguns eletrólitos orgânicos como ácido cítrico, málico, succínico, e ácido glicólico <sup>29</sup>. Os eletrólitos alcalinos como o borato de sódio <sup>37</sup> e o hidróxido de sódio <sup>62</sup> são bem menos explorados pela literatura, possivelmente pela baixa porosidade que chegou por volta de 50%. Nesse tipo de eletrólito também ocorre à dissolução da camada de óxido pela solução química <sup>36</sup>. Os eletrólitos com soluções fortemente ácidas como as de ácido sulfúrico, oxálico, fosfórico e crômico, em que a camada de óxido é ativamente dissolvida pela solução, a formação de poros tem como característica principal a dissolução química localizada <sup>29</sup>.

Os parâmetros relacionados ao eletrólito podem influenciar diretamente nas propriedades morfológicas do óxido poroso devido à relação existente entre as tensões de anodização e o tipo de eletrólito, pois há uma condição ótima para cada um deles, seja em relação à temperatura, composição e concentração do eletrólito. A auto-ordenação diminui quando o valor de tensão de anodização é excedido, onde leva à instabilidade da anodização podendo resultar em queimaduras e trincas na camada de óxido pelo alto fluxo de corrente elétrica. <sup>31</sup>

A concentração do eletrólito não influencia no diâmetro dos poros, mas influencia a distância entre poros ( $D_{int}$ ), que também está diretamente relacionada com a tensão a ser aplicada, onde  $D_{int}$  é proporcional à constante com valor de **2 nm.V<sup>-1</sup>** aproximadamente <sup>31</sup>. Para Song *et al.* <sup>63</sup>, o aumento da concentração de ácido na solução e o aumento da temperatura, reduzem a espessura da camada de

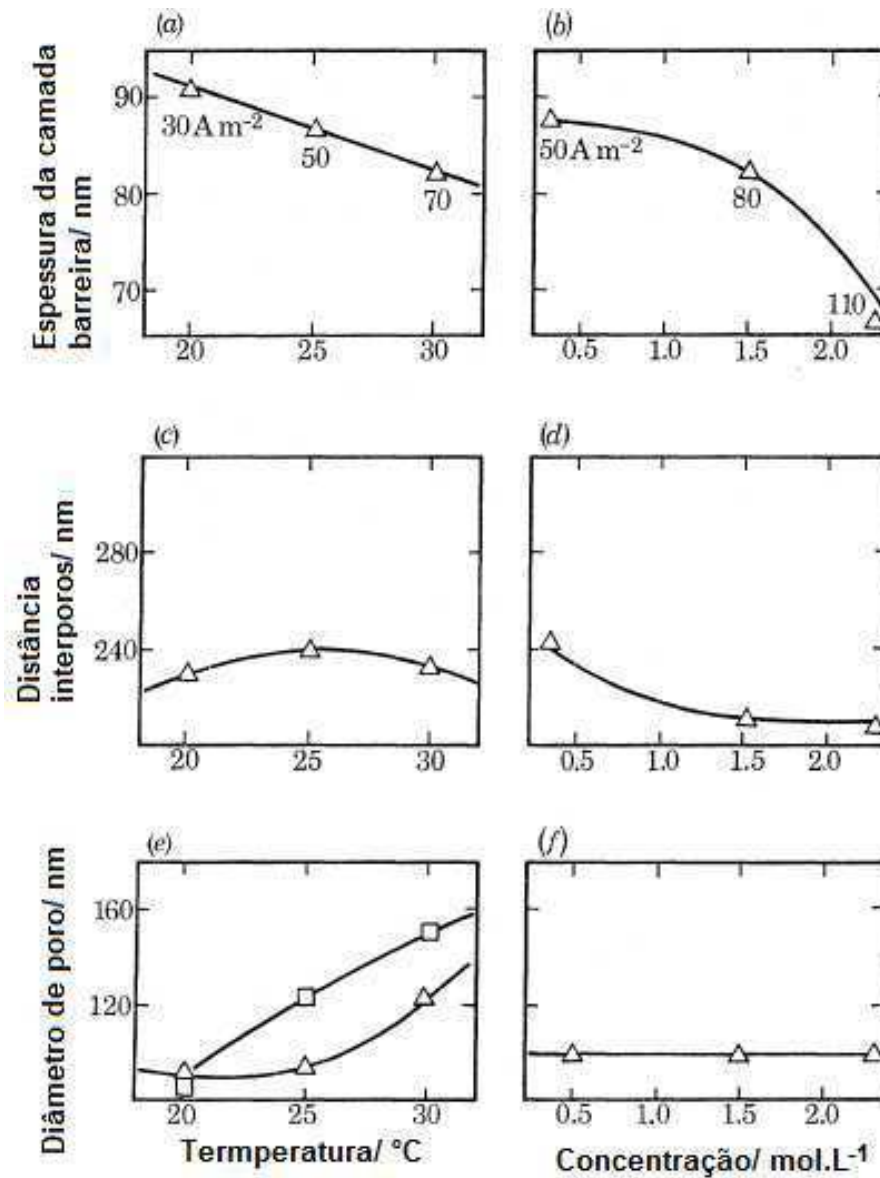
óxido barreira da AAP. Todavia, é possível realizar anodizações de alto campo elétrico para obtenção de filmes de AAP com soluções de ácido oxálico de concentrações menores que  $0,3 \text{ mol.L}^{-1}$  e temperaturas maiores, cerca de (16 – 40 °C). No entanto, temperaturas muito elevadas acima de (45°C) prejudicam o crescimento da camada de óxido poroso.

Para Sulka *et al.*<sup>29</sup> a variação da temperatura do eletrólito impactam em parâmetros como diâmetro de poro. Temperaturas mais altas em torno da ambiente potencializam a dissolução química do óxido em solução ácida, aumentando assim a densidade de corrente e conseqüentemente a taxa de crescimento dos poros.

O'Sullivan e Woo<sup>64</sup> investigaram as influências da temperatura e da concentração na espessura da camada barreira, diâmetro de poro e diâmetro da célula (distância entre poros). No experimento, conforme pode ser observado na Figura 6, primeiramente com uma concentração fixa, os autores utilizaram três temperaturas diferentes, onde observaram que a espessura da camada barreira diminuiu com o acréscimo da temperatura. Ao mesmo tempo em que a densidade de corrente aumentava, foi possível notar uma pequena variação na distância entre poros. Além disso, houve um aumento considerável no diâmetro médio de poros.

Posteriormente, os autores fixaram a temperatura e variaram a concentração e puderam observar que o aumento da concentração em até 6 vezes, influenciou mais que a temperatura na camada barreira, causando uma redução em sua espessura de quase 20 nm. Ainda pode-se observar uma queda considerável da distância entre poros de 30 nm quando a concentração é aumentada em aproximadamente 6 vezes. Já em relação aos diâmetros de poros não houve aumento considerável à medida que a concentração variou.

Figura 6 - Variação dos parâmetros de anodização para regime potenciostático em 80V em relação à temperatura e concentração do eletrólito a), c) e e), ilustram a variação dos parâmetros em função da variação da temperatura em uma concentração fixa de  $0,4 \text{ mol.L}^{-1}$  e b), d) e f) ilustram a variação dos parâmetros em função da variação da concentração do eletrólito em uma temperatura fixa de  $25^\circ\text{C}$ .



Fonte: Adaptado de O'Sullivan e Woo <sup>64</sup>.

O tempo é um fator importante na morfologia da AAP, pois é responsável pelo rearranjo dos poros e a camada barreira se torna a mesma para todos os poros <sup>19</sup>. Durante a primeira etapa de anodização em MA para alumínio com grau de pureza elevado é fundamental o tratamento por longos períodos para a obtenção de melhores ordenamentos dos poros na base e conseqüentemente poros mais ordenados na segunda etapa. O tempo de anodização determinará também a

espessura da camada de óxido, enquanto a tensão e o tipo de eletrólito determinarão o diâmetro médio do poro e a distância entre poros <sup>65</sup>.

O tempo de anodização aliado a combinação de outros fatores, como o tipo de processo empregado, pode produzir camadas de maior espessura. A obtenção de uma camada mais espessa pode representar vantagem dependendo da aplicação. Por exemplo, a fabricação de membranas que necessita de maior resistência mecânica da membrana, já que a parte do substrato estará ausente deixando a membrana mais sensível. A camada mais espessa facilita sua manipulação, todavia depende da aplicação.

Durante o processo de anodização ocorre a geração de calor por causa passagem das correntes iônica e eletrônica, sendo a agitação responsável pela dispersão do calor na região de anodização, sendo que se esse calor não for removido pode interferir na dissolução química e conseqüentemente na formação do óxido. Pode ocorrer também o aumento da temperatura do eletrólito e por conseqüência aumentar a densidade de corrente, provocando desordenamentos da estrutura porosa que está sendo formada <sup>40</sup>.

No processo de anodização ocorre a dissolução assistida por campo elétrico que está diretamente associada ao transporte difusional dos íons, que é limitado pela corrente e pela composição do eletrólito próximo à região de interação desse campo elétrico. A renovação do eletrólito nessa região é de competência da agitação mecânica, que deve ser constante e vigorosa <sup>50</sup>.

#### 3.4.2.4 A Influência do Grau de Pureza do Alumínio

A composição química do substrato de alumínio pode influenciar na morfologia da camada de óxido a ser fabricada, todavia, existem vários tipos de composição de alumínio no mercado, muitos deles como ligas. Outros com aplicações mais específicas para pesquisa possuem elevados graus de pureza, podendo chegar até 99,9997% <sup>66</sup>. Quanto menor o grau de pureza do substrato de alumínio, maior a possibilidade de impurezas como ferro, cobre, manganês, magnésio, silício, cromo, níquel e titânio ficarem agregadas ao material. Essas impurezas podem impactar diretamente no resultado final do óxido, por causa dos diferentes pontos de fusão de cada elemento, além de diferentes capacidades condutivas.

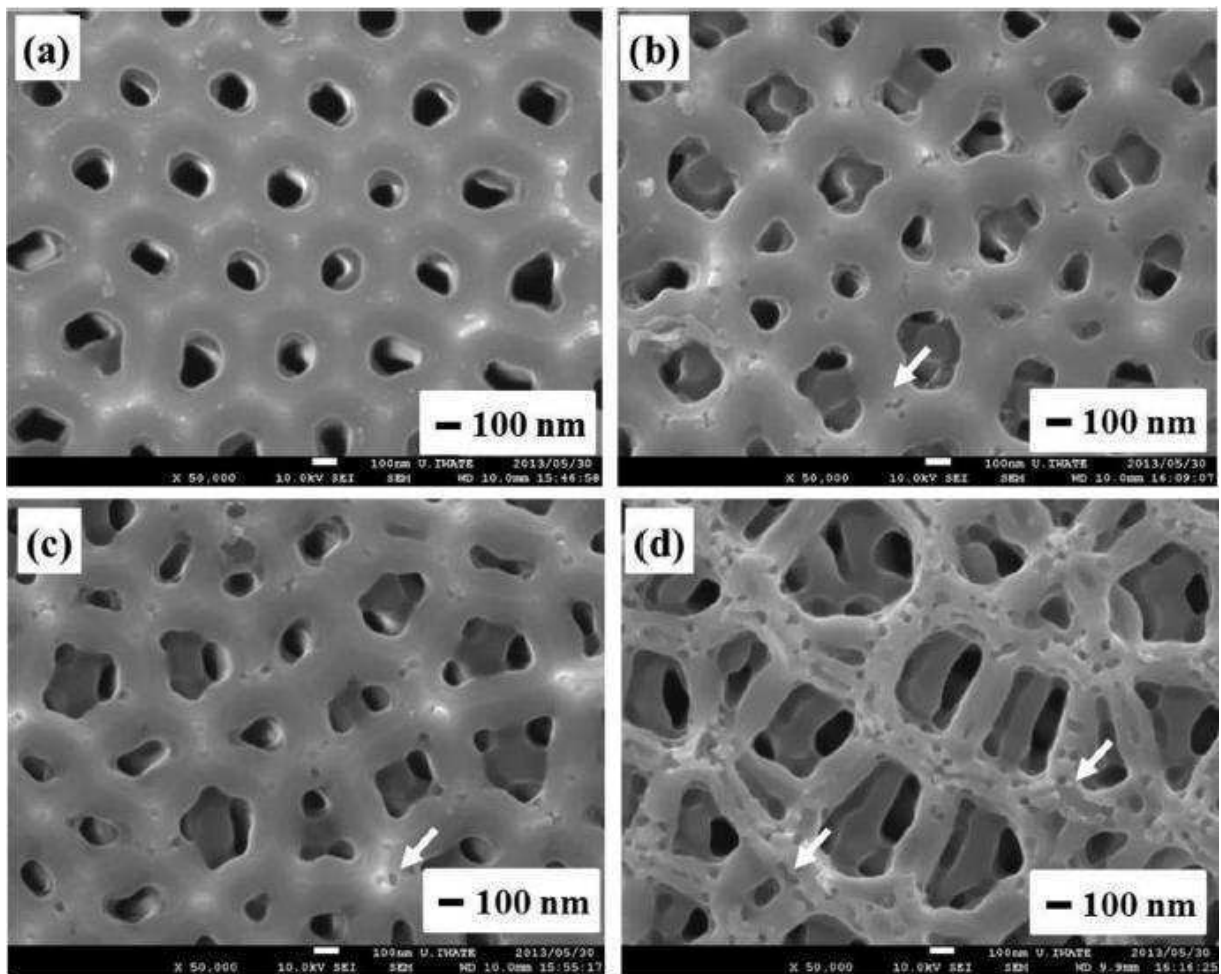


A síntese da estruturas porosas com substratos de alumínio de baixa pureza não é trivial, pois o número de defeitos é diretamente proporcional à quantidade de impurezas do substrato. A camada de óxido produzida a partir de substratos de baixa pureza apresenta uma característica particular, ocorrendo a formação de poros transversais ramificados nas paredes dos poros verticais. A formação desses poros pode ser atribuída à dissolução química dos diferentes elementos de impurezas contidos no alumínio associados ao tipo de eletrólito utilizado no processo de anodização <sup>44; 67</sup>. Além disso, a presença de impurezas na interface metal/óxido diminui a uniformidade da camada. Essas impurezas podem perturbar a direção do campo elétrico durante a anodização, resultando na formação de uma estrutura ramificada ou em rede, com elevada área superficial, podendo ser utilizada, por exemplo, para absorção de gás <sup>44; 67</sup>.

Na AAP com alto grau de ordenamento, geralmente obtida com substrato de Al ultrapuro, os poros devem ter formato cilíndrico e sem ramificações. Já as estruturas dos poros devem ter formato hexagonal <sup>39; 67</sup>. Para as estruturas obtidas a partir de substrato de Al de baixa pureza, dependendo da tensão aplicada, existe a sobreposição de duas redes estruturais, com poros da camada externa contendo poros da camada interna <sup>68</sup>.

Dependendo das condições de anodização como tensão aplicada, temperatura, tipo e concentração do eletrólito, os poros da camada interna podem apresentar ramificações entre si. Desta forma ocorre a formação de rede em três dimensões, ou seja, poros horizontais interceptando e interligando os poros verticais, formando assim uma rede <sup>67</sup>. A Figura 7 ilustra membranas obtidas a partir de anodizações de vários graus de pureza do substrato de Al.

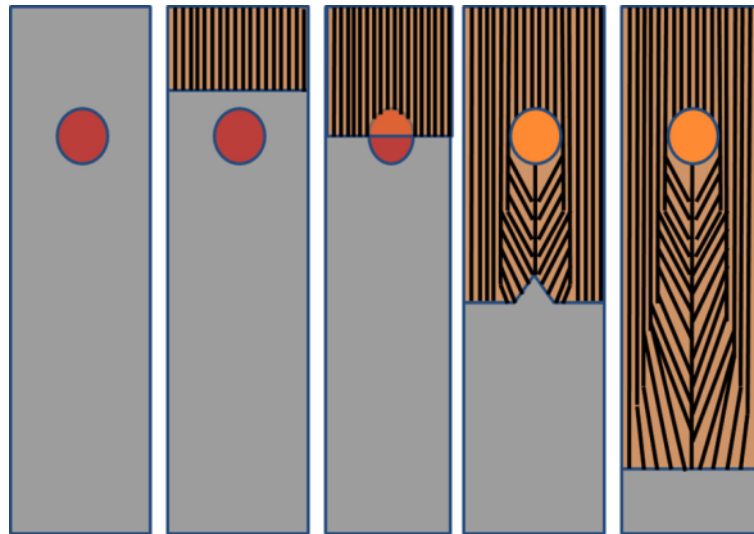
Figura 7 - Micrografias de Microscopia Eletrônica de Varredura obtidas por anodização a 160 V, 0° C e solução de 0,9 mol.L<sup>-1</sup> H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> (ácido fosfórico) por 5 horas, para substratos de Al com os seguintes graus de pureza (a) 99.999%, (b) 99.56%, (c) 99.3%, e (d) 99.0%.



Fonte: Adaptado de Kure-Chu *et al.*<sup>67</sup>.

Segundo Kure-Chu *et al.*<sup>67</sup> as ramificações estão associadas à dissolução química e anódica do Al que contém maiores quantidades de impurezas e dependendo do pH do eletrólito, essa dissolução pode ser ainda maior. Para Montero-Moreno *et al.*<sup>69</sup> a anodização em tempos maiores somados à presença de partículas intermetálicas causam desvio e a formação de ramificações interligando os poros vizinhos, os poros tendem a crescer perpendicularmente à superfície do substrato, e justamente na interface dessas partículas, à medida que o tempo passa, o ordenamento do crescimento do óxido diminui conforme ilustrado na Figura 8.

Figura 8 - Esquema mostrando a diminuição do ordenamento ao longo do tempo, à medida que é atingida uma impureza.



Fonte: Adaptado de Montero-Moreno *et al.* <sup>69</sup>.

Ainda para Montero-Moreno *et al.* <sup>69</sup>, dependendo da quantidade e do tamanho das partículas de impurezas, pode ocorrer a recuperação do ordenamento após determinado tempo. Para períodos de anodização muito curtos, o efeito do desordenamento é mínimo, porém depois de um tempo maior é necessário o prolongamento por longos períodos para que ocorra a recuperação do ordenamento no interior da AAP.

### 3.4.3 Pós-tratamento

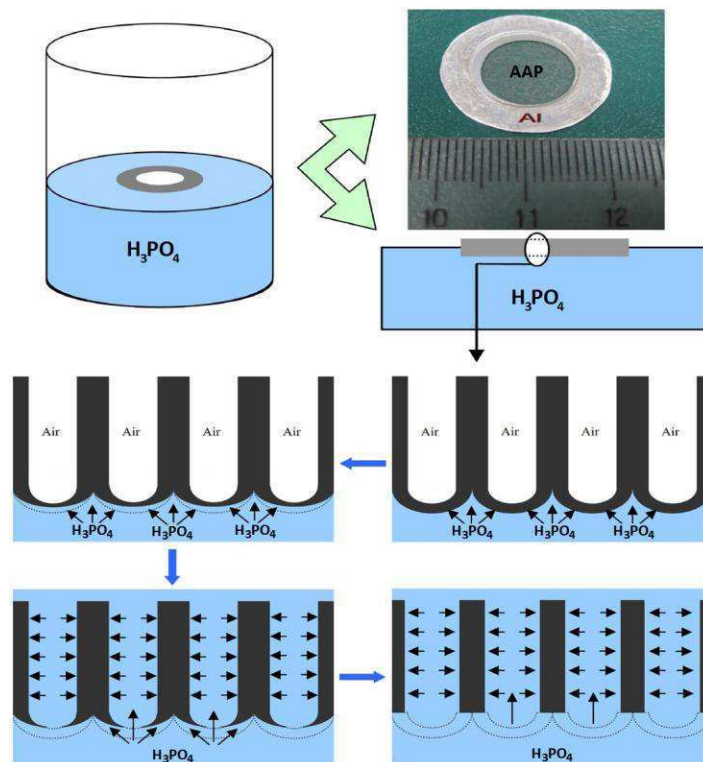
O pós-tratamento consiste em submeter à camada de alumina a um processo posterior ao de anodização, que provocará alterações efetivas na morfologia da camada de alumina, transformando a morfologia inicialmente obtida. Essa modificação depende da necessidade experimental de cada investigação, da aplicação, do substrato empregado, entre outros. Dentre os processos de pós-tratamento que foram utilizados neste trabalho, pode-se destacar o alargamento de poros, a remoção do substrato de alumínio na parte inferior da camada de alumina (síntese de membrana) e o vazamento da membrana (remoção do óxido barreira).

Estes processos são realizados com ataques químicos, onde a camada de óxido poroso é submetida ao alargamento de poros em solução de 5% em massa de ácido fosfórico ( $H_3PO_4$ ) <sup>70</sup>. Com o ataque químico de pós-tratamento é possível a

remoção de parte do substrato, geralmente na parte de trás da membrana, onde o substrato é exposto a uma solução de sulfato de cobre II ( $\text{CuSO}_4$ ) e ácido clorídrico 38% ( $\text{HCl}$ ). A remoção do substrato de Al da camada de AAP é necessária para investigar o comportamento da AAP sem a interferência do substrato, facilitando o controle de alguns parâmetros como o diâmetro de poros. Esses parâmetros são geralmente estudados em biossensoriamento, administração de fármacos, etc.<sup>71</sup>.

Além disso, é possível a obtenção de membranas vazadas (sem o fundo dos poros), isto é, sem a base dos poros (óxido barreira), sendo necessária a exposição da camada barreira a uma solução 6 % em massa de ácido fosfórico<sup>71; 72</sup>. A Figura 9, ilustra o processo de vazamento da membrana de alumina anódica porosa, ou seja, a remoção da camada barreira.

Figura 9 - Ilustração do processo de vazamento da camada porosa (remoção do óxido barreira) em solução de 5% em massa de  $\text{H}_3\text{PO}_4$ .



Fonte: Adaptado de Cui *et al.*<sup>71</sup>.

No processo de vazamento da membrana em solução de 5% de ácido fosfórico a amostra é colocada sobre a superfície da solução, de maneira que fique flutuando com a base voltada para a solução. A parte que fica em contato com a solução será corroída e a camada barreira será removida.

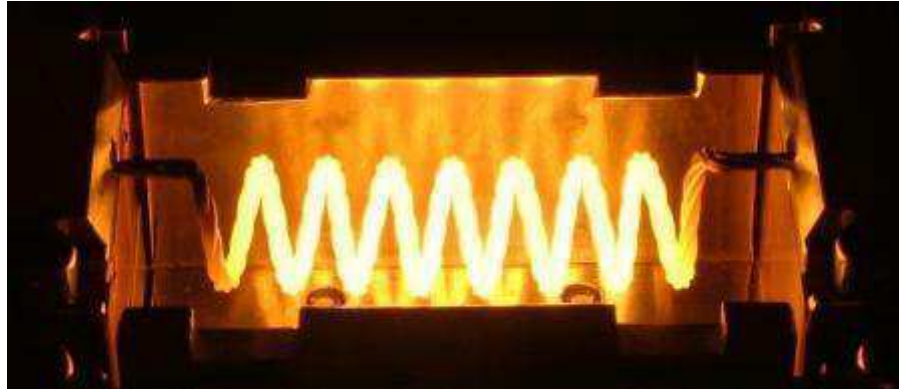
### 3.5 METALIZAÇÃO (EVAPORAÇÃO TÉRMICA)

Segundo Vossen e Kern <sup>73</sup>, indícios do primeiro filme evaporado aconteceram em 1857, quando Faraday explodia fios metálicos em vácuo. Nahrwold descobriu em 1887 a deposição de filmes metálicos por aquecimento e mais tarde em 1888 Kundt mediu índices de refração desses filmes. Após esse período, os interesses ainda se restringiam ao ambiente acadêmico, com a investigação de fenômenos ópticos, além de reações, cinética e difusão de gases. Para a aplicação em escala industrial, era necessário o desenvolvimento de técnicas de vácuo também em escala industrial, que aconteceu após 1948, período que coincide com o pós-guerra.

Ao realizar um simples experimento, por exemplo, colocando água para ferver num recipiente doméstico sobre o fogão, é possível notar a condensação de vapor no azulejo que está relativamente frio em uma parede, no qual se forma gotículas de água nessas condições. Ao colocar água fervendo em um recipiente de vidro e alterar esse recipiente para o congelador, uma camada de gelo se formará na parede do recipiente acima do nível da água, onde essas gotículas de água congelam. Isso significa que com evaporação seguida de resfriamento podemos formar hipoteticamente películas de qualquer material que é estável na fase de vapor <sup>32</sup>. Utilizando esse conceito é possível depositar camadas finas num ambiente de baixa pressão (alto vácuo). Além disso, por conta do curto espaço de tempo necessário para metalização, ou seja, do momento em que o metal é aquecido até o ponto de fusão e rapidamente evaporado, pode-se dizer que ocorre a sublimação do metal.

O calor para provocar a evaporação pode ser obtido pelo aquecimento de um material refratário, conhecida como evaporação resistiva ou diretamente por um feixe focalizado de elétrons de alta energia (feixe de elétrons de evaporação). Existem outras técnicas de deposição como ablação a laser e deposição catódica de arco, que utiliza praticamente o mesmo efeito, porém, um utiliza laser de alta energia e o outro arco elétrico, respectivamente. No entanto, raramente esses são referidos como evaporação térmica. Por outro lado, a evaporação resistiva conforme Figura 10, é comumente vista como sinônimo de evaporação térmica <sup>32</sup>.

Figura 10 - Imagem de um filamento incandescente de uma evaporadora resistiva.



Fonte: Adaptado de Oxford<sup>32</sup>.

As técnicas de deposição PVD do inglês *physical vapor deposition* são técnicas que utilizam princípios mecânicos e termodinâmicos para a fabricação de filmes. A pulverização catódica do inglês *sputtering* é o principal método mecânico, onde íons de gás nobre, geralmente argônio são acelerados por um campo elétrico e bombardeados em direção a superfície de um alvo (material desejado para a deposição), arrancando átomos e formando uma espécie de nuvem de material a ser depositado. Em seguida esse material incorpora-se à superfície do substrato formando o filme depositado.

A evaporação térmica é o principal método termodinâmico, onde o material desejado para deposição é aquecido até sua fusão, ocorrendo a evaporação ou ainda pelo curto período de tempo no estado líquido, pode-se dizer que ocorre a sublimação. Mediante o alto vácuo o vapor tende a seguir uma trajetória diretamente para o substrato, sendo depositado sobre ele um filme fino de metal<sup>32</sup>.

De acordo com Vossen e Kern<sup>73</sup> as técnicas PVD são processos básicos de deposição, que dependem exclusivamente de fenômenos físicos para ser realizadas. Tanto a pulverização catódica como a evaporação são utilizadas para deposição de revestimentos, a espessura do filme depositado pode variar desde alguns angstroms até milímetros. São aplicáveis em muitas áreas, desde decorações até as áreas de engenharia, química, nuclear e principalmente a microeletrônica. A utilização dessas técnicas aumenta a exigência de tecnologias e projetos modernos, empregando propriedades conflitantes de materiais de engenharia, propiciando um equilíbrio ótimo. Como resistência a alta temperatura, resistência ao impacto, resistência ao desgaste, propriedades ópticas, elétricas e magnéticas específicas, fabricação em

formatos complexos, biocompatibilidade e baixo custo. Os materiais simples de composições únicas não atendem ou são mais difíceis de atender essas tais necessidades tecnológicas, por isso, uma liga de material terá mais condições de cumprir as exigências.

A metalização pelo processo de evaporação resistivo de metais consiste em um elemento resistivo (filamento) com pedaços de fio de metal (alumínio) presos nesse filamento. A passagem da corrente elétrica faz com que o filamento fique incandescente quase na cor branca e o metal presente no mesmo se funde “molhando” toda a sua extensão, semelhantemente o que acontece na ponta do ferro de solda (usado para componentes eletrônicos). Em seguida o metal evapora.

O processo de evaporação resistivo é o mais simples e o mais conhecido para evaporação de metais, porém sua capacidade de evaporação é limitada. A evaporação por filamento, geralmente tem capacidade de 6 – 20 V e corrente de 50 – 100 A, sendo esse equipamento de evaporação o mais simples e mais conhecido. No entanto o filamento não precisa ser necessariamente espiral, podendo ser uma folha de tungstênio ou tântalo contendo uma depressão ou região côncava para reter o material de evaporação, nesta configuração é característica a utilização de tensões baixas, porém altas correntes 300 – 400 A, exigindo um equipamento de alto desempenho <sup>32</sup>.

## 4 OBJETIVOS

O objetivo deste trabalho é a síntese e investigação de membranas de AAP produzidas a partir de alumínio comercial (baixa pureza) utilizando processos eletroquímicos de *Hard Anodization* e *Mild Anodization* em regime potencioestático. Além da síntese de membranas de AAP em alumínio depositado sobre lâminas de vidro pelo processo PVD *Physical Vapor Deposition* por evaporação térmica resistiva. Também abrangeu a construção e calibração do sistema PVD utilizado, capaz de evaporar metais com pontos de fusão abaixo de 800°C e a investigação da homogeneidade das deposições dos filmes metálicos de alumínio sobre lâminas de vidro. Finalizando com sucessivas deposições de camadas de Al para a obtenção de filmes metálicos com espessuras acima de 10 µm, para posterior anodização pelo processo *Mild anodization* das amostras evaporadas.



## **5 MATERIAIS E MÉTODOS**

Esta seção aborda as condições experimentais do pré-tratamento utilizado nas amostras, dos processos de anodização da primeira etapa, remoção da camada de óxido e subsequente segunda etapa de anodização. Para o pós-tratamento, foi realizada a síntese de membranas com a remoção do substrato de alumínio e posteriormente o vazamento da membrana. Esta seção ainda aborda parte das condições de construção de uma metalizadora por evaporação térmica resistiva.

### **5.1 PRÉ-TRATAMENTO DO SUBSTRATO**

O pré-tratamento é realizado antes do processo de anodização, com o objetivo de preparar o substrato para receber o processo de anodização proporcionando a camada de óxido melhor planicidade e ordenamento possível.

#### **5.1.1 Caracterização da Composição Química do Material**

O material utilizado como substrato foi o alumínio comercial de baixa pureza, a escolha do tipo de metal do substrato se deu pelo motivo do baixo custo. O equipamento utilizado foi o Espectrômetro de Emissão óptica Spectromaxx LMX05 da FATEC – Sorocaba.

A técnica de espectrometria analisa quantitativamente os elementos químicos presentes no material, através da interação de centelhas produzidas por descargas elétricas, com os átomos dos elementos presentes na amostra. A interação produz emissão óptica em comprimentos de ondas peculiares de cada elemento químico, determinando assim a composição química do material <sup>74</sup>.

#### **5.1.2 Corte e Desengraxe das Amostras**

A partir de uma chapa de alumínio de espessura de 0,8 mm foram cortadas as amostras nas dimensões de 13 x 20 mm, com o auxílio de uma guilhotina manual, para que se alcançasse o máximo de paralelismo no corte. Posteriormente foram removidas as rebarbas das amostras com o auxílio de uma lima.

As amostras passaram por desengraxe, onde foram lavadas em detergente por 30 minutos a uma temperatura de 60°C com auxílio de agitação magnética, posteriormente as amostras foram lavadas com água desmineralizada.

### 5.1.3 Tratamento Térmico de Reozimento

Foi realizado tratamento térmico de recozimento, conhecido como *annealing*, para remover eventuais tensões mecânicas contidas no material. Para que as amostras fossem retiradas com maior facilidade do forno, foi desenvolvido um dispositivo com um pedaço do mesmo material, no qual as amostras foram colocadas sobre este dispositivo em duas fileiras paralelas entre si. Além disso, o dispositivo foi colocado sobre cadinhos, nos quais serviram de suporte para que não ficasse sobre o fundo do forno, conforme pode ser observado na .Figura 11.

.Figura 11 - Imagem ilustrativa do forno mufla e dispositivo com as amostras sobre cadinhos para realizar o recozimento das amostras de alumínio.



Fonte: Garcia <sup>33</sup>.

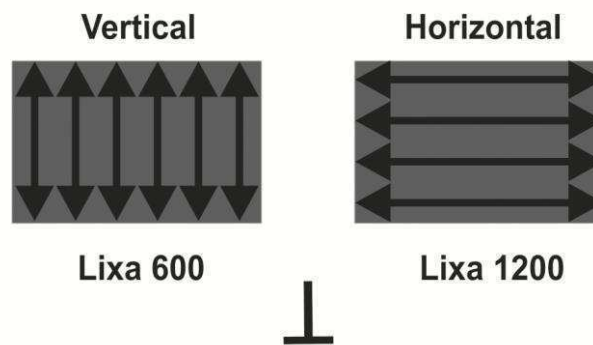
Foi um forno tipo mufla, configurado para uma temperatura de trabalho de 400°C. As amostras foram tratadas por um período de 3 horas e o resfriamento ocorreu lentamente durante aproximadamente 2 horas 40 minutos com as amostras dentro do forno, no qual resfriou até 60°C. Após esta temperatura as amostras foram retiradas e resfriadas ao ar em temperatura ambiente.

#### 5.1.4 Polimento Mecânico

Após o tratamento de *annealing* todas as amostras foram lixadas com lixas de dois tipos de granulometria. Na primeira etapa foi utilizada a lixa de granulometria 600 e na segunda etapa 1200, sendo que o deslocamento da segunda se mantivesse perpendicular ao deslocamento da primeira, lixando suavemente até eliminar completamente os riscos da etapa anterior. Um esquema ilustra a metodologia utilizada para realizar o lixamento na Figura 12.

Figura 12 - Esquema ilustrativo dos sentidos de lixamento empregado no pré-tratamento das amostras.

### Esquema de lixamento das amostras



Fonte: Garcia <sup>33</sup>.

#### 5.1.5 Limpeza e Desengraxe

As amostras passaram por novo desengraxe e limpeza, onde foi utilizado detergente comum e água ultrapura. Logo após foram “presas” em garras tipo “jacaré” com haste para que ficassem livres na solução e não ficassem com as faces encostadas nas outras, aumentando a eficiência da lavagem. Para isso foi utilizado um Becker de 600 ml contendo água com detergente ou acetona e um suporte plástico, colocado sobre o Becker com as hastes posicionadas a certa distância umas das outras. O fluido de limpeza passa pelas amostras com o auxílio da agitação. O dispositivo plástico para posicionamento das hastes com as amostras é ilustrado na Figura 13.

Figura 13 - Esquema de montagem das amostras para limpeza utilizando solução de detergente por 30 min. em temperatura de 60 °C e acetona por 30 min. em temperatura ambiente.



Fonte: Garcia <sup>33</sup>.

A solução com detergente foi colocada sobre um aquecedor/agitador magnético, ficando sob agitação 2% (velocidade de agitação do equipamento) e uma temperatura de 60°C por 30 min. Após essa etapa as amostras foram enxaguadas com água ultrapura. Em seguida, as amostras foram colocadas em acetona sob agitação por 30 min. As amostras foram novamente lavadas com água ultrapura e secadas com gás nitrogênio.

### 5.1.6 Eletropolimento

Após a secagem cada amostra foi colocada individualmente em garras tipo “jacaré”, essas garras foram protegidas com fita teflon para que não fossem oxidadas e não contaminasse o eletrólito. Os contra-eletrodos da célula de eletropolimento são identificados com letras A e B, sempre tomando o cuidado de posicionar os lados previamente marcados da mesma maneira em relação aos contra eletrodos. Um esquema do reator de eletropolimento é ilustrado na Figura 14.

Figura 14 - Esquema ilustrativo do reator de eletropolimento com detalhamento da posição dos contra eletrodos.



Fonte: Garcia<sup>33</sup>.

O eletrólito utilizado para o eletropolimento foi uma solução de Ácido Perclórico, (Cinética – Reagentes e soluções - 69% - 72 % de pureza - Lote: 18025) e álcool etílico (Álcool Etílico Synth - 99% de pureza - lote: 139892), em proporção de 1:4 em volume<sup>29</sup>, respectivamente. Foi utilizado um potencial de 15 V DC, numa temperatura de 0°C, velocidade de agitação 1,5 por 3 minutos no eletropolimento para cada amostra. As amostras foram guardadas em embalagens de papel, previamente identificadas com as respectivas datas das etapas efetuadas.

## 5.2 ANODIZAÇÃO

As amostras de AAP foram fabricadas em um reator eletroquímico especial. Essa configuração permite que a amostra seja anodizada em apenas uma das faces, sendo que a outra face fica em contato com o sistema de super-resfriamento.

Foi utilizada uma fonte de tensão DC, controlável por sistema computadorizado (*Keithley 2410 Source Meter* - 1100V e 22 W) para aplicação de corrente ou tensão. Além disso, foi utilizado um banho termostaticado TE- 2005 (da Tecnal) para manter a temperatura constante.

Também foi utilizado um registrador de sinal de tensão (*e-corder 410 Edaq-Q*) e o *software Labview®* para controlar a fonte e registrar as curvas de anodização no computador.

Ambas as metodologias de anodização empregaram duas etapas de processo. Porém para o processo de *Mild Anodization* foi realizada a primeira etapa por duas horas, seguido de remoção química e posteriormente a realização da segunda etapa de anodização por duas horas.

Para o processo de *Hard Anodization* foi realizada uma etapa inicial em condições brandas (pré-anodização 40 V DC por 5 min.), em seguida a primeira etapa com duas horas de duração seguido da remoção química desta camada e posteriormente realizada a segunda etapa de anodização foram realizadas com tempos de duas horas e uma hora conforme mostra a Tabela 1.

**Tabela 1.** Parâmetros dos processos em relação às etapas e o respectivo tempo de processamento, sendo dois tempos diferentes para as segundas etapas de *Hard Anodization*, a) 7200 e b) 3600 segundos.

Processo	Mild	Tempo/ s	Hard	Tempo/ s
<b>Condições</b>			Pré-anodização	300
	1ª Etapa	7200	1ª Etapa	7200
	Remoção do óxido	5400	Remoção do óxido	7200
	2ª Etapa	7200	2ª Etapa	a)7200 e b)3600
	Remoção do substrato	3600	Remoção do substrato	5400
	Vazamento das membranas	1800	Vazamento das membranas	2400

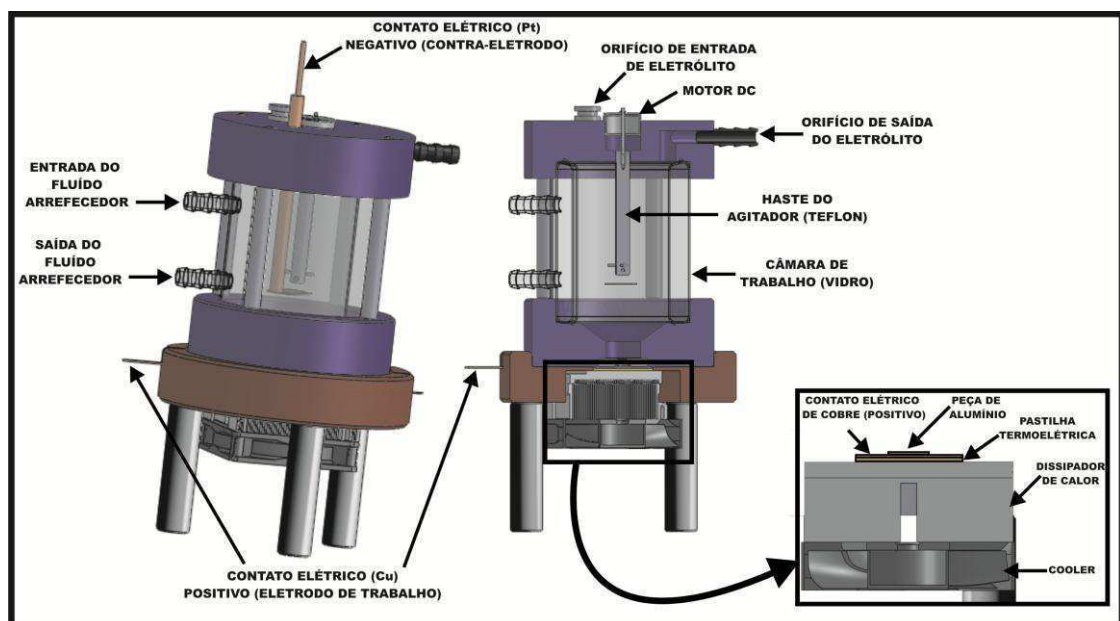
Fonte: Garcia<sup>33</sup>

Todos os experimentos foram realizados no modo potencioestático, com duas etapas de anodização<sup>30</sup>. O longo tempo de anodização na primeira etapa é necessário tanto para MA quanto para HA para marcar o substrato de alumínio logo abaixo do óxido barreira, na interface metal/óxido. O longo tempo na segunda etapa é necessário para a obtenção de membranas resistentes e auto suportadas<sup>75</sup> após a remoção do Al na etapa de pós-tratamento.

Foram realizados experimentos com os processos de MA e HA com o sistema de super-resfriamento ligado, numa condição especial para MA. Normalmente não é necessária essa condição já que a geração de calor por efeito Joule é bem menor nesse regime de anodização.

O reator utilizado é específico para o processo de HA, porém é possível realizar também o processo de MA. O reator é constituído de um sistema especial de arrefecimento onde ocorre a remoção do calor localizado diretamente na amostra através de uma pastilha termoelétrica (Efeito Peltier) em conjunto com um dissipador de calor e ventilador (*cooler*), além da troca térmica com o banho refrigerado que faz a troca de calor por uma cavidade interna do reator<sup>50</sup>. A Figura 15 ilustra um reator de anodização e o detalhamento da parte funcional.

Figura 15 - Esquema ilustrativo e detalhado de um reator de anodização para processo de HA. Em corte a parte funcional do reator e suas principais funções.



Fonte: Garcia<sup>33</sup>.

### 5.2.1 Primeiras Etapas de Anodização

As primeiras etapas de anodização tanto dos experimentos de MA quanto dos de HA foram realizadas com os mesmos parâmetros, com exceção da tensão que foi de 40 V DC para MA e 80 V DC para HA. Na literatura<sup>29; 31</sup> observamos experimentos considerados em regime de HA em eletrólito de ácido oxálico a partir de 100 V DC.

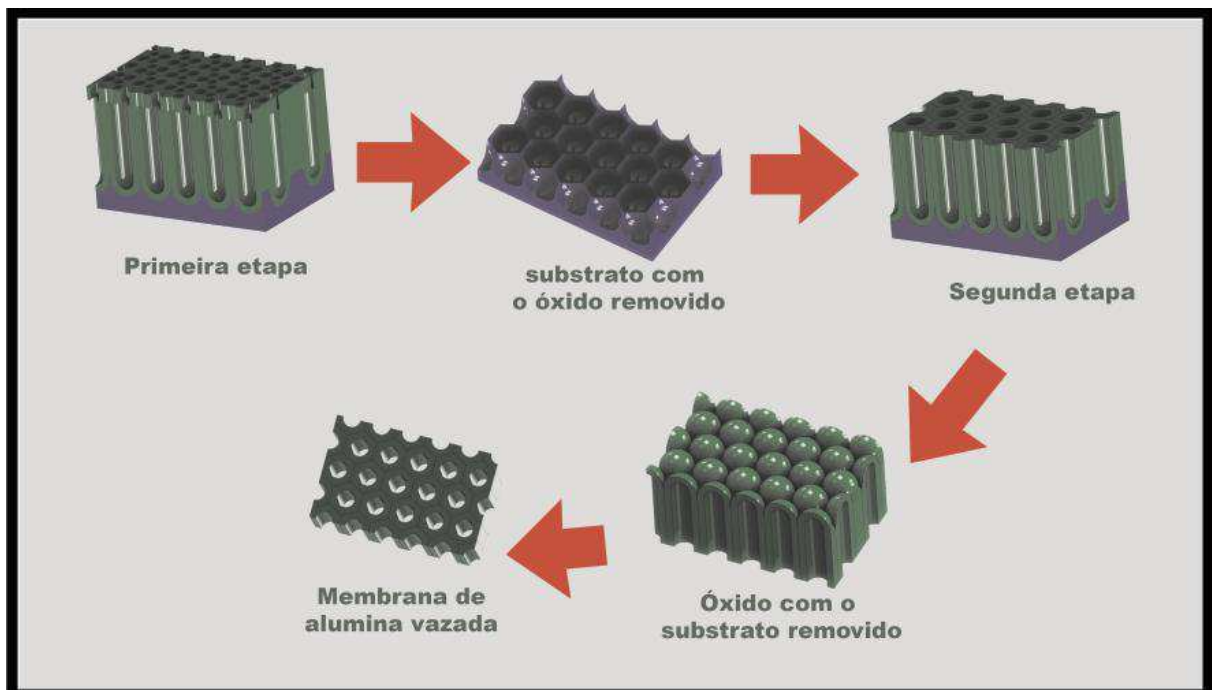
Para a primeira etapa do processo de HA, foi realizada uma etapa de pré-anodização<sup>61</sup> com tensão de 40 V DC por um período de 5 minutos para garantir

que uma primeira camada de óxido barreira estivesse presente na superfície do metal logo no início do processo de HA.

Apenas um parâmetro foi mudado em todos os processos: o tempo de anodização da segunda etapa, sendo 1 hora e duas horas, porém os demais parâmetros se mantiveram como o eletrólito, solução de ácido oxálico ( $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ )<sup>29; 31</sup>  $0,3 \text{ mol.L}^{-1}$  (Ácido oxálico dihidratado Sigma - Aldrich) e água ultrapura (osmose reversa Gehaka 10 LX) e uma temperatura estabilizada em  $15^\circ\text{C} \pm 0,2^\circ\text{C}$ .

A Figura 16 ilustra os vários estágios de anodização desde a formação da primeira camada até a obtenção da membrana.

Figura 16 - Esquema ilustrativo do processo de produção das membranas, incluindo primeira etapa, remoção do óxido, segunda etapa, remoção do substrato e vazamento da membrana.



Fonte: Garcia<sup>33</sup>.

### 5.2.2 Remoção Química da Primeira Camada de Óxido

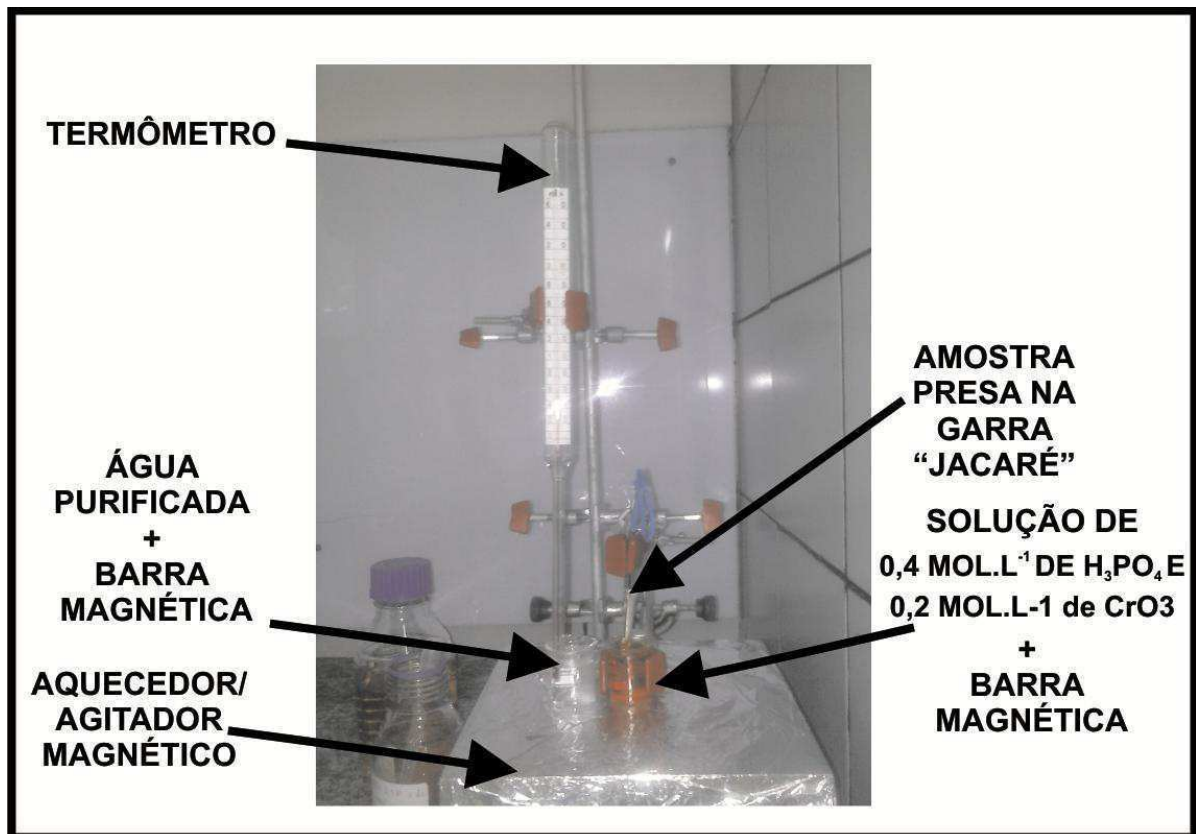
Todos os óxidos das primeiras etapas foram removidos quimicamente através de uma solução de  $0,4 \text{ mol.L}^{-1}$  de  $\text{H}_3\text{PO}_4$  (ácido fosfórico QHEMIS - orto) 85% e de  $0,2 \text{ mol.L}^{-1}$  de  $\text{CrO}_3$  óxido de cromo (Sigma-Aldrich) com aquecimento a  $60^\circ\text{C}$  e agitação de 2%. As amostras foram submergidas na solução em um béquer por 2



horas para HA e 1,5 horas para MA. A justificativa para o maior tempo de remoção é pela maior espessura da camada de óxido que foi produzida no processo de HA.

As vidrarias utilizadas com a solução de óxido de cromo devem ser exclusivas, pois este reagente é tóxico e altamente contaminante. Por esse motivo, para controlar a temperatura, foi necessário colocar um béquer com água purificada (mesmo volume e quantidade) ao lado do béquer de solução para não contaminar o termômetro e dar condição de comparação com o béquer de solução no qual está submersa a amostra. Os dois recipientes contêm barra magnética para agitação. A Figura 17 ilustra a montagem do equipamento de remoção química da camada de óxido da primeira etapa de anodização.

Figura 17 - Ilustração do equipamento de remoção química da camada de óxido obtida na primeira etapa



Fonte: Garcia <sup>33</sup>.

### 5.2.3 Segundas Etapas de Anodização

As segundas etapas de anodização tanto dos experimentos de MA quanto de HA foram realizados com os mesmos parâmetros, com exceção da tensão de anodização em MA que era 40 V DC sendo aumentada para 80 V DC em HA. Além disso, para HA as amostras foram anodizadas com dois tempos distintos, 1 hora e duas hora de tratamento. Já os demais parâmetros ficaram idênticos, eletrólito solução de ácido oxálico<sup>29; 31</sup> 0,3 mol.L<sup>-1</sup> (Ácido oxálico dihidratado Sigma - Aldrich) e água ultrapura (osmose reversa Gehaka 10 LX) e uma temperatura estabilizada em 15°C ± 0,2 °C.

### 5.3 PÓS-TRATAMENTO

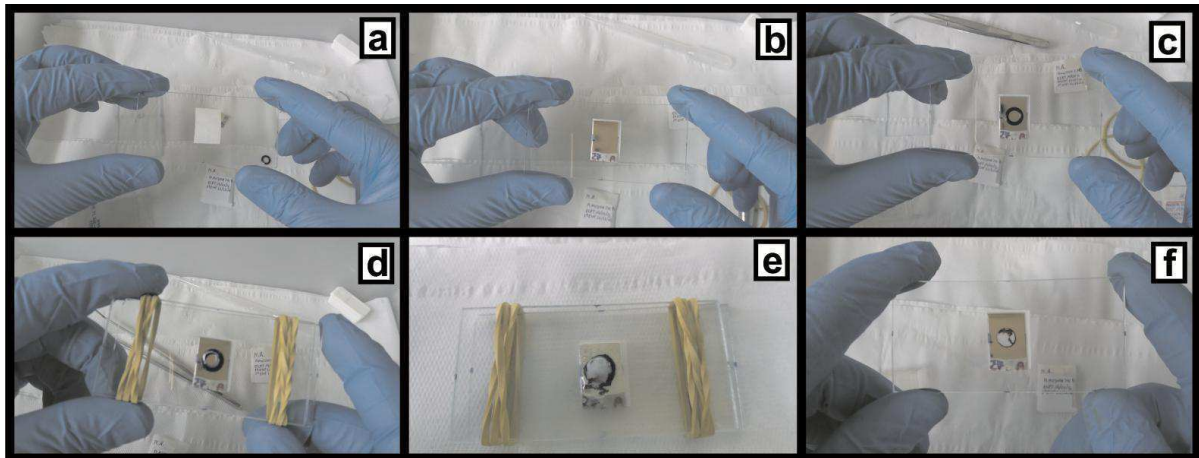
Para o pós-tratamento não foi realizado o alargamento de poros, apenas a remoção do substrato de alumínio da parte de trás da membrana e o vazamento da membrana conforme método apresentado por Cui *et al.*<sup>71</sup>.

#### 5.3.1 Remoção Química do Substrato de Al

A remoção química do substrato de Al da parte de trás da membrana foi realizada através de gotejamento solução de 0,1 mol. L<sup>-1</sup> de cloreto de cobre II hidratado (CuCl<sub>2</sub>) e 20% em volume de ácido clorídrico (HCl) (de título 37%) e água ultrapura (osmose reversa Gehaka 10 LX).

Um dispositivo de vidro de baixo custo foi desenvolvido para realizar o processo. Foi necessário colocar um pedaço de papel manteiga para proteger a membrana do atrito com a parte inferior do dispositivo de vidro. O anel o' ring foi posicionado atrás da amostra, tomando cuidado para que a parte interna do anel ficasse concêntrica à circularidade da amostra. A Figura 18 ilustra o processo utilizado para realizar a remoção, desde o posicionamento até a obtenção da amostra.

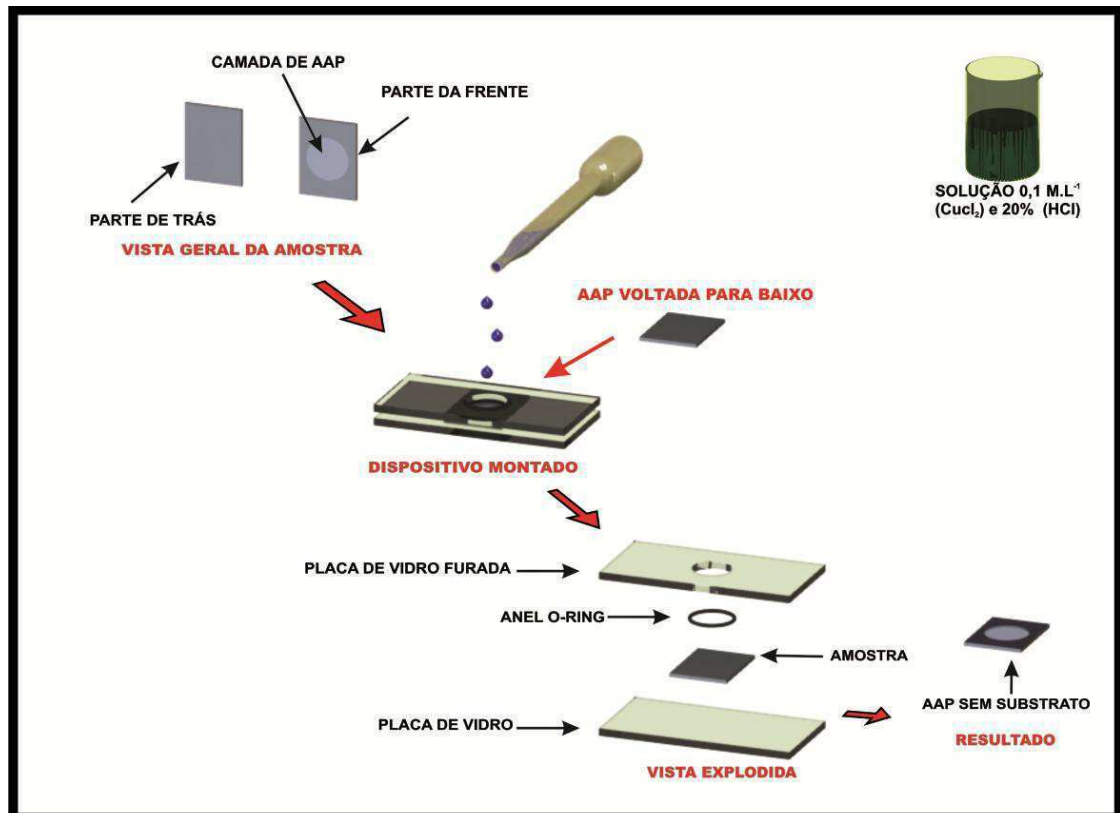
Figura 18 - Esquema passo a passo da síntese da membrana de alumina. Onde a) foi colocado um papel manteiga, b) amostra com a camada voltada para baixo, c) anel o' ring atrás da camada de alumina (centralizado na camada), d) placa de vidro com furo, e) dispositivo montado em utilização e f) amostra após a remoção do substrato.



Fonte: Garcia <sup>33</sup>.

Foram utilizados dois elásticos para fixar as duas partes do dispositivo. O gotejamento da solução foi realizado com o auxílio de uma pipeta de Pasteur. Uma visão geral do processo pode ser observada na Figura 19.

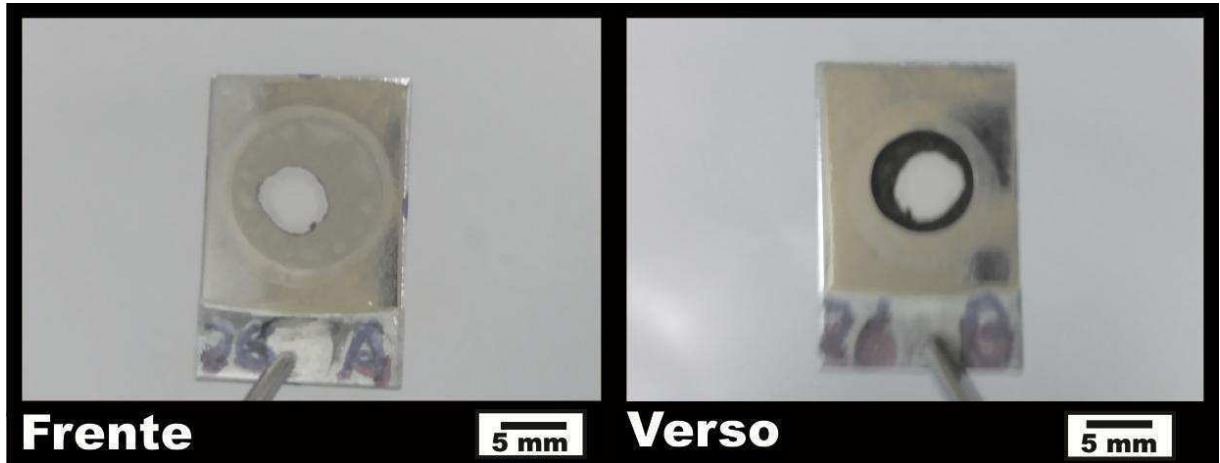
Figura 19 - Esquema ilustrativo do processo de remoção do substrato de alumínio da parte inferior da camada de alumina.



Fonte: Garcia <sup>33</sup>.

Após a remoção do substrato de alumínio ao visualizarmos a amostra, podemos notar a olho nu que a aparência da camada de óxido da membrana é transparente, conforme pode ser observado na Figura 20.

Figura 20 - Imagem ilustrativa das faces das amostras após a remoção do substrato de alumínio da parte de trás da membrana.

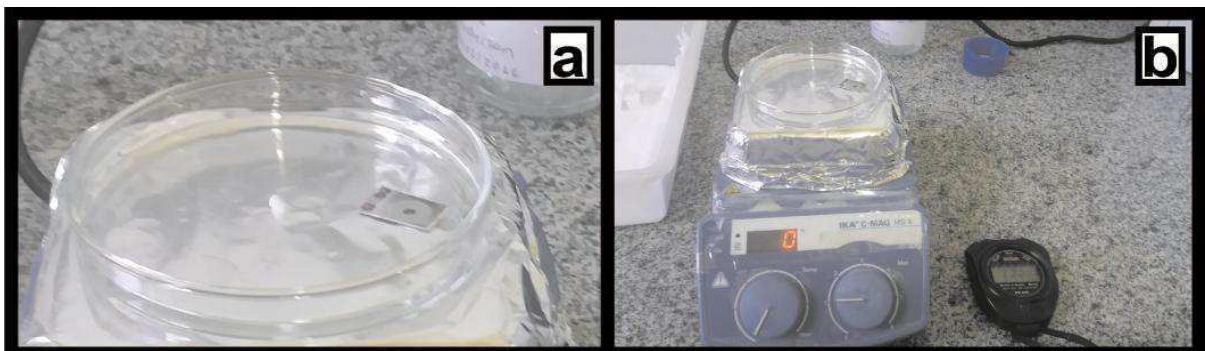


Fonte: Garcia <sup>33</sup>.

### 5.3.2 Vazamento das Membranas (Remoção do Óxido Barreira)

O vazamento das membranas foi executado colocando as amostras na superfície <sup>71</sup> da solução de 5% em massa de  $H_3PO_4$  (ácido fosfórico QHEMIS - orto) 85%. Com o auxílio de uma placa de Petri de vidro, com agitação de 0,5%. O fundo das membranas ficou em contato com a solução por aproximadamente 45 minutos para HA e 30 minutos para MA em temperatura ambiente. A Figura 21 ilustra o processo para vazamento das membranas.

Figura 21 - Figura ilustrativa do processo de vazamento das membranas (remoção da camada barreira), onde: a) detalhe da amostra na superfície da solução e b) o sistema completo com agitado magnético.



Fonte: Garcia <sup>33</sup>.

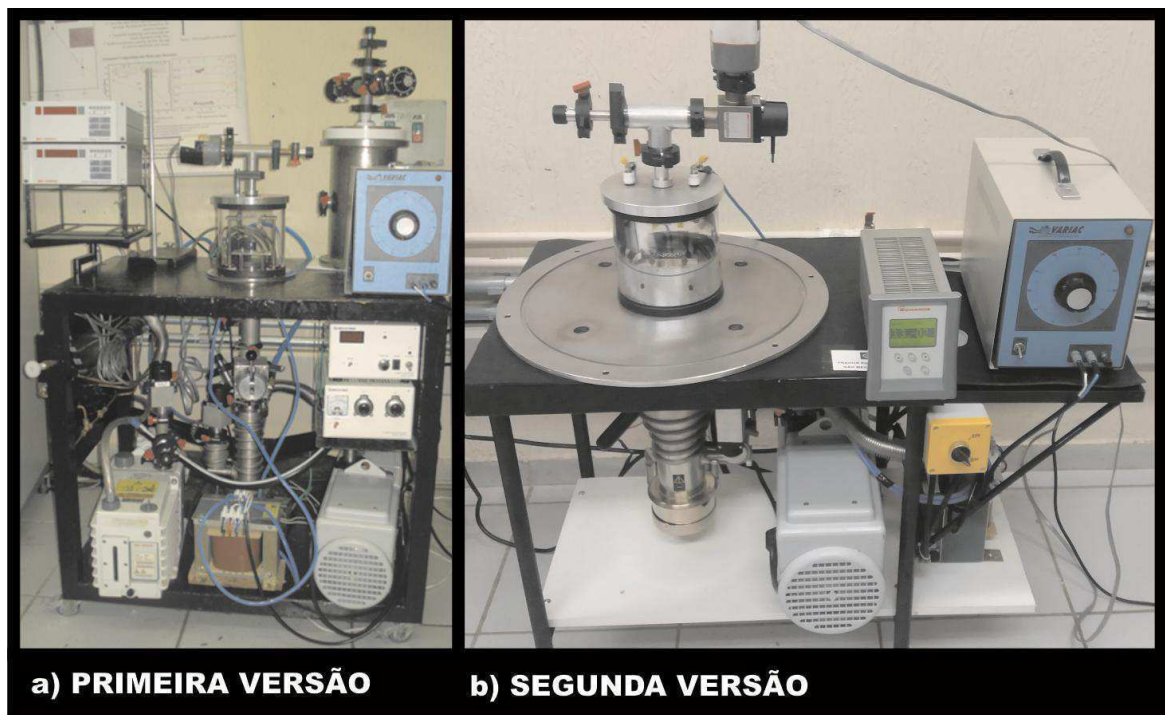
## 5.4 METALIZAÇÃO DE AL POR EVAPORAÇÃO TÉRMICA

A seção abaixo aborda o detalhamento e a construção de uma metalizadora por evaporação resistiva, além da verificação do funcionamento da mesma.

### 5.4.1 Construção da Metalizadora

O projeto da metalizadora foi composto por três sistemas básicos: baixa pressão, elétrico e monitoramento. O sistema de baixa pressão é composto por duas bombas de vácuo primário de paletas rotativas e uma bomba secundária de difusão a óleo para a primeira versão, além de suas respectivas tubulações e conexões. Para a segunda versão, conforme a ilustração da Figura 22, foi utilizado apenas uma bomba auxiliar de palhetas rotativas, pois este novo sistema conta com uma válvula que alterna suas posições, possibilitando a comutação da câmara para a bomba de difusão a óleo e vice-versa.

Figura 22 - Imagem ilustrativa das duas configurações de equipamento, a) primeira versão do equipamento (no reator de plasma) e b) segunda versão do equipamento (reator independente).

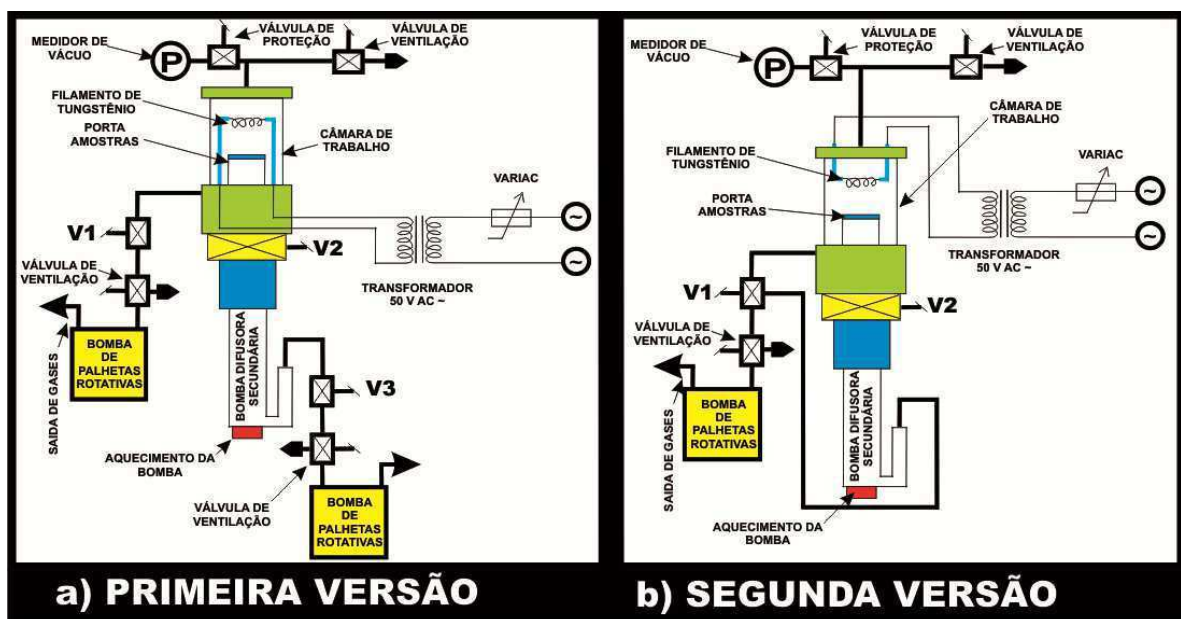


Fonte: Garcia <sup>33</sup>.

O sistema elétrico é composto por um trafo com de entrada 127/220 V AC e saída 50 V AC, um variac (aparelho que varia a tensão elétrica), haste metálicas, conectores do filamento e o filamento de tungstênio, além dos condutores elétricos.

O sistema de monitoramento é constituído por um sensor de vácuo de membrana capacitiva marca (Edwards) e um monitor. O equipamento possui uma estrutura metálica, que dá suporte aos outros componentes. Um esquema na Figura 23 exemplifica o equipamento nas duas versões e seus principais componentes.

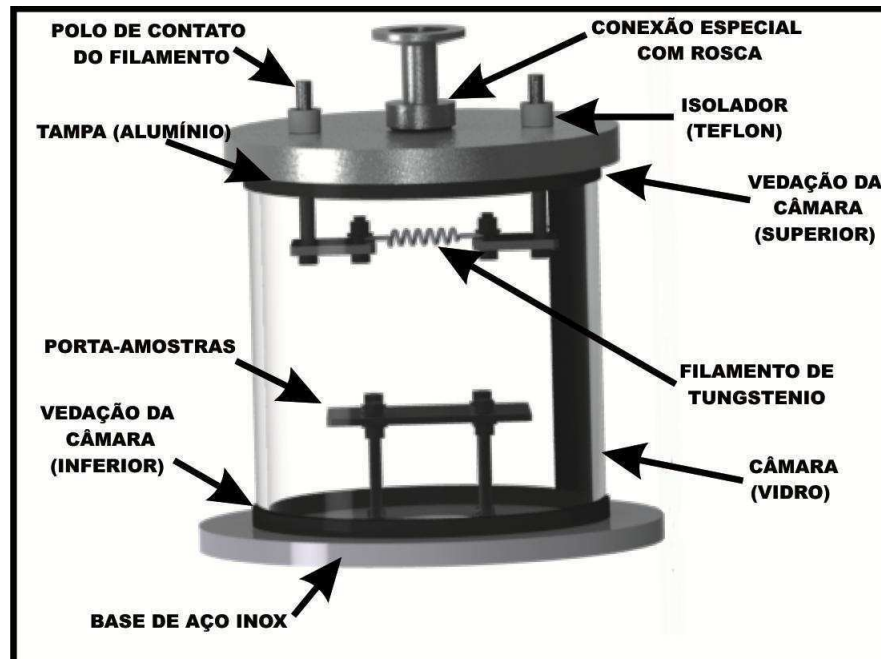
Figura 23 - Diagrama geral dos principais componentes da metalizadora, a) primeira versão (reator de plasma) e b) segunda versão (reator independente).



Fonte: Garcia<sup>33</sup>.

Uma das principais exigências para que a metalização ocorra é a baixa pressão (menor de  $10^{-6}$  Torr). Por esse motivo, foi decidido que o volume da câmara seria o menor possível, o suficiente para abranger as hastes verticais do contato elétrico, conforme ilustrado na Figura 24, para atingir a pressão com maior velocidade.

Figura 24 - Ilustração geral da câmara de trabalho e detalhamento de alguns componentes.



Fonte: Garcia <sup>33</sup>.

A câmara de vidro consiste em um tubo de vidro borossilicato nas seguintes dimensões: Ø 150 mm x 150 mm de comprimento e espessura de 5 mm, o vidro restringiu o equipamento a metalização de metais com ponto de fusão inferior a 800 °C <sup>76</sup>. A tampa e a conexão especial foram confeccionadas de alumínio, por ser um material leve e de baixo custo.

Os elementos que impedem o vazamento de ar para o sistema entre as peças da metalizadora são as vedações. Dentro desse grupo podemos citar as conexões comerciais específicas para o modelo empregado no equipamento (Edwards) que se encontravam disponíveis no laboratório e as que teríamos que comprar/desenvolver e fabricar por encomenda. Visando o menor preço, o desafio era conciliar eficiência e baixo custo. A vedação entre a conexão rosca e a tampa foi encontrada facilmente no mercado (anel o-ring) com preço acessível.

A vedação em princípio entre a “tampa e o vidro” e “vidro e base” deveria ser um tipo de anel plano de borracha, após testes e eventuais vazamentos verificou a necessidade de outra opção. Uma gaxeta construída sob medida apresentava como melhor solução, porém, o custo inviabilizava esta hipótese. A opção de perfil “U” foi encontrada como solução, porém ao unir as duas extremidades após o corte do perfil, com o comprimento na medida do perímetro do tubo, houve a necessidade de

incorporar uma espécie de reforço na união de cada anel Figura 25 e posteriormente a eliminação das frestas com poliuretano pastoso.

Figura 25 - Imagens da vedação de perfil “U” antes e depois – união das duas extremidades do perfil.



Fonte: Garcia <sup>33</sup>.

Para conectar o filamento às hastes de contato elétrico foi necessário desenvolver um dispositivo com maior espessura que o filamento e que suportasse em termos de resistência mecânica, os parafusos responsáveis pela fixação do filamento. Porém havia a necessidade deste dispositivo ser bom condutor elétrico e não contaminar a câmara de trabalho. Por esse motivo optou-se na utilização do aço inox. Assim como todos os parafusos, porcas e arruelas, conforme mostrado na Figura 24.

O porta-amostra construído todo em aço inox e com dimensões que abrangesse a maior área possível abaixo do filamento, para receber a deposição do metal mais uniforme. Esse dispositivo deve ter regulagem de altura através de parafuso e porca conforme exemplificado na Figura 24, para controlar a espessura do filme depositado.

A parte do equipamento original (antigo reator de plasma) que foi aplicada a maior parte dos trabalhos foi basicamente a parte superior, com algumas alterações no restante do reator como a parte elétrica. Após serem confeccionadas todas as peças possíveis, algumas necessitaram ser compradas para a montagem da nova



configuração do equipamento (metalizadora). Destacando a parte superior da câmara de trabalho (tampa) ilustrada na Figura 24.

A pressão mínima alcançada com a bomba de palhetas rotativas  $10^{-2}$  Torr está na faixa de pressão de vácuo primário <sup>77; 78</sup>, este tipo de equipamento é necessário para o acionamento da bomba de difusão a óleo, conforme mostraremos a seguir. A bomba de palhetas rotativas Figura 26 tem a função reduzir a pressão do sistema, por volta de  $10^{-2}$  Torr, enquanto ocorre o preparo para o funcionamento da bomba de difusão a óleo. Para o novo sistema foi necessário apenas uma bomba de palhetas rotativas conforme descrição do esquema da Figura 23.

Figura 26 – Fotografia de uma bomba de palhetas rotativas.



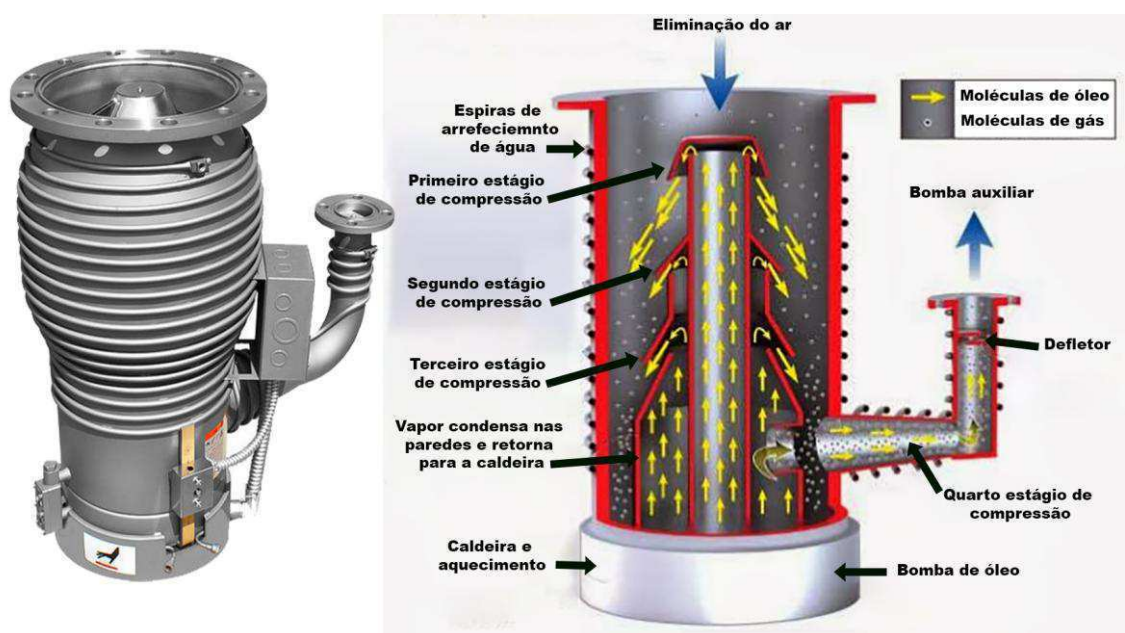
Fonte: Adaptado de Rooks <sup>79</sup>.

A bomba de difusão a óleo Figura 27 trabalha em temperaturas elevadas, onde a vaporização do óleo e sua condensação fazem a pressão baixar rapidamente. Porém este processo requer cuidados adicionais com o óleo para a conservação da sua vida útil. Além do arrefecimento da bomba através de uma serpentina localizada na carcaça. Dependendo da capacidade do equipamento, a pressão a bomba de difusão a óleo permite uma pressão que pode variar de  $10^{-2}$  até  $10^{-9}$  Torr. A bomba rotativa de palhetas dá condições de funcionamento para a bomba de difusão a óleo, sendo indispensável para o funcionamento, pois tem a função de remover o acúmulo

de gás gerado com o aquecimento do óleo. A difusão a óleo permite baixar a pressão consideravelmente em à comparação com bombas de vácuo primário.

A remoção da pressão do sistema pela bomba de vácuo primário é importante, pois o óleo quente não pode entrar em contato com o oxigênio ou partículas de água para que não ocorra a cristalização do óleo. Levando em conta seu alto custo, é essencial a utilização de um sistema de vácuo primário na saída da bomba de difusão a óleo para auxiliar em possíveis vazamentos no interior do sistema.

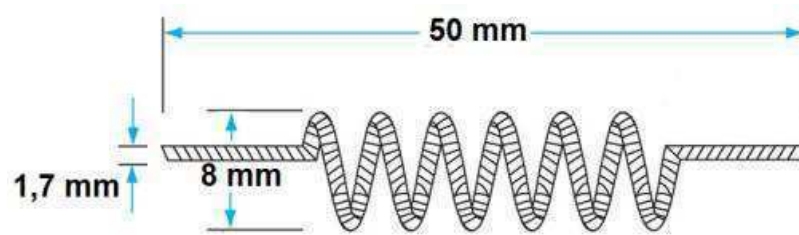
Figura 27 - imagem e esquema de funcionamento de uma bomba de difusão a óleo.



Fonte: adaptado de Lesker<sup>80</sup> e Punj<sup>81</sup>.

Como complemento do sistema elétrico o filamento é responsável por transformar a corrente elétrica em calor. Para suportar elevadas temperaturas o material constituinte do filamento deve ter elevado ponto de fusão e ser condutor elétrico. Por isso, foi utilizado o filamento utilizado é de tungstênio da marca Lesker tem  $\varnothing$  1.7mm, 6 espiras de  $\varnothing$  8 mm e 50 mm de comprimento, conforme identificado na Figura 28.

Figura 28 - Dimensionamento do filamento de tungstênio.



Fonte: adaptado de Lesker<sup>82</sup>.

O Variac é um aparelho que permite variar a tensão elétrica. No equipamento em estudo a tensão que está sendo variada é a de entrada no trafo principal. O trafo é um dispositivo elétrico que tem a função de transformar tensões maiores em tensões menores. Neste Trabalho foi utilizado um transformador com tensão de entrada 127/220 V AC e saída para 50 V AC, tensão máxima de trabalho utilizada para esta metalizadora.

O vácuo é monitorado por um sensor de vácuo, tipo membrana capacitiva (Edwards<sup>®</sup>), enviando o sinal medido para um monitor marca (Edwards<sup>®</sup>), sendo possível o acompanhamento da pressão interna da câmara, conforme Figura 29.

Figura 29 - Monitor de vácuo (Edwards), mostrando a pressão utilizada no processo de metalização por evaporação resistiva.



Fonte: Garcia<sup>33</sup>

#### **5.4.2 Preparação e Funcionamento da Metalizadora**

Para o funcionamento correto dos equipamentos, são necessários tomar alguns cuidados, como a verificação da temperatura (27°C) e circulação da água para fazer o arrefecimento da bomba e não prejudicar a qualidade do óleo e conseqüentemente a eficiência do sistema.

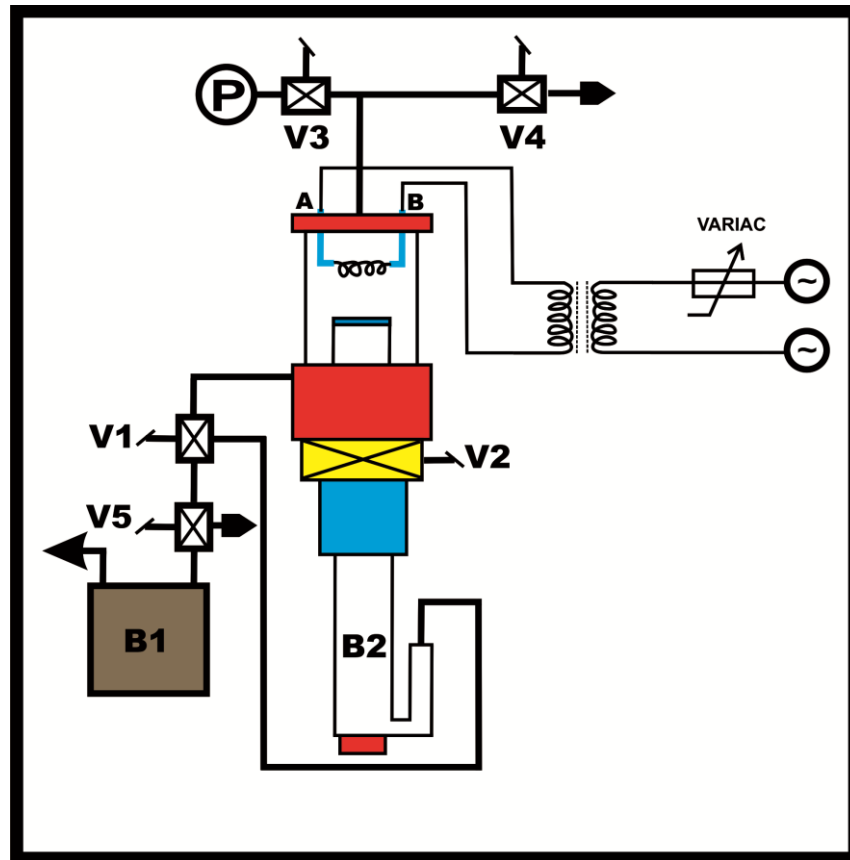
A câmara de trabalho deve estar limpa, isenta de partículas estranhas ao processo, gorduras e outros tipos de substâncias indesejadas para evitar a perda de eficiência das bombas de vácuo e a contaminação do filme metálico a ser depositado.

Os filetes alumínio devem estar em formato de “U”, colocados de “cabaça para baixo” para não cair do filamento no momento que a bomba de rotativa for acionada. Os filetes devem estar distribuídos ao longo do filamento de forma equilibrada para que o filme seja depositado o mais homogêneo possível e evitar eventual excesso e a formação de bolhas unindo duas ou mais espiras. Além disso, os filetes devem ter suas massas pesadas para controle da espessura do filme.

As amostras que receberam a deposição do metal foram posicionadas logo abaixo do filamento, para não ocorrer grandes variações de espessura do filme metálico depositado.

Após serem executados todos os procedimentos de preparo do agente metalizador, de limpeza e de posicionamento das amostras, deve-se iniciar o procedimento de funcionamento do sistema de vácuo. O procedimento de funcionamento da bomba descrito na Figura 30 deve ser seguido para não ocorrer a contaminação do sistema.

Figura 30 - Esquema de funcionamento das bombas e válvulas do sistema de vácuo utilizado na evaporadora térmica resistiva.



Fonte: Garcia <sup>33</sup>.

A seguir está descrito um procedimento detalhado para o funcionamento correto da metalização, possibilitando o melhor rendimento do equipamento em relação à configuração deste equipamento:

1. Com a válvula V2 fechada liga-se o aquecimento da B2 (bomba por difusão a óleo) e comuta-se a V1 para a posição de apoio “backing” para permitir que a B1 auxilie a B2.

2. Em seguida liga-se a B1 para remover parte da pressão do sistema da B2 e os possíveis vazamentos para o interior na bomba.

3. Prepara-se (conforme orientação da seção 5.4.3) o porta amostras e os filetes de alumínio sobre o filamento de tungstênio.

4. Limpa-se a câmara, vedações e base da máquina com papel toalha umedecido com álcool isopropílico.

5. Fecha-se a câmara e conectam-se os cabos de força que saem do trafo nos pólos A e B da tampa da metalizadora.

6. Após todo o sistema de trabalho preparado, fecha-se a câmara, com as vedações posicionadas.

7. Checar se V4 está fechada, a fim de evitar vazamentos na câmara de trabalho.

8. Comuta-se V1 para a posição "roughing", esta ação fará com que a B1 reduza a pressão da câmara de trabalho, até  $10^{-2}$  torr.

9. Após B1 entrar em ação na câmara de trabalho, comutar a V3 para a posição aberta, quando esta ação for executada o sensor de pressão (membrana capacitiva) será acionado e pressão na câmara de trabalho será mostrada no monitor.

10. Quando a pressão da câmara de trabalho estiver em  $10^{-2}$  torr, comutar novamente V1 para a posição "backing". Esta ação fará com que B1 auxilie novamente B2.

11. Rapidamente comute a V2 para a posição aberta. Esta ação fará com que B2 atue na câmara de trabalho.

12. Com poucos minutos é possível notar uma queda brusca da pressão de  $10^{-2}$  torr para de  $10^{-6}$  -  $10^{-7}$  torr.

13 A partir desse ponto a metalizadora encontra-se em condições de realizar a metalização

14. Com o cronometro preparado, para controlar o tempo acionamento da corrente elétrica no filamento, deve-se começar a abrir o potenciômetro do variac lentamente até aproximadamente 10%, até que seja possível notar o filamento incandescente.

15. Após esse procedimento é possível notar que os filetes de alumínio fundem e envolvem o filamento. Em seguida ocorre a metalização.

16. A partir desse momento não será possível ver através do vidro, pois a câmara terá uma aparência espelhada, pois metalização já aconteceu.

17. É necessário manter o filamento incandescente por um determinado período de tempo, pois mesmo após a metalização ainda ficam resíduos de alumínio, podendo prejudicar as próximas metalizações. Esta ação minimiza as probabilidades de possíveis resíduos aderidos ao filamento. Os tempos foram definidos conforme a quantidade de filetes (cargas de Al):

Para 1 filete: 30 segundos

Para 2 filetes 40 segundos

Para 3 filetes 50 segundos.

18. Com o processo completo, pode-se girar totalmente o potenciômetro do Variac e desligar a chave “ON - OFF”.

19. Fecha-se a V3 para manter o medidor de vácuo (membrana) sob baixa pressão.

20. Fecha-se a V2 para a posição fechada, para evitar vazamento de ar para a B2 e possível contaminação do óleo.

21. Agora já é possível fazer a ventilação da câmara e abrir V4 lentamente para não provocar vazamento brusco de ar e derrubar as amostras do porta-amostra.

22. Após esse procedimento é possível abrir a câmara e retirar as amostras.

23. Para realizar nova deposição basta apenas repetir o ciclo a partir do item 5.

24. Para finalizar as deposições é necessário desligar a B2 e manter em a B1 auxiliando a B2 enquanto o óleo esfria até uma temperatura aproximadamente 50°C.

#### **5.4.3 O processo de Metalização**

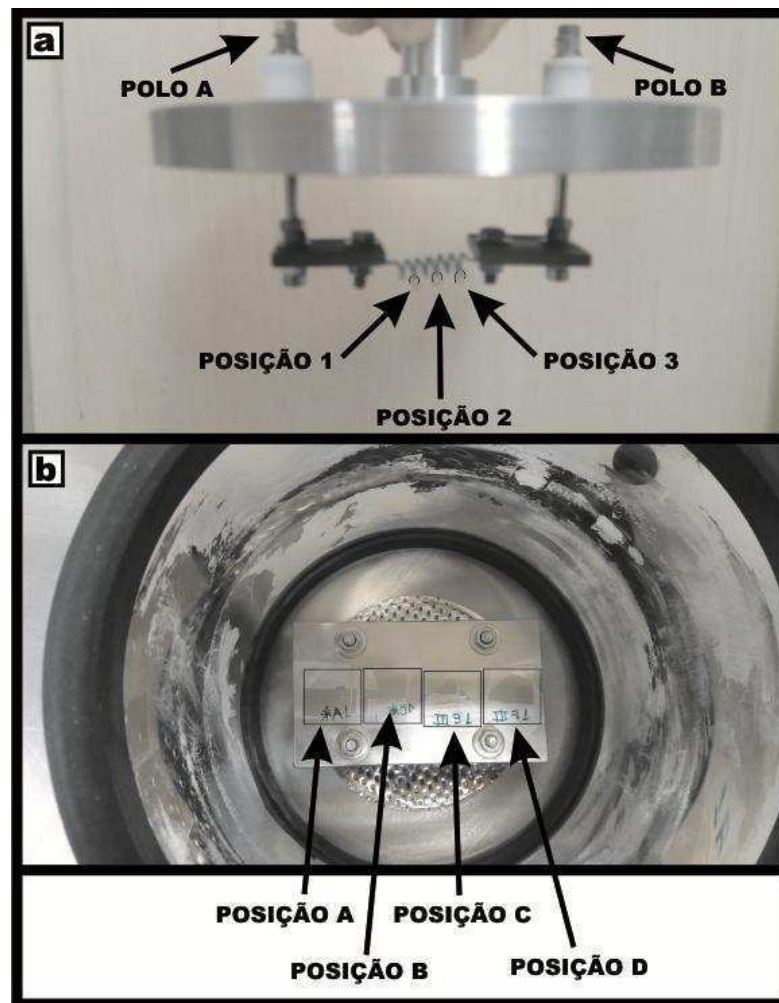
Foram utilizadas como amostras lamínulas de vidro para microscópio (20 x 20 x 0,82 mm), para deposição do filme metálico de alumínio.

As amostras foram lavadas em água com detergente com o auxílio de ultrassom por 480 s. Posteriormente foram colocadas em acetona também com auxílio de ultrassom por 480 s. Por último foram limpas com álcool isopropílico com o auxílio de ultrassom por 480 s. As amostras foram secas com o auxílio de um soprador térmico. As amostras foram pesadas antes e depois da metalização, para verificar a massa obtida com a metalização.

As amostras e as massas do agente metalizador (filetes de alumínio) foram pesadas em balança analítica de precisão (Sartorius - TE 214S) da Unesp – Sorocaba.

Os filetes de alumínio foram cortados de uma chapa de espessura 0,5 mm com o auxílio de uma tesoura em uma dimensão de aproximadamente 12 x 2,5 mm, posteriormente foram moldados em forma de “U” para facilitar a colocação nas espiras do filamento de tungstênio. Figura 31-a ilustra o posicionamento dos filetes de alumínio no filamento. As amostras foram posicionadas no porta amostra, em quatro posições diferentes (A até D) de modo que ficassem no sentido longitudinal do filamento, conforme Figura 31-b.

Figura 31 - Imagem ilustrativa: a) posicionamento dos filetes de alumínio (forma de U) no filamento de tungstênio e b) posicionamento das amostras no porta-amostras e as respectivas posições das amostras sobre o porta amostras.



Fonte: Garcia <sup>33</sup>.

As condições experimentais utilizadas no processo de metalização estão descritas na Tabela 2:

Tabela 2 – Condições experimentais utilizadas para todas as metalizações de alumínio.

Tensão de entrada no variac:	220 V AC*
Tensão de saída do variac e entrada no trafo:	40 V AC*
Tensão de saída do trafo e entrada no resistor:	8 V AC*
Tempo de deposição:	40 seg.*
Agente metalizador:	Al ultrapuro 99, 99% (Alfa Aesar)
Pressão da câmara:	$10^{-6}$ torr*

\* Valores reais medidos neste experimento.

Fonte: Fonte: Garcia <sup>33</sup>.



Foram realizados dois tipos de estudo. Primeiro em relação à massa final menos a inicial, depositada nas lamínulas de vidro, que posteriormente foi estimado uma espessura através do volume de deposição. O outro estudo foi realizado colocando uma fita Capton (2 x 5 mm) colada na amostra. Após a deposição essa fita foi removida, formando assim um degrau no filme, possibilitando a medida de espessura por perfilometria. Foram realizadas 3 medidas em cada amostra, duas nas extremidades da marca e uma no centro. Para as medidas de espessura do filme foi utilizado um perfilômetro Veeco (DEKTAK 150) conforme Figura 32.

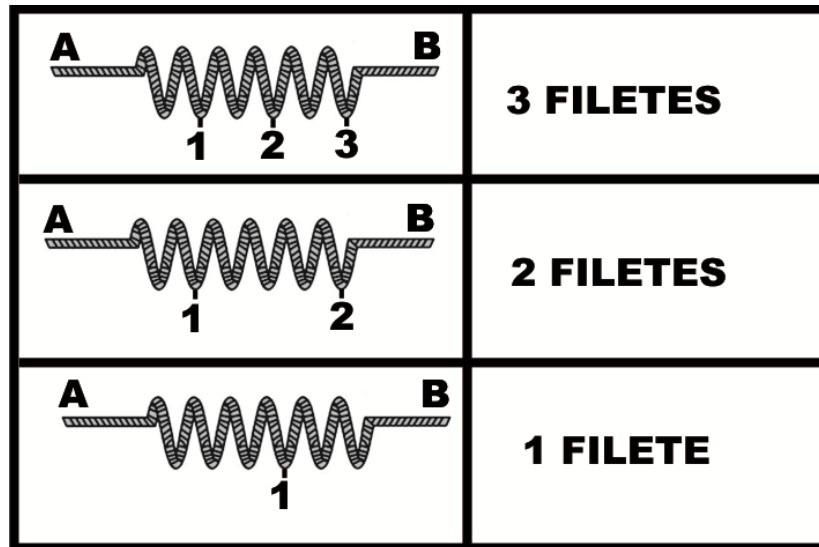
Figura 32 - Imagem ilustrativa do perfilômetro Veeco (DEKTAK 150) da UNESP – Sorocaba.



Fonte: Garcia<sup>33</sup>.

Foram feitas deposições em triplicata, usando 1, 2 ou 3 filetes de alumínio. Neste trabalho foi utilizado um filamento com 6 espiras, porém se houver a necessidade de colocar um filamento diferente é necessário manter uma padronização. A posição dos filetes, neste trabalho, conforme a quantidade por deposição é ilustrada na Figura 33.

Figura 33 - Esquema ilustrativo das posições dos filetes no filamento, conforme a quantidade de alumínio é variada.



Fonte: Garcia <sup>33</sup>.

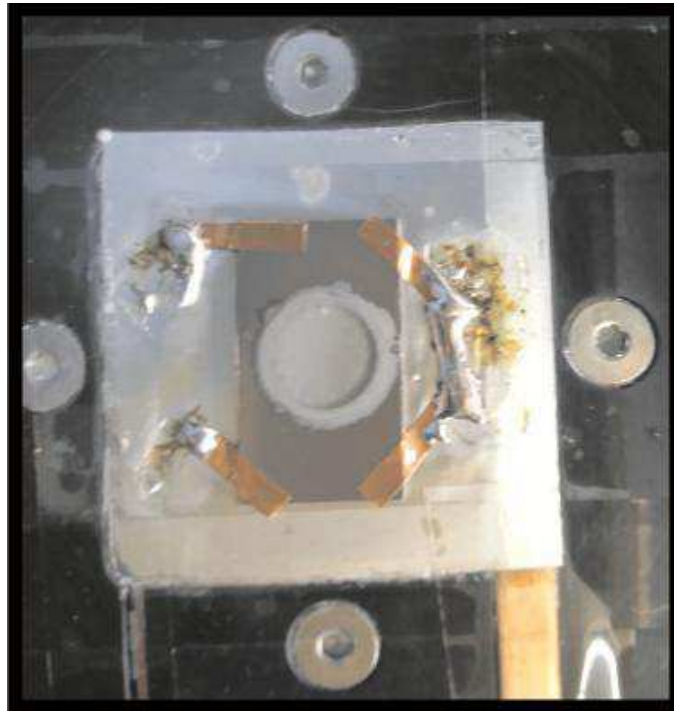
## 5.5 ANODIZAÇÃO DE AMOSTRAS METALIZADAS

A evaporação foi repetida 10 vezes, sendo 3 filetes de alumínio para cada evaporação, para produzir uma camada final suficientemente espessa para se realizar o processo de anodização *Mild Anodization*, posteriormente.

As condições e os equipamentos de anodização foram os mesmos do processo *Mild Anodization* para chapa de alumínio comercial.

A amostra foi colocada no reator de anodização e presa com fita de cobre para gerar contato elétrico entre o filme metálico e a e o contato de cobre, já que o vidro que está na parte inferior é isolante elétrico. Mesmo assim, foi necessário soldar com estanho a fita de cobre para garantir o contato elétrico. A Figura 34 ilustra a fixação da amostra no reator de anodização e as soldas realizadas entre a fita de cobre e o papel alumínio.

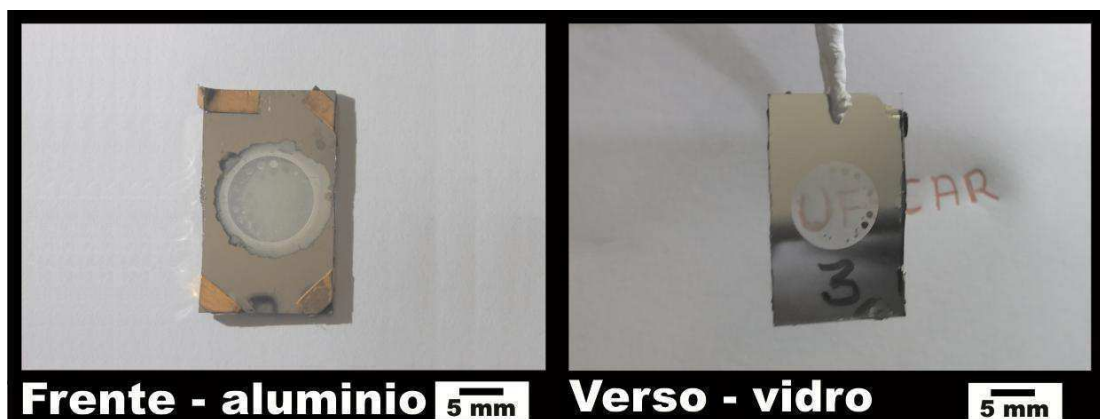
Figura 34 - Imagem ilustrativa da amostra metalizada presa no reator de anodização com fita de cobre e estanho de solda (eletrônica).



Fonte: Garcia <sup>33</sup>.

As amostras metalizadas e anodizadas sobre o vidro também são transparentes. Embora não tenham sido submetidas à remoção da parte de trás da membrana. Porém existe a hipótese a maior parte da área anodizada, tenha de fato ocorrida a reação eletroquímica, ou seja, espera-se que pouquíssimas áreas não tenha sido anodizada. A Figura 35 ilustra a frente e o verso de uma amostra anodizada com substrato de vidro.

Figura 35 - Imagem ilustrativa da amostra anodizada com substrato de vidro. Na parte da frente é possível notar algumas infiltrações após a delimitação da circunferência (anel oring).



Fonte: Garcia <sup>33</sup>.

## 6 RESULTADOS E DISCUSSÕES

Nesta seção são abordados os resultados obtidos com o processo eletroquímico e as morfológicas obtidas. Além dos resultados obtidos no estudo da deposição de filmes metálicos por metalização evaporação térmica resistiva.

### 6.1 ANÁLISE DA COMPOSIÇÃO QUÍMICA DO SUBSTRATO DE ALUMÍNIO COMERCIAL

A composição química foi comprovada através de análise de espectroscopia de emissão óptica, sendo confrontada com a composição química estabelecida por norma <sup>83; 84</sup>. Na Tabela 3, estão contidos os valores em % de massa de cada elemento, confrontados as ligas de referência mais próxima normalizada.

**Tabela 3.** Composição quantitativa dos elementos presentes no substrato de alumínio, obtidos por espectrometria de emissão óptica e as ligas com maior semelhança do material analisado <sup>84</sup>.

	Composição química do material utilizado		Normalizado <sup>83; 84</sup>
	Média % massa	Desvio Padrão % massa	Liga 1100 % massa
Al	98,9	0,141	99
Si	0,13	0,016	Si + Fe: 0,95
Fe	0,51	0,017	
Cu	0,10	0,0007	0,05-0,20
Mn	0,04	0,0005	0,05
Cr	0,01	0,0005	----
Mg	0,04	0,014	----
Zn	0,07	0,02	0,1
Ti	0,03	0,005	0,15

Fonte: Garcia <sup>33</sup>.

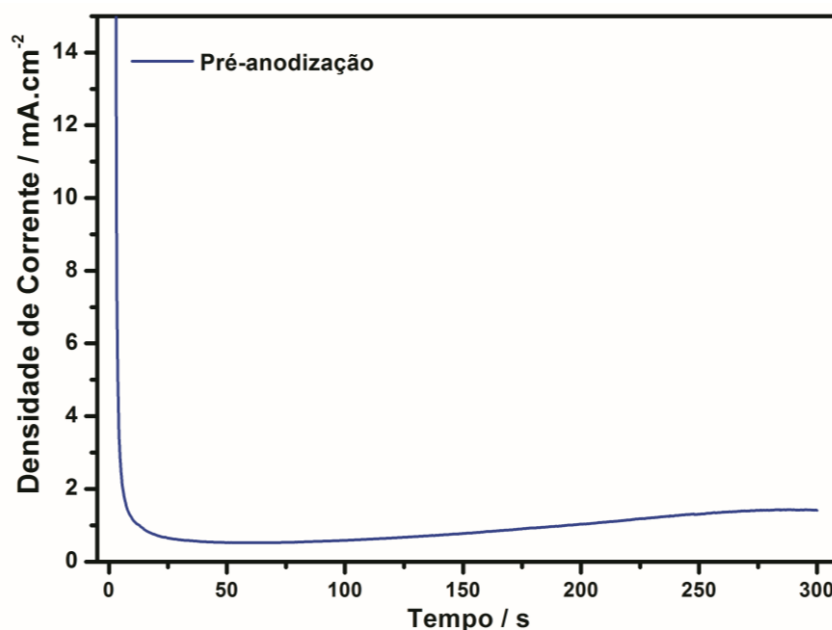
Os elementos presentes em maior quantidade na amostra, que podem causar as interferências na formação do óxido são o ferro (0,51), o silício (0,13) e o cobre (0,1%) de massa.

## 6.2 ANÁLISE ELETROQUÍMICA DAS MEMBRANAS DE AAP EM SUBSTRATO COMERCIAL

Para este trabalho apenas para o processo de HA foi realizada uma etapa inicial adicional (pré-anodização) em condições especiais que antecedem as primeiras etapas de HA. A tensão escolhida foi de 40 V para eletrólito de ácido oxálico, com o objetivo de minimizar os desordenamentos provocados pela aplicação de tensões mais elevadas <sup>61</sup>.

A proposta da etapa de pré-anodização é preparar o substrato introduzindo sítios de nucleação de poros para favorecer a fase inicial (primeira etapa) do processo de HA, que utiliza condições com tensões, densidades de corrente e temperatura maiores. As propriedades morfológicas da etapa de pré-anodização serão discutidas posteriormente na seção de análise morfológica. Dessa forma, para as primeiras etapas do processo de HA é necessário empregar um processo em condições MA por um curto período de tempo (5 – 10 minutos), para produzir uma camada de óxido com espessura menor que 400 nm na superfície do substrato antes da primeira etapa do processo de HA. <sup>31; 45</sup> A Figura 36 ilustra a curva da etapa de pré-anodização, que foi utilizada nos experimentos.

Figura 36 - Curva de anodização da etapa de Pré-anodização em condições de MA (40 V DC), com objetivo de realizar as marcações no substrato de alumínio. Etapa que antecede o processo de HA.



Fonte: Garcia <sup>33</sup>

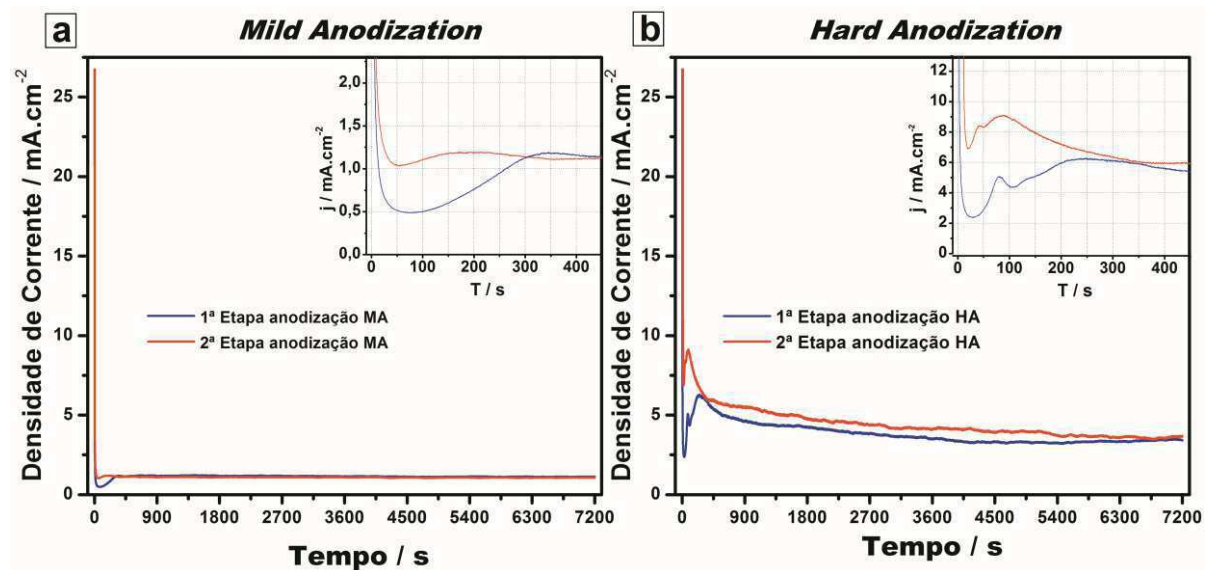
É possível observar na Figura 36 que a densidade de corrente parte do ponto máximo decaindo rapidamente para um ponto mínimo próximo de  $0,5 \text{ mA.cm}^{-2}$  seguido de um pequeno aumento em seu valor até se estabilizar. O decaimento da densidade de corrente inicial indica que uma fina camada de óxido barreira está se formando. Logo após a densidade aumenta e ocorre o início da nucleação dos poros. Contudo pelo pouco tempo de anodização é possível supor que o filme produzido com a pré-anodização seja constituído de uma camada de óxido barreira com espessura reduzida, pois não houve tempo suficiente para que os poros se formassem de maneira contínua.

A etapa de pré-anodização não foi empregada para as segundas etapas de anodização de ambos os processos estudados (MA e HA). Pois se sugere que com a remoção da camada de óxido formado após a primeira etapa, o substrato fica com a superfície marcada pela base dos poros que foram removidos. Assim não há necessidade de uma camada inicial de óxido durante a segunda etapa de anodização. Esta abordagem utilizando ambos os métodos MA e HA será avaliado em relação aos resultados da morfologia dos poros formados nos filmes mostrados adiante. Por outro lado, para as etapas de anodização por MA não foi necessário a etapa de pré-anodização, pois a tensão aplicada ser menor nesse caso.

A realização da primeira etapa de anodização seguida da remoção do óxido formado consiste na formação de marcações côncavas em sua superfície que facilitarão a nucleação dos poros durante o crescimento na segunda etapa, além de permitir a formação de uma camada com a superfície mais regular, eliminando possíveis defeitos e irregularidades como suaves marcas e ondulações remanescentes do eletropolimento.

Os processos subsequentes, ou seja, etapas de anodização logo após a etapa de pré-anodização foram realizadas em um período de tempo maior, onde a camada de AAP possui diâmetros de poros maiores e maior espessura. As camadas porosas têm as características próprias e dependem fortemente da relação com os parâmetros experimentais empregados afetando as propriedades finais do óxido produzido. A Figura 37 (a) e (b) ilustram as curvas de anodização das primeiras e segundas etapas do processo de MA e HA, respectivamente.

Figura 37 - a) Curvas (densidade de corrente x tempo) da primeira e segunda etapa do processo de MA com detalhamento dos vales e picos iniciais da formação da camada de óxido poroso. b) Curvas de anodização da primeira e segunda etapa do processo de HA com detalhamento dos vales e picos gerados início da formação da camada de óxido poroso.



Fonte: Garcia <sup>33</sup>.

Ao compararmos ambos os processos notamos que ocorre uma variação inicial da densidade de corrente com o tempo até 350 segundos. Após esse intervalo os processos se tornam equivalentes em relação aos valores de densidade de corrente.

No processo de MA, conforme mostram as curvas da Figura 37-a, é possível observar que na primeira etapa do processo que a densidade de corrente parte de um ponto máximo e diminui rapidamente para um ponto mínimo. Esse decaimento inicial da densidade na corrente indica a formação de uma camada de óxido de alta resistência elétrica (óxido barreira) juntamente com a nucleação dos poros. A partir do ponto mínimo, a densidade de corrente se eleva novamente, indicando o início da formação dos poros. Ao atingir o ponto máximo da curva, os poros já estão formados e as alterações são mínimas <sup>29</sup>.

Na parte final da curva a variação da densidade de corrente é tão baixa que a anodização atinge o estado estacionário. Por isso, a taxa de dissolução ativa do óxido na interface óxido/eletrólito e a taxa de formação do mesmo na interface metal/óxido se equilibram. A partir desse ponto, os poros crescem paralelamente uns aos outros de forma ordenada <sup>18</sup>.

Em relação à segunda etapa do processo de MA, o princípio é semelhante ao da primeira etapa, com algumas diferenças entre elas. Comparando as curvas da primeira e segunda etapa no regime de MA, é possível observar que a partir do

ponto máximo de densidade de corrente das curvas, os comportamentos são similares, porém na parte inicial, nota-se que a curva da segunda etapa a densidade de corrente possui um decaimento menor que o da primeira etapa, ou seja, enquanto na primeira etapa a nucleação ocorre na densidade de corrente de aproximadamente  $0,5 \text{ mA.cm}^{-2}$  num tempo de aproximadamente 80 segundos (ponto mínimo).

Na segunda etapa a nucleação ocorre na densidade de corrente maior cerca de  $1,0 \text{ mA.cm}^{-2}$  em um tempo menor, cerca de 50 segundos. Essa diferença no decaimento inicial da densidade de corrente nas duas etapas pode ser explicada pela maior espessura da camada barreira formada durante a primeira etapa do processo e que durante a segunda etapa a superfície do metal contendo as marcações côncavas auxiliam no crescimento dos poros, portanto menos corrente é observado nesse intervalo.

A formação dos poros na segunda etapa é favorecida pelo ataque químico de remoção do óxido que é realizado algumas horas antes da anodização da segunda etapa, além disso, é favorecida também pelas marcações prévias do substrato deixadas pela camada da primeira etapa, a qual foi removida anteriormente <sup>40</sup>.

Já para o processo de HA, conforme pode ser observado nas curvas da Figura 37-b nota-se um comportamento inicial muito semelhante ao processo de MA em relação a primeira e segunda etapas, porém, com algumas diferenças. Da mesma forma ao comparar ambas as curvas da primeira e segunda etapas no modo HA, é possível observar que a partir do ponto máximo das curvas os comportamentos são similares, porém, na parte inicial de formação dos poros, o decaimento inicial da densidade de corrente durante a primeira etapa é cerca de 3 vezes menor para a segunda etapa. Além disso, enquanto a nucleação dos poros (ponto mínimo da densidade de corrente) da primeira etapa ocorre próximo de  $2,4 \text{ mA.cm}^{-2}$  em um tempo de aproximadamente 30 segundos, para a segunda etapa a nucleação dos poros, ocorre por volta de  $6,9 \text{ mA.cm}^{-2}$  em um tempo de aproximadamente 20 segundos. A explicação para os decaimentos iniciais de densidade de corrente também é semelhante o processo de MA, porém, pode-se notar que as variações entre primeira e segunda etapas ocorrem em magnitudes diferentes, por causa da diferença da tensão aplicada, sendo o processo de MA de 40 V e HA de 80 V. A elevação da tensão implica no aumento do campo elétrico <sup>31</sup> e tensão aplicada maior



resulta em maiores taxas de formação e dissolução do óxido, ocasionando um aumento da densidade de corrente total que percorre o sistema<sup>29; 45</sup>.

O momento da formação dos poros está relacionado com o aumento da densidade de corrente. Justamente nessa fase podemos notar uma oscilação na curva formando dois picos, na primeira etapa de anodização o primeiro pico ocorre próximo de 80 segundos com densidade de corrente de  $5 \text{ mA.cm}^{-2}$ . Já o segundo pico ocorre próximo de 250 segundos com densidade de corrente de  $6 \text{ mA.cm}^{-2}$ . Para a segunda etapa de anodização o primeiro pico ocorre próximo de 50 segundos e uma densidade de corrente de  $8,4 \text{ mA.cm}^{-2}$ . Já o segundo pico ocorre próximo de 90 segundos e uma densidade de corrente de  $9,0 \text{ mA.cm}^{-2}$ . Essa diferença, assim como no processo de MA, também pode ser atribuída às marcações deixadas pela primeira etapa facilitando a nucleação, com maior velocidade e densidade de corrente. Vanpaemel *et al.*<sup>39</sup> observaram características semelhantes quando investigaram o comportamento em Al puro e em liga de Al 0,22 % em massa de Cu. A curva de anodização da liga encontrada na literatura<sup>39</sup> é similar ao observado na A Figura 37-b - ampliação, porém a composição de Cu no caso do trabalho dos autores é muito diferente da composição da liga utilizada nesse trabalho (Tabela 2). Esses picos foram denominados pelos autores como oscilações e destacam sua ocorrência apenas em anodizações que empregam tensões maiores que 30 V. Ainda para Vanpaemel *et al.*<sup>39</sup> esse comportamento oscilante para sistemas anódicos está relacionado com a interação de um inibidor e um acelerador. Provocando essa oscilação, desacelerando ou favorecendo a formação da camada de óxido, respectivamente. Como essas oscilações não foram observadas para substrato de Al ultrapuro (> 99,999 %) sob as mesmas condições, as mesmas foram atribuídas à presença do Cu ou outros elementos de liga no substrato de Al utilizado nesse trabalho. Abd-Elnaiem *et al.*<sup>15</sup> relataram que o comportamento de uma liga contendo Si, o substrato é oxidado deixando vazios gerados pelo oxigênio próximo de partículas eutéticas. Tanto as partículas eutéticas quanto os vazios gerados provocam a diminuição da velocidade de oxidação. Dessa forma, tanto as partículas eutéticas quanto os vazios provocam diminuição na velocidade de oxidação da matriz de alumínio, o que reforça a teoria sobre a interferência das impurezas na curva de densidade de corrente em função do tempo que se manifesta pela presença das oscilações.

Para o processo de MA logo após a formação dos poros a densidade de corrente observada na curva de anodização exibe um comportamento estável, ou seja, assume o estado estacionário. Para o processo de HA, a fase que imediatamente entraria no estado estacionário logo após a fase de crescimento dos poros não se estabiliza, sendo observado um decaimento lento da densidade de corrente ao longo de todo o processo<sup>59</sup>. Esse decaimento da densidade de corrente está associado com a diminuição do campo elétrico, promovido pelo espessamento da camada barreira localizado no fundo dos poros<sup>45</sup>. Vega *et al.*<sup>45</sup> fizeram um estudo de voltametria de varredura linear, onde estudaram as AAP's produzidas por HA em regime potencioestático em várias condições anódicas, incluindo a utilização de ácido oxálico em várias concentrações, com tensões variando de 120 a 225 V. Nesse trabalho eles conseguem modelar e explicar a variação da densidade de corrente em toda a curva de anodização mostrando a relação do decaimento com o espessamento da camada barreira no processo de HA. A Equação 2 relaciona a queda de densidade de corrente (parte final da curva de HA) com o campo elétrico através da camada barreira:

$$J_A = J_0 e^{\frac{\beta \Delta V_{BL}}{t_{BL}}} \quad 2)$$

Onde  $j_A$  é a densidade de corrente anódica,  $\Delta V_{BL}$  é a queda de tensão através da camada barreira, e  $t_{BL}$  é a espessura da camada barreira. Os parâmetros  $\beta$  e  $J_0$ : dependem da material do substrato e das condições experimentais.

Assim, a alta velocidade de crescimento do óxido poroso no processo de HA, faz com que os poros cresçam rapidamente e por consequência aumenta a distância que os íons têm que percorrer em seu interior para manter a taxa de dissolução ativa do óxido constante, limitando o processo de difusão iônica do eletrólito e de íons  $Al^{3+}$ . Por esse motivo a formação de complexos solúveis entre os íons do eletrólito ( $C_2O_4^{2-}$ ) e os íons oxidados do substrato ( $Al^{3+}$ ) fica prejudicada. Portanto, alumínio iônico acaba se ligando com o  $O^{2-}$  proveniente da eletrólise da água, precipitando na forma de óxido logo após ser ejetado para a solução nas vizinhanças da base do poro, o que aumenta a espessura da camada barreira nesse local. Quando essa espessura aumenta, faz também a resistência à passagem da corrente elétrica

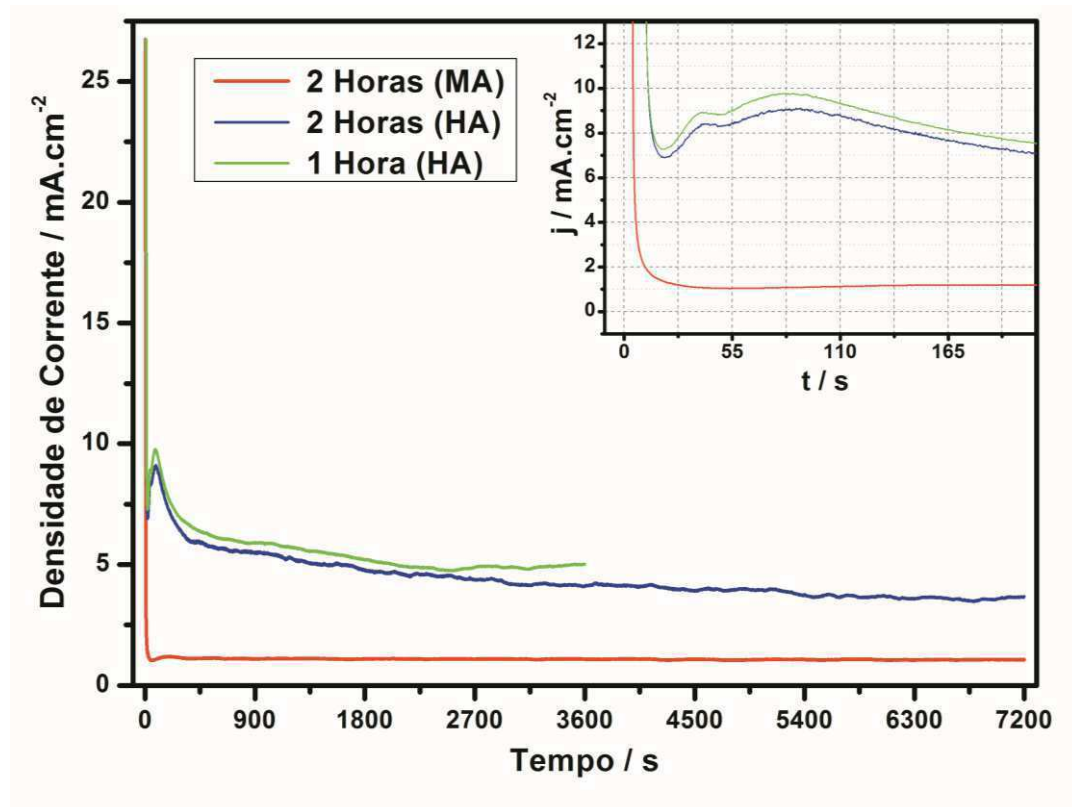
aumentar através do dielétrico, fazendo que a densidade de corrente diminua gradativamente em função do tempo<sup>29; 45</sup>, por conta da diminuição do campo elétrico local.

Por fim, na Figura 37, se observa que o ponto mínimo de densidade de corrente atingido na primeira etapa de ambos os processos é menor que o ponto mínimo de densidade de corrente da segunda etapa, além de ocorrer também num tempo maior. Essa diferença pode ser explicada, onde marcações deixadas pela camada anterior favorecem a nucleação dos poros da camada seguinte. Para as diferenças entre os processos pode-se destacar o maior campo elétrico em tensões mais elevadas, com isso a densidade de corrente também é superior neste caso<sup>44</sup>.

Comparando as partes finais das curvas do processo de MA ilustrado na Figura 37-a, logo após o pico mais elevado de densidade de corrente, pode se observar que os valores de densidade de corrente, embora tenham atingido o estado estacionário, nota-se que os valores da primeira e da segunda etapa são bem próximos e com comportamentos idênticos. Para a parte final da curva no processo HA ilustrado na Figura 37-b, apesar de algumas diferenças de densidade de corrente, as curvas das duas etapas têm comportamentos semelhantes.

As curvas de anodização das segundas etapas de MA por duas horas e HA por uma e duas horas são ilustradas na Figura 38, para comparação. É possível observar a diferença de densidade de corrente (tempo de 2 horas para MA e 2 horas para HA). Além disso, é possível observar o final da curva (tempo de 1 hora para HA) que representa a densidade de corrente responsável por formar os filmes que serão estudados morfologicamente em seguida.

Figura 38 – Curvas de anodização de experimentos de 2 horas no processo MA, 2 horas de processo HA e 1 hora de processo HA.



Fonte: Garcia <sup>33</sup>.

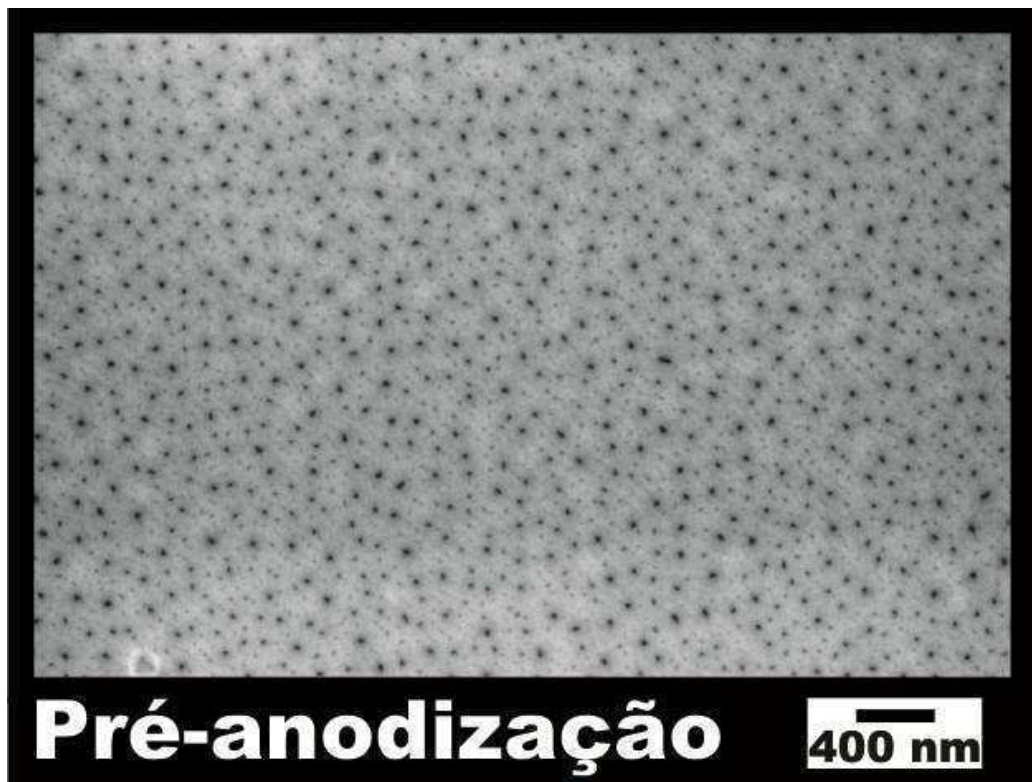
### 6.3 ANÁLISE MORFOLÓGICA DAS MEMBRANAS DE AAP EM SUBSTRATO COMERCIAL

Para anodização em substratos de alumínio de baixa pureza, as características morfológicas das camadas de AAP são bastante diferentes se comparadas às características das camadas obtidas em substratos de alumínio ultrapuro. Para o substrato ultrapuro o grau de ordenamento da camada de AAP é maior, além dos poros crescerem verticalmente e cilíndricos <sup>39</sup>. Tanto a nucleação, quanto o crescimento dos poros são beneficiados pelo alto grau de pureza do substrato <sup>67</sup>. Enquanto que as características morfológicas da camada de AAP são diretamente influenciadas pelas impurezas contidas no substrato. A impureza do substrato pode, dependendo das condições experimentais, produzir uma camada de óxido estruturada em 3 dimensões. Os poros crescem tanto verticalmente, horizontalmente e ainda no sentido transversal, formando uma estrutura com poros interligados entre si <sup>39</sup>. Dentre as principais interferências presentes nos processos de obtenção da

AAP, pode-se destacar a influência do campo elétrico <sup>15</sup>, causada pelas impurezas contidas em substratos de baixa pureza, além da dissolução química/ anódica <sup>67</sup> que são aceleradas com a presença das impurezas.

Conforme comentado na seção de análise eletroquímica, o comportamento registrado na curva de anodização sugere que a camada de óxido produzida na pré-anodização é muito fina, pois não houve tempo de anodização suficiente para o crescimento considerável dos poros (apenas 5 minutos de anodização em 40 V). Além disso, uma camada com muitos poros pequenos pode ser observada na Figura 39, que ilustra a micrografia da região superior da amostra logo depois da etapa de pré-anodização.

Figura 39 - Micrografia eletrônica de varredura da etapa de pré-anodização, aplicando uma tensão de 40 V DC por 5 min.



Fonte: Garcia <sup>33</sup>.

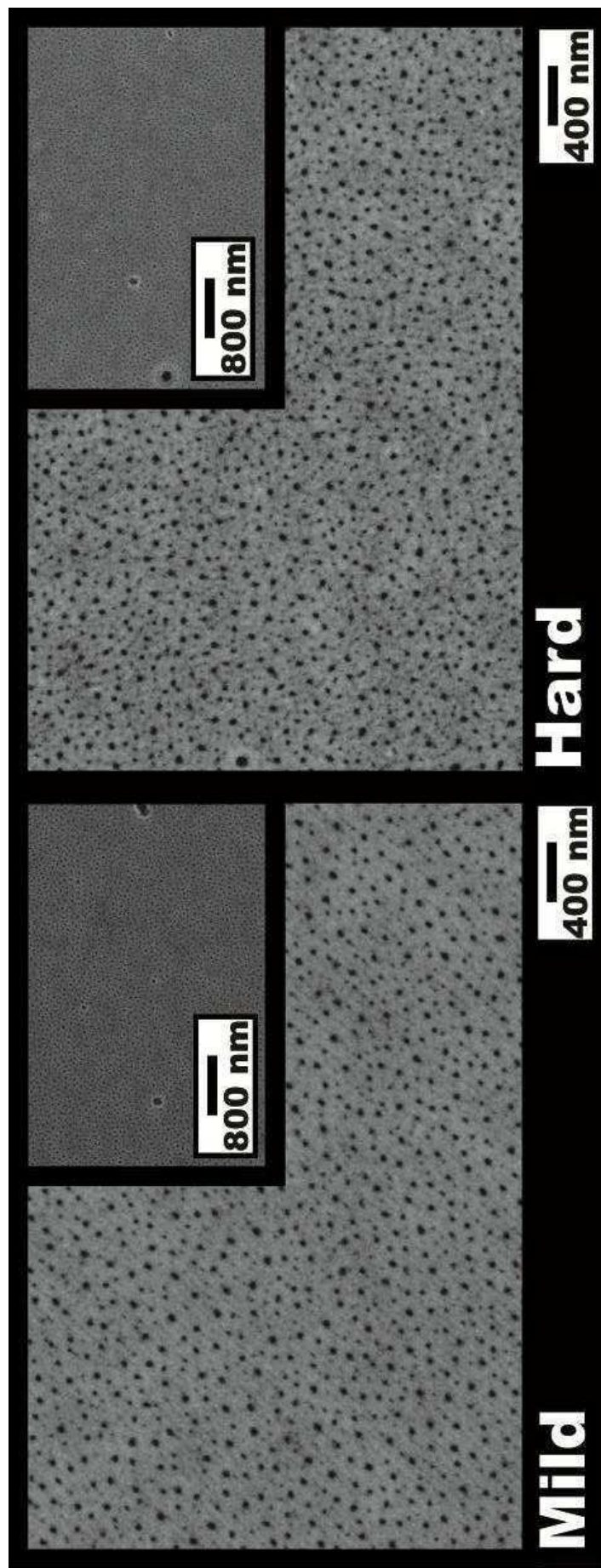
Na Figura 39 é possível observar algumas marcas estriadas que podem ser vestígios das orientações do eletropolimento no substrato de alumínio, o que reforça a hipótese da camada de óxido ser bem fina, se comparadas com as demais etapas de anodização.

A Figura 40 ilustra os poros da primeira etapa de MA e HA crescidos de forma muito semelhante ao da etapa de pré-anodização da Figura 39. Estes poros não foram orientados por marcações prévias como litografia, apenas a primeira etapa de HA foi orientada pelas marcações deixadas pela pré-anodização. Muitos desses poros são ramificações que dão origem a um único poro, assunto que será abordado na sequência do trabalho. É possível notar ainda na Figura 40 que as primeiras etapas tanto de MA quanto de HA são bastante parecidas. O óxido que vemos na micrografia da primeira etapa do processo de HA, foi influenciado justamente pelos poros da pré-anodização e o fundo dos poros possui morfologia diferente, conforme veremos em micrografias mais adiante.

As primeiras etapas do processo de anodização de MA são obtidas por um longo período de anodização (2 horas) e por isso resultam camadas com espessura considerável, porém, bem menor se comparado ao processo de HA. Na anodização pelo processo de MA, ainda que submetido a um tempo de anodização de 2 horas, é possível observar vestígios de possível rugosidade do substrato semelhantes aos observados para etapa de pré-anodização. Isso dá indícios de que a camada não é muito espessa, comportamento típico do processo de MA, todavia é importante esse tempo de anodização de 2 horas para a primeira etapa, pois a marcação deixada no substrato é mais ordenada.

Para as primeiras etapas do processo de anodização de HA, também é utilizado um longo período (2 horas), onde há registros na literatura <sup>31</sup> que ao aumentar a tensão sem variar outros parâmetros a espessura aumenta, por causa da velocidade de formação do óxido que é maior em HA. Lee *et al.* <sup>31</sup> investigaram e compararam a formação do óxido tanto em MA quanto em HA e obtiveram espessura da AAP de 3,8  $\mu\text{m}$  e 110  $\mu\text{m}$  para MA e HA, respectivamente. Portanto ao analisarmos a Figura 37, considerando a densidade de corrente pelo tempo sugere-se que a AAP produzida por HA é consideravelmente mais espessa que a produzida em regime MA. As micrografias da Figura 40 ilustram a morfologia de topo das camadas de alumina obtidas na primeira etapa de MA e HA. Mais adiante serão abordadas micrografias de seção transversal que revelam a morfologia e espessura das membranas após segunda etapa, com o tempo de processamento 2 horas, para MA e tempos de 1 e 2 horas para HA.

Figura 40 – Micrografia obtida por microscopia eletrônica de varredura das primeiras etapas de anodização.



Fonte: Garcia <sup>33</sup>.

Vale ressaltar que após a etapa de pré-anodização, a primeira etapa de HA continua apresentando uma morfologia superficial com poros formados por óxidos antigos, com poros pequenos e de elevado desordenamento, provenientes do início da nucleação e da pré-anodização. A primeira etapa de HA foi produzida pela nucleação dos poros aleatória, sem auxílio de técnicas sofisticadas como a litografia. Dessa forma, a etapa de pré-anodização influenciou na formação da camada de óxido da segunda etapa, criando uma camada protetora, a fim de minimizar os efeitos indesejados da alta densidade de corrente. A grande quantidade de poros em HA aparenta ser próxima ou até maior que MA, justamente pela presença da parte do óxido formada inicialmente.

As irregularidades observadas na Figura 40 são típicas das primeiras etapas de anodização, pois os poros são formados onde ocorrem os sítios de nucleação, estes por sua vez, ocorrem preferencialmente em irregularidades como arranhões remanescentes do eletropolimento, além de locais ainda mais específicos como os contornos de grãos<sup>44; 46</sup>.

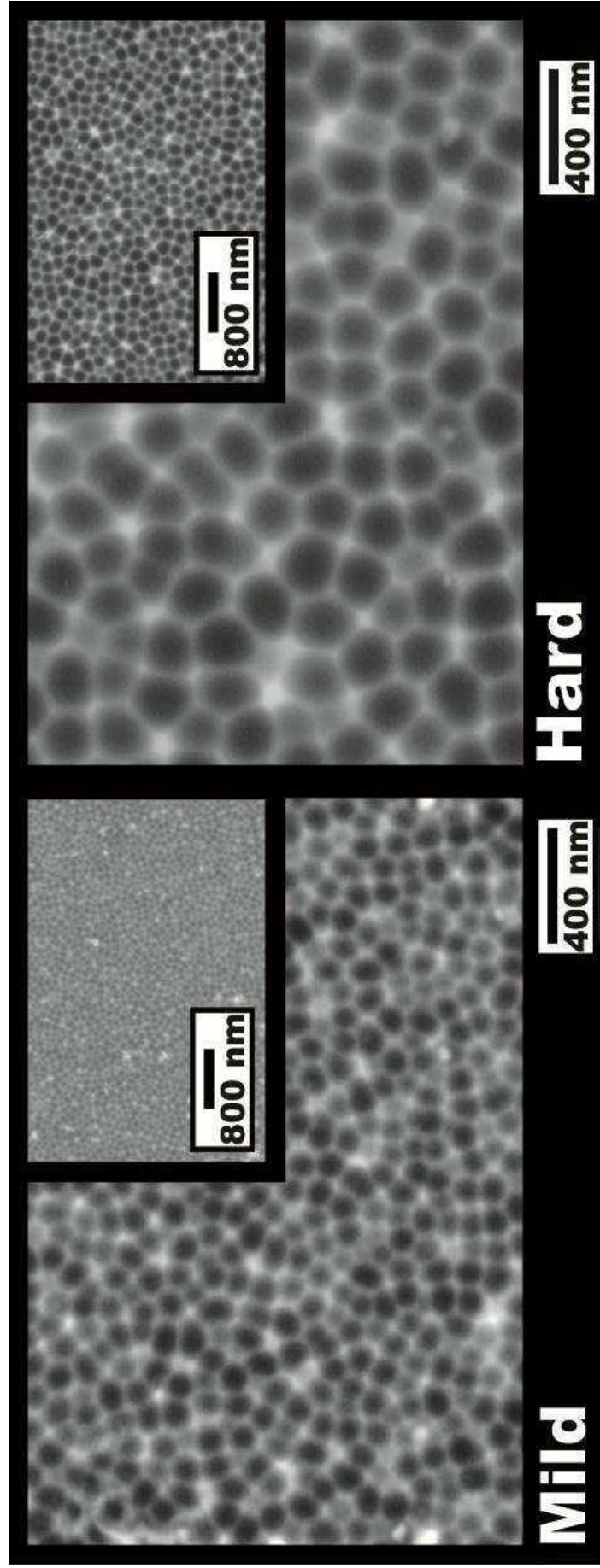
Após o crescimento da camada de óxido da primeira etapa de anodização de ambos os processos, realiza-se a remoção química dessa camada irregular obtida na primeira etapa. Contudo como a base dos poros apresenta-se mais ordenada, uma estrutura de poros hemisféricos com bases côncavas<sup>29</sup> permitiu o crescimento da nova estrutura porosa com melhor ordenamento. As marcas deixadas no substrato de alumínio dos poros removidos podem ser vistas na Figura 41.

A remoção do óxido da primeira etapa revelou na Figura 41 as marcas das bases dos poros, com melhor ordenamento na base. Essa morfologia é diferente da topologia mostrada na micrografia da Figura 40, que se trata são estruturas formadas no início da anodização. A estrutura com maior ordenamento é aquela que foi produzida por último, ou seja, a parte do óxido mais recente ou a parte inferior dos poros.

A micrografia da Figura 41 comprova que o grande período (2 horas) de anodização permite marcações mais consolidadas e ordenadas no substrato, no qual facilitará o melhor ordenamento na formação dos poros da segunda etapa.



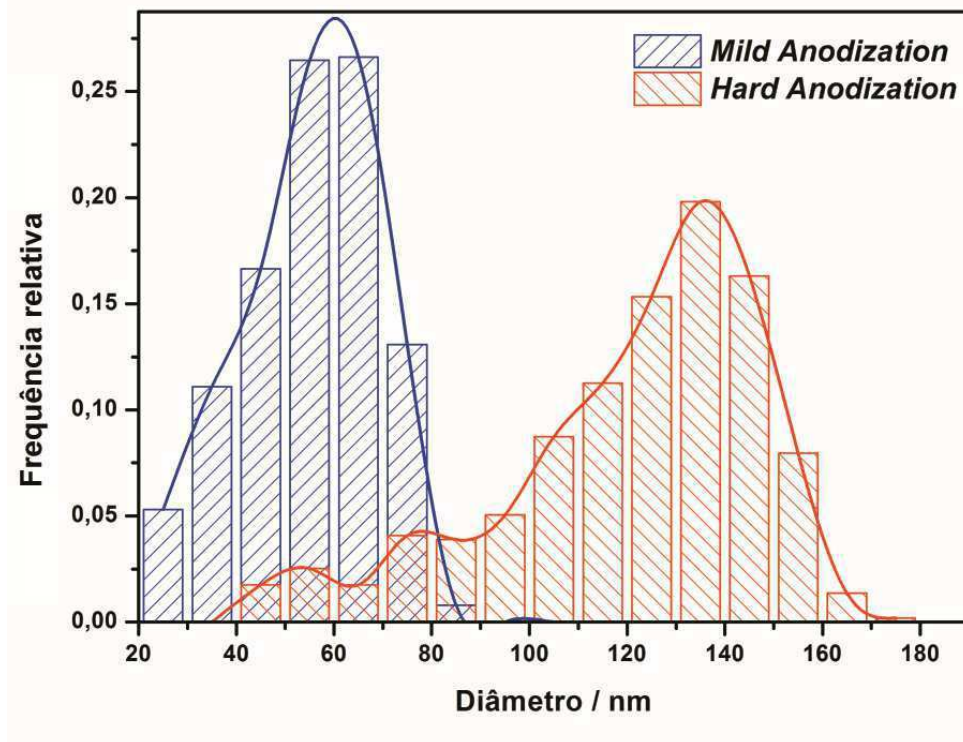
Figura 41 – Micrografia obtida por microscopia eletrônica de varredura das marcas hemisféricas da base do substrato de alumínio após a remoção do óxido poroso da primeira etapa.



Fonte: Garcia<sup>33</sup>

Os diâmetros das marcas foram calculados a partir de tratamento de imagem utilizando o software *Image J*, gerando através dos dados a distribuição de diâmetros pela frequência relativa apresentada na Figura 42.

Figura 42 - Distribuição dos diâmetros das marcas hemisféricas da base dos poros no substrato de Alumínio

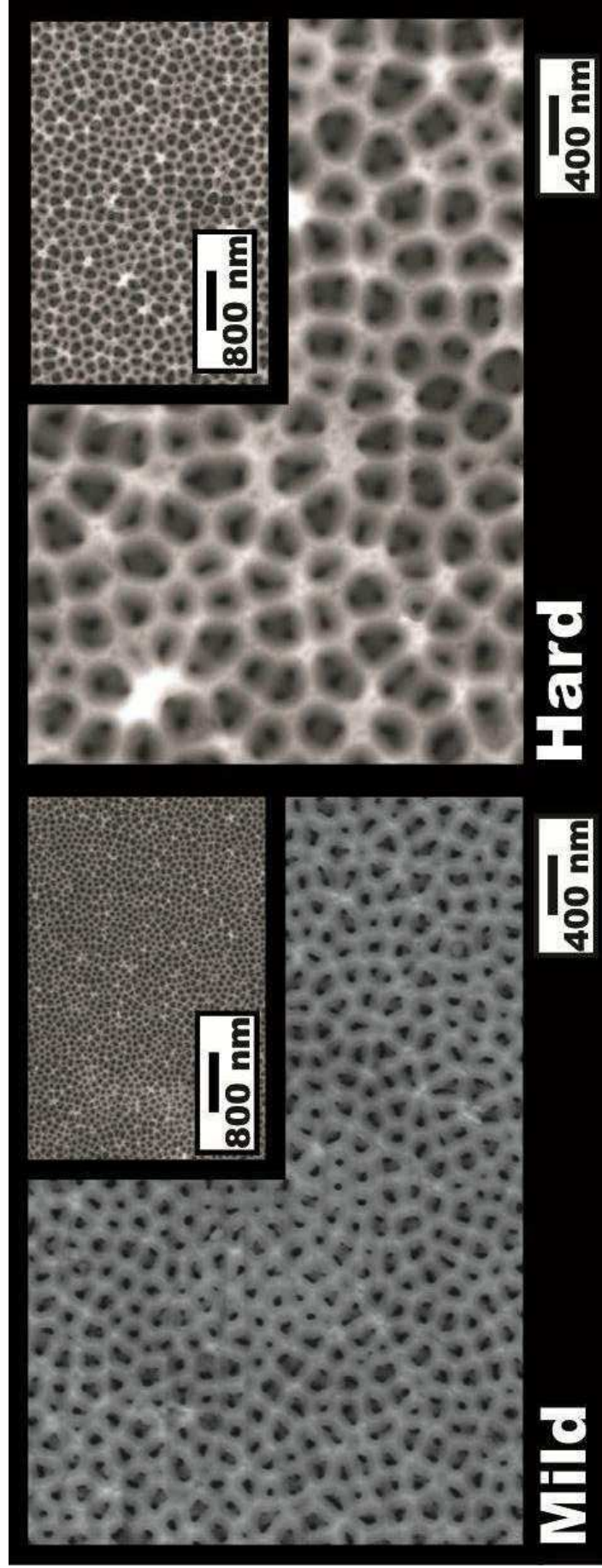


Fonte: Garcia<sup>33</sup>

A Figura 42 mostra a distribuição dos diâmetros das marcas obtidas com a remoção das bases dos poros em que se pode observar maior uniformidade para o resultado obtido com o processo de MA, onde média para o diâmetro foi por volta de  $60 \pm 20$  nm. Já para o processo de HA a média ficou entre 120 e 160 nm. Para o processo de MA existe maior uniformidade que HA, pois a distribuição ficou mais próxima de uma curva normal (gaussiana), com menores desvios padrões.

As segundas etapas são obtidas a partir do substrato marcado com as concavidades obtidas pela remoção química da camada de óxido. A partir desse princípio os poros se formam, originando uma camada de óxido mais ordenada, conforme pode ser observado na Figura 43.

Figura 43 – Micrografias obtidas por microscopia eletrônica de varredura após a segunda etapa de anodização, dos processos de *Mild* e *Hard Anodization*.

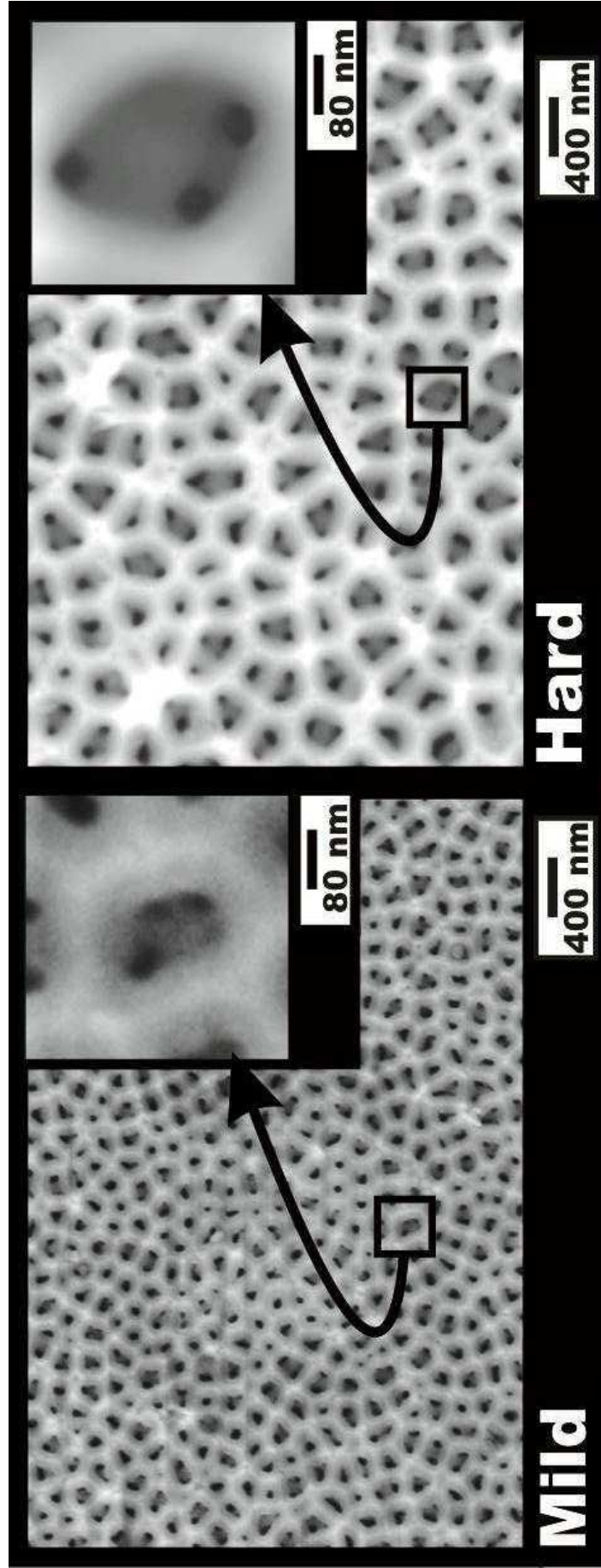


Fonte: Garcia <sup>33</sup>.

É possível relacionar o tamanho da estrutura da base (primeira etapa) mostrada na Figura 41 com as estruturas obtidas pela segunda etapa mostrada na Figura 43. A Figura 44 também mostra a estrutura obtida na segunda etapa, porém notam-se claramente duas redes de estruturas porosas sobrepostas, ou seja, estrutura formada com duas camadas, uma mais externa e outra mais interna. Os poros menores, que são mais comuns ficam localizados em uma camada mais interna, próxima ao substrato, enquanto que poros maiores que abrangem uma área maior na parte superficial se concentram na camada mais externa. Para facilitar a discussão, neste trabalho adotou-se a nomenclatura para a estrutura de poros menores de “camada interna”, enquanto que para os poros maiores adotou-se “camada externa”. A sobreposição das camadas pode estar relacionada com a temperatura de anodização do substrato. Oliveira *et al.*<sup>68</sup> observaram que em temperaturas mais baixas, por exemplo, a 5°C não ocorre a formação da sobreposição de rede/camadas estruturais. No entanto, em temperaturas maiores (20°C) as sobreposições de camadas de poros com tamanhos diversos se tornam mais evidente. Ainda segundo Oliveira *et al.*<sup>68</sup>, esse efeito está relacionado com a viscosidade do meio que é fortemente influenciado pela temperatura do eletrólito alterando as propriedades de transporte iônico e, conseqüentemente, as cinéticas de formação e dissolução do óxido de alumínio. A morfologia final observada também está relacionada com a presença de impurezas da liga presentes no substrato utilizado de Al.

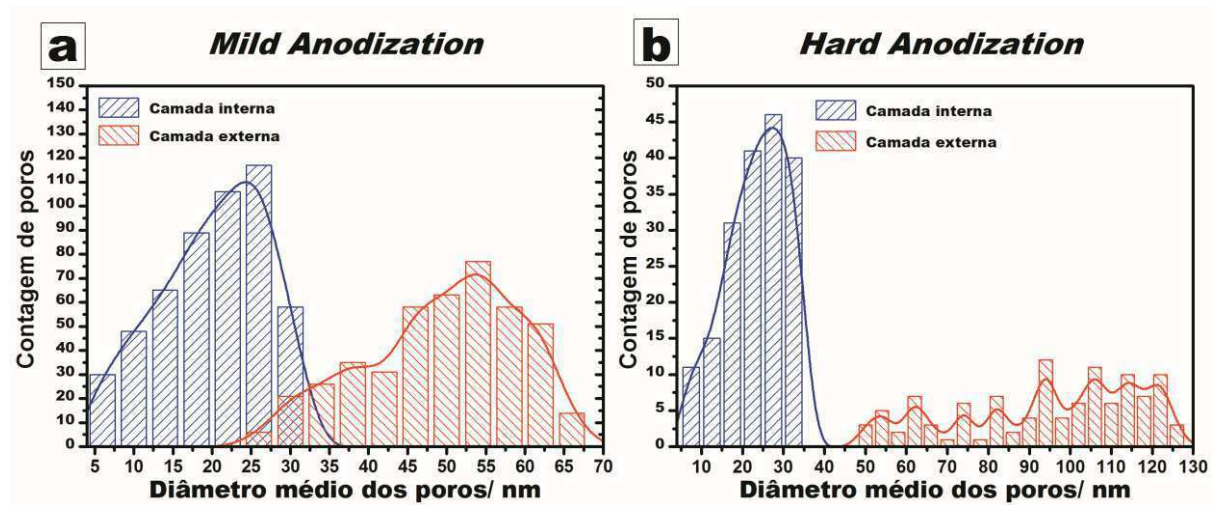
Com o auxílio do software de tratamento de imagens *Image J*, foi possível determinar a distribuição de tamanho médio de poros de ambas às camadas apresentada na Figura 44. A Figura 45 mostra que os poros tiveram diâmetros semelhantes nos processos de MA e HA, porém no processo de MA foi obtida maior quantidade de poros. É possível observar que os poros da camada externa de HA tiveram diâmetros maiores que MA. Além disso, podemos notar que existe maior uniformidade em MA do que em HA, pois em MA a distribuição fica mais aproximada de uma gaussiana que em HA. De fato, ao compararmos com a micrografia de MEV, podemos observar maior uniformidade em MA e maior desorganização em HA, devido à maior tensão aplicada.

Figura 44 – Micrografias obtidas por microscopia eletrônica de varredura das segundas etapas anodização com tempo de tratamento de duas horas. No detalhe a sobreposição de redes, onde é possível observar que o poro maior possui aproximadamente 3 poros menores no seu interior.



Fonte: Garcia <sup>33</sup>.

Figura 45 - Distribuição dos diâmetros de poros da camada interna e externa a) para *Mild Anodization* e b) para *Hard Anodization*.



Fonte: Garcia <sup>33</sup>.

As medidas da distância entre poros não foram realizadas para as segundas etapas de anodização devido ao grande desordenamento provocado pela presença da camada externa. Os poros desta camada atuam como regiões de domínio, ou seja, em um poro da camada externa existem mais de dois poros da camada interna, conforme visto na Figura 44. Relatos encontrados na literatura atribuem esse fenômeno às ramificações transversais, fazendo poros horizontais interceptarem e interligarem os poros verticais <sup>39; 67</sup>. Os cálculos ficaram dispersos, pois ao medir a distância entre poros de domínios diferentes uma grande inconsistência nos resultados foi observada, não sendo possível determinar um valor médio desse parâmetro com um desvio padrão consistente.

A circularidade dos poros foi determinada através de tratamento de imagem com o auxílio do software ImageJ<sup>®</sup>. Para estimar a circularidade <sup>85</sup> foi utilizada a Equação 3 abaixo, sendo a circularidade  $C = 0$  para os poros alongados e  $C = 1$  para os poros com circularidade perfeita.

$$c = 4\pi \frac{\text{Área poro}}{(\text{Perímetro poro})^2} \quad (3)$$

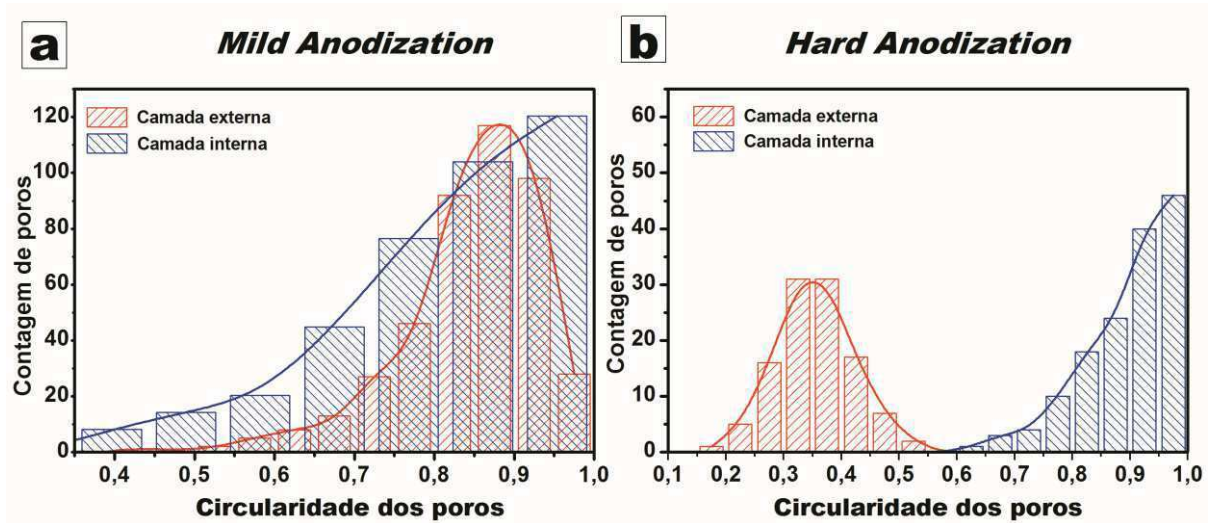
A circularidade foi necessária para mostrar que os poros obtidos a partir de Al de baixa pureza, possuem baixo ordenamento, os poros da camada interna

possuem baixa circularidade o que não acontece com poros obtidos a partir de Al ultrapuros. Um material será ordenado quando a estrutura de poros, camada interna se aproximar de um círculo e a estrutura da camada externa se aproximar de um hexágono. Portanto, quanto mais circular for à estrutura da camada interna e menos circular for à camada externa, mais o material será ordenado. As estruturas da camada externa também demonstram grande desordenamento, pois, não apresentam o formato hexagonal que é característico de estruturas obtidas por Al ultrapuro. Por isso foi analisado a circularidade dos poros tanto da camada externa quanto da camada interna.

Na Figura 46 é possível notar que a circularidade é maior no caso dos poros da camada interna, pois em uma estrutura altamente ordenada, geralmente obtida com substrato de Al ultrapuro. Em substratos de Al ultrapuro, os poros devem ter formato cilíndrico e sem ramificações, já as estruturas das camadas externas devem ter formato hexagonal<sup>39; 67</sup>.

Para as estruturas obtidas a partir de substrato de Al de baixa pureza, existe a sobreposição de duas redes estruturais, onde poros maiores contêm poros menores em seu interior<sup>68</sup>. Em MA a baixa circularidade para os poros da camada externa é aceitável, pois quando é obtida a partir de Al ultrapuro essa estrutura é hexagonal. Para MA nota-se maior quantidade de poros da camada interna com a maior circularidade. Para HA a estrutura dos poros da camada externa também não tem muita relação com a circularidade. Se compararmos as circularidades das camadas internas entre MA e HA, notamos que em HA a distribuição teve menor dispersão, ou seja, os poros são mais regulares.

Figura 46 - Distribuição da circularidade dos poros da camada externa e camada interna - a) para *Mild Anodization* e b) para *Hard Anodization*.



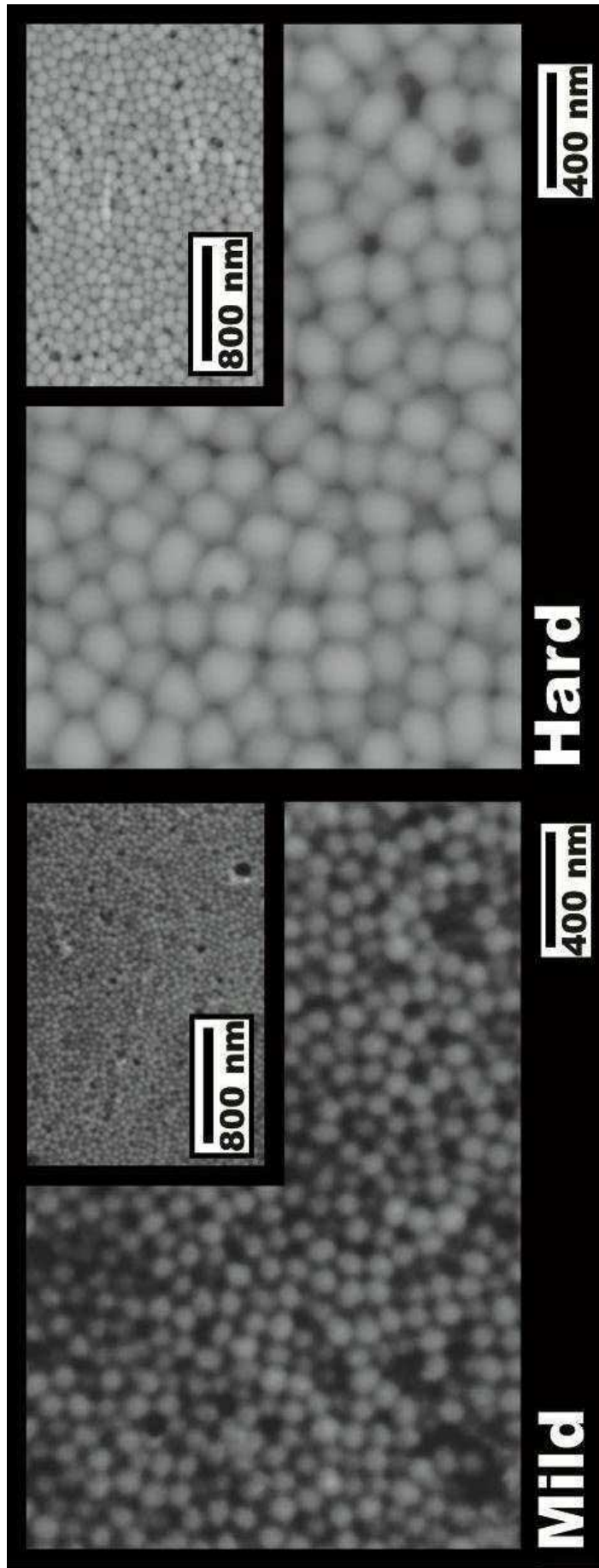
Fonte: Garcia <sup>33</sup>.

Após a segunda etapa de anodização foi realizada a remoção do substrato de alumínio através de ataque químico utilizando solução contendo HCl 20% em volume e  $\text{CuCl}_2$   $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ , conforme descrito na seção de materiais e métodos. A partir dessa remoção foi obtida a estrutura ilustrada na Figura 47, em que podemos observar a parte inferior da camada de óxido, com as concavidades do fundo dos poros.

O padrão geométrico na Figura 47 (fundo dos poros) é semelhante ao apresentado na Figura 41 (marcações do substrato). Contudo não são relacionadas à mesma etapa do processo, mas foram obtidas em condições semelhantes, onde se pode notar que se manteve a estrutura côncava da base dos poros e o substrato de alumínio removido.



Figura 47 – Micrografia obtida por microscopia eletrônica de varredura da parte inferior dos poros (base côncava) após remoção do substrato de alumínio.

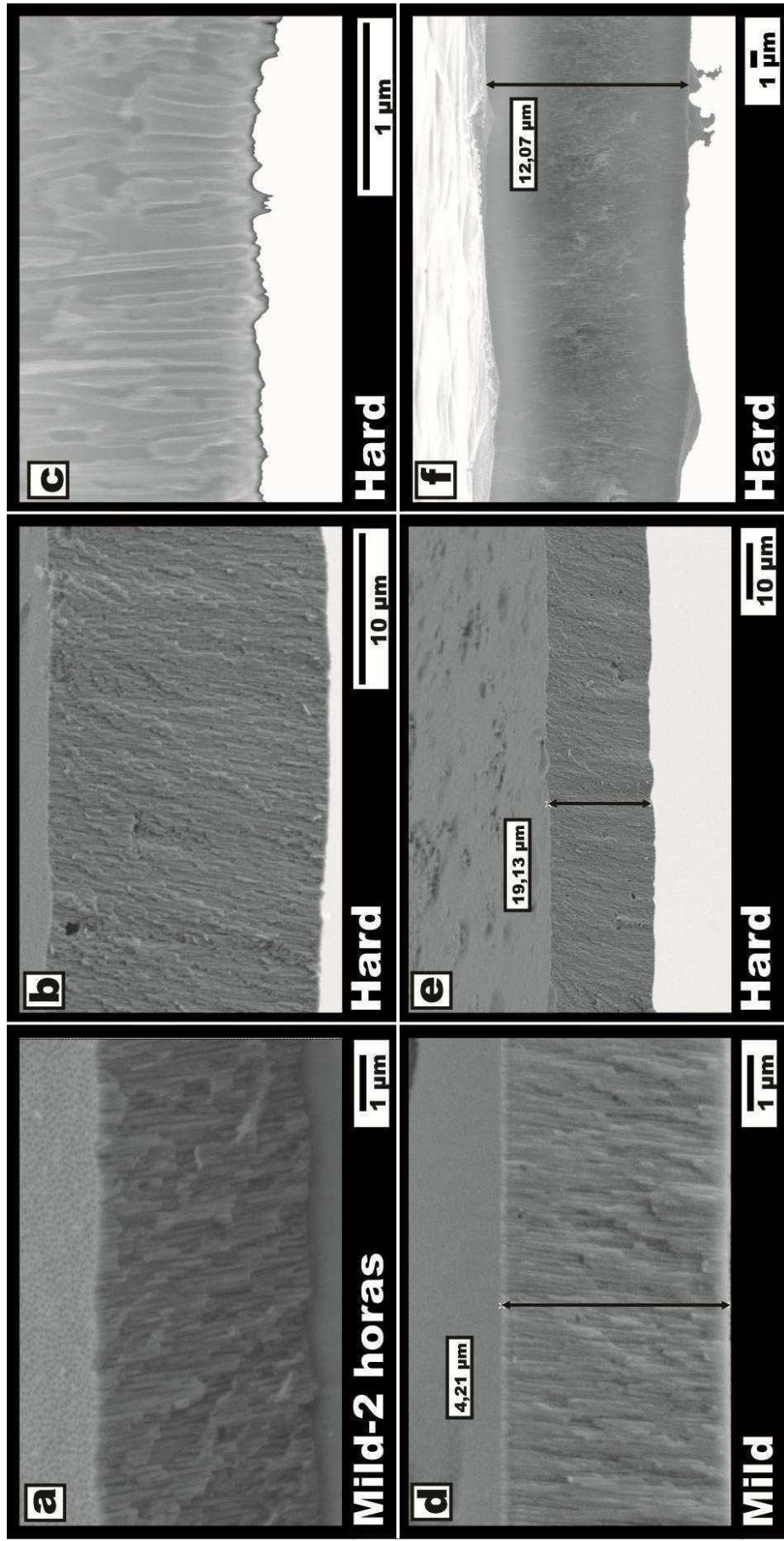


Fonte: Garcia <sup>33</sup>.

A etapa de pós-tratamento responsável por vazar os poros não foi realizada com êxito, mesmo executando as etapas descritas na literatura. Isso provavelmente pode ter ocorrido por causa de uma fina camada de ar que possa ter interferido no contato entre o óxido e a solução. Outra hipótese é que os elementos de liga ou impurezas contidos no substrato influenciaram negativamente na reação química para a remoção do fundo dos poros. Outro fator que deve ser levado em conta é a ramificação dos poros, como podemos observar na Figura 48, possuem descontinuidades que impossibilita o vazamento dos poros sem o comprometimento estrutural da membrana.

As micrografias de seção transversal permitiram também a determinação das espessuras das membranas. É possível observar poros bem estruturados tanto em MA quanto em HA. Foram obtidas as espessuras de 4,21  $\mu\text{m}$  com densidade de corrente de aproximadamente 1,3  $\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$  com duas horas de anodização em MA e 19,13  $\mu\text{m}$  com densidade de corrente de aproximadamente 6  $\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$  com duas horas de anodização em HA. Ainda para HA, foi obtida a espessura de 12,07  $\mu\text{m}$  também com densidade de corrente de aproximadamente 6  $\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ , porém com apenas uma hora de anodização em HA.

Figura 48 – Micrografias da seção transversal obtidas por microscopia eletrônica de varredura, destacando as diferentes espessuras de MA e HA.



Fonte: Garcia <sup>33</sup>.

As condições experimentais utilizadas por Lee *et al.*<sup>31</sup> para fabricação da AAP's eram: substrato de Al com pureza: 99.999%, potencial aplicado em HA foi 140 V. Enquanto que neste trabalho, nos experimentos foi utilizado a Al com 99% de pureza e potencial de 80 V. Apesar das diferenças, é possível associar as espessuras obtidas nos processos de MA e HA. Além disso, ao comparar as curvas da Figura 38 é possível relacionar com as espessuras ilustradas na Figura 48 determinadas pelo tempo (2 horas em processo de MA - 2 horas e 1 hora de processo HA) e os valores de densidade de corrente, em que determinaram as espessuras: 4,21  $\mu\text{m}$ ; 19,31  $\mu\text{m}$  e 12,07  $\mu\text{m}$ , respectivamente.

#### 6.4 ANÁLISE DE DESEMPENHO E CALIBRAÇÃO DA EVAPORADORA

Com a evaporadora térmica montada, conforme Figura 49, foram realizados alguns testes de funcionamento e calibração. Isso só foi possível após o reator atingir a pressão de  $10^{-6}$  Torr necessária, demonstrando uma boa estanqueidade do sistema. O tempo de aquecimento do filamento por corrente elétrica foi de aproximadamente 15 segundos. Notou-se o funcionamento da evaporadora foi adequado do ponto de vista visual, quanto à aparência, brilho e homogeneidade dos filmes formados sobre substratos de vidro.

Figura 49 – Descrição da montagem final da metalizadora por evaporação térmica resistiva e a disposição real dos componentes mecânicos e elétricos.



Fonte: Garcia <sup>33</sup>.

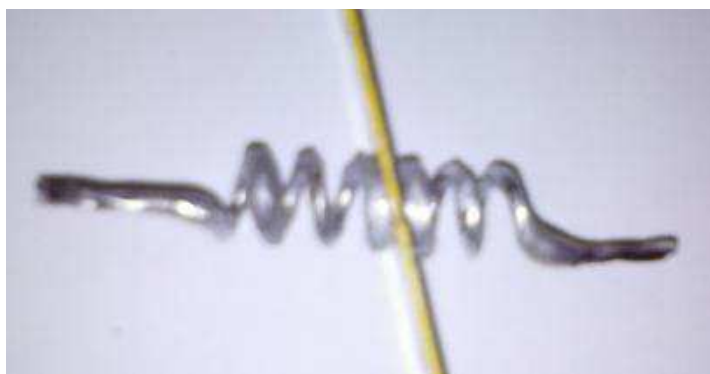
Em um dos testes foi utilizada liga de alumínio, porém, este material não apresentou bom rendimento para evaporação resistiva por filamento, pois contém muitos elementos metálicos, como por exemplo, o cobre na sua composição. Os elementos de liga possuem diferentes pontos de fusão do alumínio. Após a maior parte do alumínio ter evaporado, formou-se acúmulo residual de alumínio com grande concentração dessas impurezas, provocando a união de duas ou mais espiras do filamento causando curto circuito e interrompendo o funcionamento da máquina. Com o filamento em curto-circuito, ocorria a queima de fusíveis do variac, impedindo a sequência dos experimentos de metalização.

A partir da identificação do problema, houve a necessidade de remoção do filamento da máquina, apesar de não recomendada, tendo em vista que o mesmo fica com a resistência mecânica comprometida após o primeiro aquecimento.

O excesso de alumínio com impurezas incorporado ao filamento teve que ser removido mecanicamente com o auxílio de uma serra Figura 50. Após a retirada do excesso de material das espiras, o filamento foi colocado novamente no dispositivo de fixação, houve a necessidade de acionar novamente o aquecimento para eliminar todas as impurezas que ficaram impregnadas. O tempo de aquecimento do filamento

para a limpeza completa do filamento foi de aproximadamente 150 segundos, cerca de 3 vezes mais que o tempo de deposição normal do alumínio, comprovando assim que os diferentes pontos de fusão dos elementos necessitam de temperatura maior que do alumínio para evaporar.

Figura 50 – Fotografia da separação da “gota metálica” de impureza das espiras do filamento.



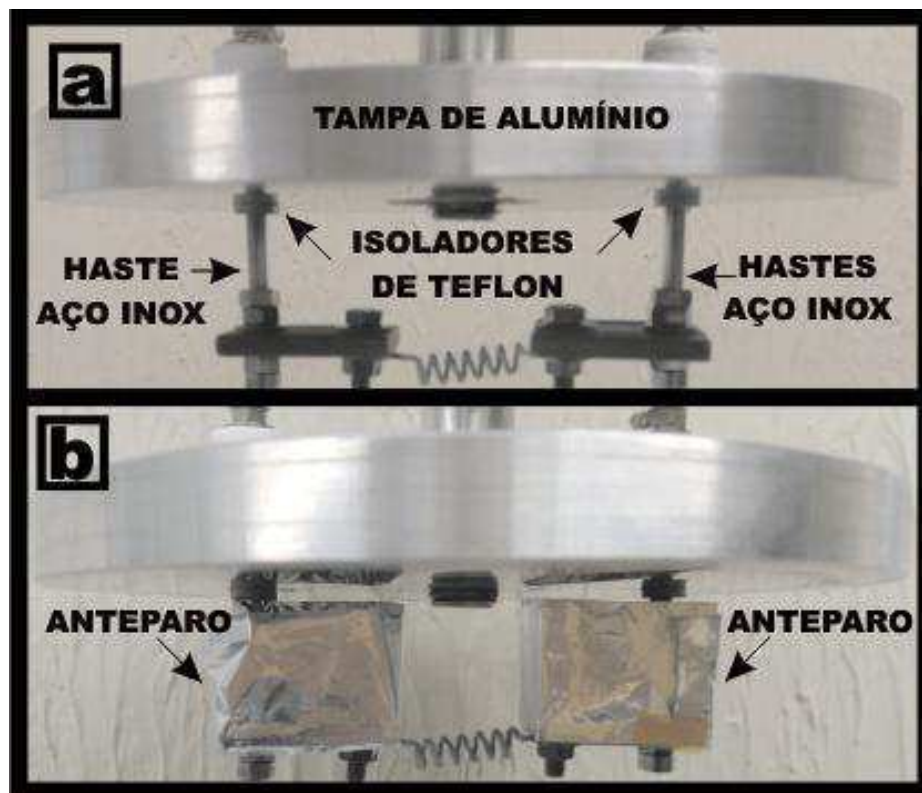
Fonte: Garcia <sup>33</sup>.

Mesmo depois de removido os excessos de impurezas, ainda foi possível notar que havia pequenos agregados (partículas diversas) aderidos ao filamento, além de um filme evaporado com aparência opaca, totalmente diferente do filme evaporado com Al ultrapuro, o que reforça a hipótese sobre a influencia dos elementos de liga no agente evaporador.

A configuração da metalizadora exigiu que os contatos elétricos tivessem isoladores de polímero (teflon) entre a tampa e os pólos, para evitar curto-circuito no sistema. Enquanto o equipamento estava com os isoladores limpos o equipamento funcionava perfeitamente, porém ao depositar a primeira camada de alumínio, a máquina entrava em curto-circuito. Isso se deveu ao fato de que o filme metálico condutor elétrico era depositado inclusive no isolador de teflon provocando assim o curto-circuito e conseqüentemente o rompimento de vários fusíveis.

Mediante esse problema foi necessário desenvolver um anteparo de papel alumínio para impedir a deposição do alumínio no isolador. A Figura 51 ilustra o contato elétrico da tampa e o anteparo colocado.

Figura 51 – Fotografias do detalhamento da tampa da metalizadora, a) tampa com os isoladores desprotegidos e b) tampa com os isoladores protegidos.

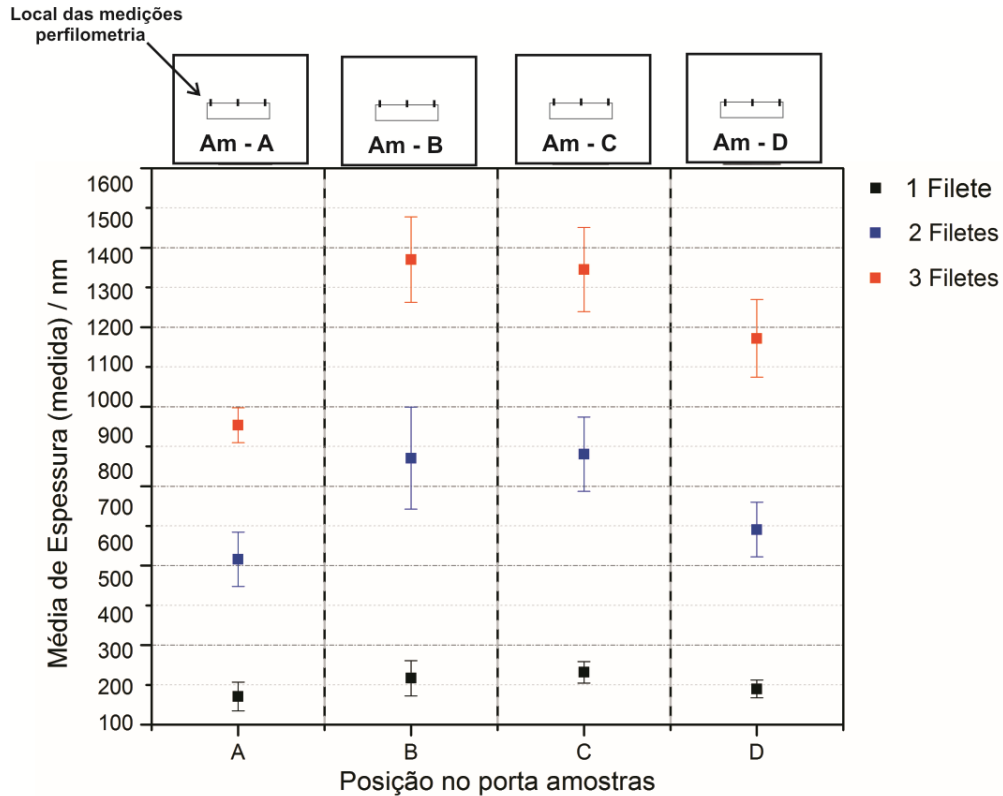


Fonte: Garcia <sup>33</sup>

## 6.5 ANÁLISE DA ESPESSURA DOS FILMES DEPOSITADOS

As medidas de espessura dos filmes finos foram realizadas por perfilometria em três pontos do degrau em cada amostra. Foram realizados vários experimentos com diversas cargas de Al ultrapuro (1, 2 e 3 filetes de Al) com quatro amostras posicionadas de acordo com a Figura 52. Todos os experimentos e medições foram realizados em triplicatas, com determinação de média e desvio padrão da amostragem por categoria de carga de filetes no filamento e posição no porta amostra do reator. Podemos observar no gráfico da Figura 52 que as posições centrais no porta amostra (posições B e C) são as que permitem depósitos de filmes finos de Al com maior espessura. Além disso, é possível notar que na (posição A) ocorre à menor espessura.

Figura 52 - Gráfico das médias e desvios padrões das medidas de espessuras obtidas por perfilometria das amostras posicionadas no porta-amostras. Ilustração das amostras na parte superior gráfico.



Fonte: Garcia<sup>33</sup>.

É possível observar que a deposição do filme de Al sobre os substratos de vidro posicionados nas extremidades do porta amostra possui menor espessura média para todas as quantidades de carga de Al utilizadas. A variação da uniformidade mais brusca ocorreu nas deposições com carga de Al contendo três filetes. Isso pode estar associado com o posicionamento do filete nas espiras, a distribuição não ficou homogênea ao longo do filamento. O primeiro filete de Al só foi colocado a partir da segunda espira, provocando maior aglomeração do metal nessa região. Além disso, a concentração da maior espessura para as amostras centrais (B e C) pode estar relacionada com o aquecimento do filamento. Iniciando pela parte central para as extremidades e o resfriamento inicia-se das extremidades para o centro do filamento. Portanto, a parte central do filamento fica incandescente por maior tempo quando comparado com as extremidades.



## 6.6 ANÁLISE ELETROQUÍMICA E MORFOLÓGICA DAS AMOSTRAS METALIZADAS

Em relação à homogeneidade do filme metálico de Al, as amostras 2 e 3 foram obtidas em deposições situadas nas posições B e C do porta amostra, respectivamente. Foram escolhidas estrategicamente por causa da tendência de maior espessura nessa região. Dez (10) deposições consecutivas com 3 filetes de alumínio cada, cujo valores de massa estão discriminados na Tabela 4.

Ao término das 10 deposições as massas foram somadas, tanto para as posições individuais do filamento, quanto para a obtenção do valor geral depositado. Na posição 1 do filamento tivemos uma massa de 0,4173 g, na posição 2 tivemos uma massa de 0,3945 g e finalmente para a posição 3 tivemos uma massa de 0,4034 g. As massas responsáveis pela definição da espessura do filme, foram somadas e totalizou 1,2152 g. Portanto a massa total foi responsável pelo filme depositado em toda a câmara, inclusive nas amostras 2 e 3.

Tabela 4 – Valor das massas dos filetes de alumínio utilizados nas 10 deposições para formar o filme metálico para anodização.

Massas dos filetes de Alumínio (por região do filamento)				
Quantidade de metalizações	Posição 1 (g)	Posição 2 (g)	Posição 3 (g)	Erro (g)
1	0,0392	0,0392	0,0380	±0,0001
2	0,0404	0,0400	0,0392	±0,0001
3	0,0404	0,0393	0,039	±0,0001
4	0,0450	0,0452	0,0494	±0,0001
5	0,0445	0,0430	0,0476	±0,0001
6	0,0370	0,0345	0,0411	±0,0001
7	0,0410	0,0355	0,0454	±0,0001
8	0,0480	0,0397	0,0381	±0,0001
9	0,0370	0,0341	0,0301	±0,0001
10	0,0448	0,0440	0,0355	±0,0001
Soma por posição/ g:	0,4173	0,3945	0,4034	
Soma total das massas/ g:	1,2152			

Fonte: Garcia<sup>33</sup>

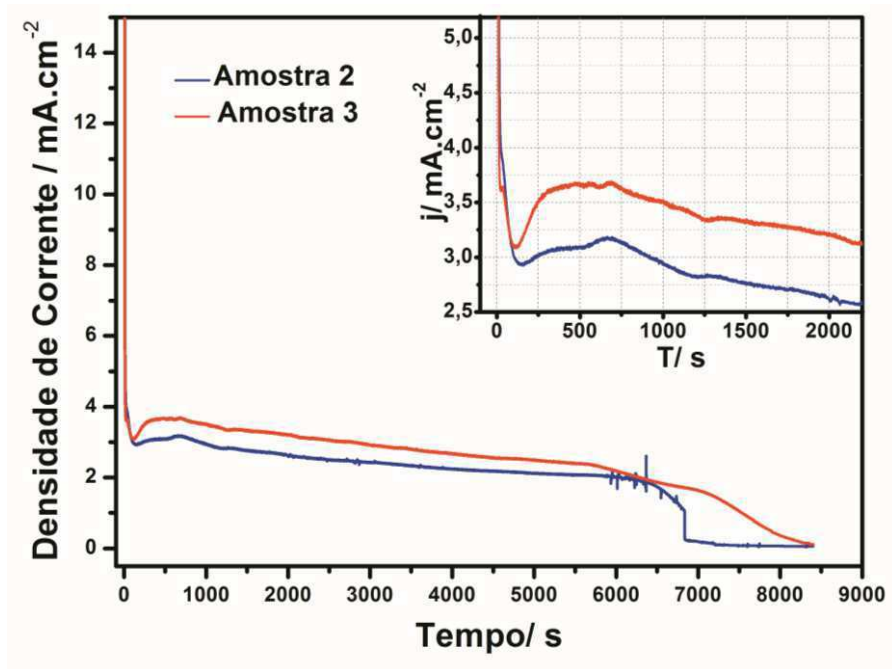
Em relação à análise eletroquímica, ao comparar as duas curvas de anodização na Figura 53 é possível observar em relação à variação inicial da

densidade de corrente, uma diferença até aproximadamente os 750 s. Essa diferença pode estar associada à espessura da camada de alumínio disponível para a realização da reação eletroquímica ou ainda com a eficiência do contato elétrico das amostras (Figura 34).

A partir dos 730 s, podemos notar nas duas curvas que existe uma queda na densidade de corrente ao longo do tempo, semelhante ao que ocorre na anodização através de processo Hard Anodization para substratos de baixa pureza <sup>45</sup>. Para HA Produzidos através de Al comercial essa queda está associada com o aumento da camada de óxido barreira, reduzindo o caminho livre dos íons na reação eletroquímica. Para HA em Al comercial a densidade de corrente entra no regime estacionário. Todavia, para anodização HA em Al ultrapuro evaporado no vidro, esse decaimento pode estar associado com a redução de espécies iônicas disponíveis no Al.

A anodização das amostras metalizadas foi realizada em duplicata, utilizando um tempo inicial de 10000 segundos (2:47 hs), para aferir a capacidade de anodização do filme metálico, porém na curva da Amostra 2, por volta de 6000 s começaram as oscilações na densidade de corrente conforme podem ser observadas na Figura 53 demonstrando as primeiras falhas no processo, dando indícios do esgotamento do material disponível para anodização, ou seja, a anodização chega quase à sua totalidade.

Figura 53 - Curvas de anodização das amostras metalizadas, feitas com as mesmas condições experimentais.



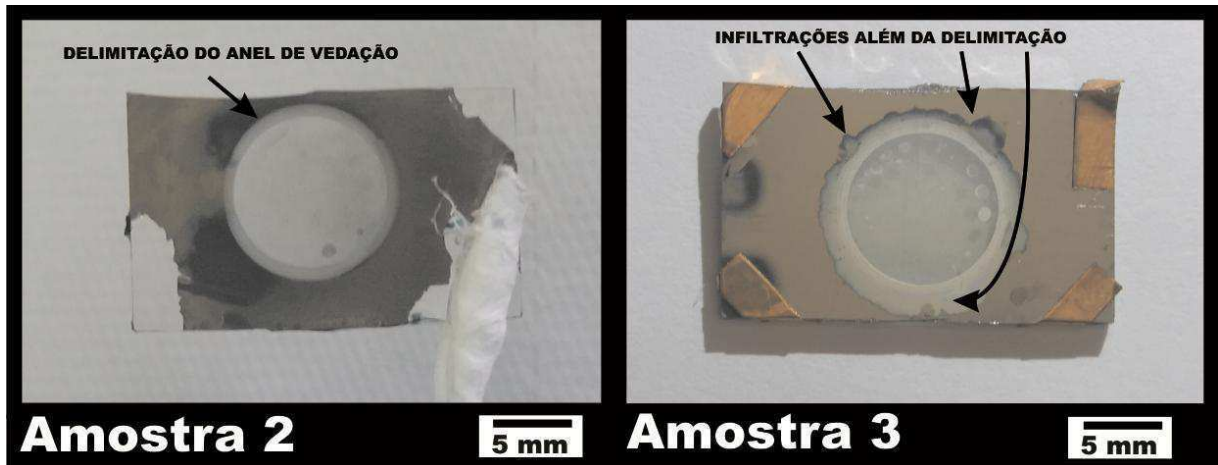
Fonte: Garcia<sup>33</sup>.

Essas oscilações podem estar associadas à redução de íons disponíveis de Al do substrato para reagir durante o processo eletroquímico.

Foram realizadas 10 deposições de camada de Al adjacente, a oxidação natural de cada uma das camadas de alumínio ao abrir a câmara da metalizadora, expôs as amostras ao oxigênio atmosférico. Essa camada de óxido formada pode ter contribuído com a redução da densidade de corrente ao longo do tempo e pelas diferenças observadas entre as duas amostras. Em relação à defasagem dos valores de densidade de corrente observado entre elas, pode ser atribuída à heterogeneidade das espessuras das camadas em amostras do mesmo lote de deposição.

Na parte final das curvas podemos notar grande diferença entre elas, pois este é o momento que ocorre a diminuição quase total dos íons. Porém na curva de anodização da amostra 2 ocorre a redução mais brusca, enquanto que na amostra 3 a redução ocorre mais lentamente. Essa diferença pode estar associada às infiltrações de eletrólito por baixo do anel de vedação, conforme pode ser observado na Figura 54, que ilustra a presença de infiltrações.

Figura 54 - Fotografias das amostras anodizadas após a metalização, onde na amostra 3 observa-se algumas infiltrações partindo para fora da delimitação da marca do anel de vedação.



Fonte: Garcia<sup>33</sup>.

As amostras metalizadas não passaram por nenhum tipo de pré-tratamento. Apesar de visualmente o filme de alumínio aparentar um determinado brilho, a superfície não é totalmente regular e isso faz o filme de óxido anodizado formado também crescer de forma irregular. Segundo Rauf *et al*<sup>86</sup> a diferença de densidade de corrente entre as curvas está associado a irregularidades na superfície, como por exemplo, a rugosidade excessiva, em que ele atribui essas oscilações em amostras eletropolidas a nanoburacos.

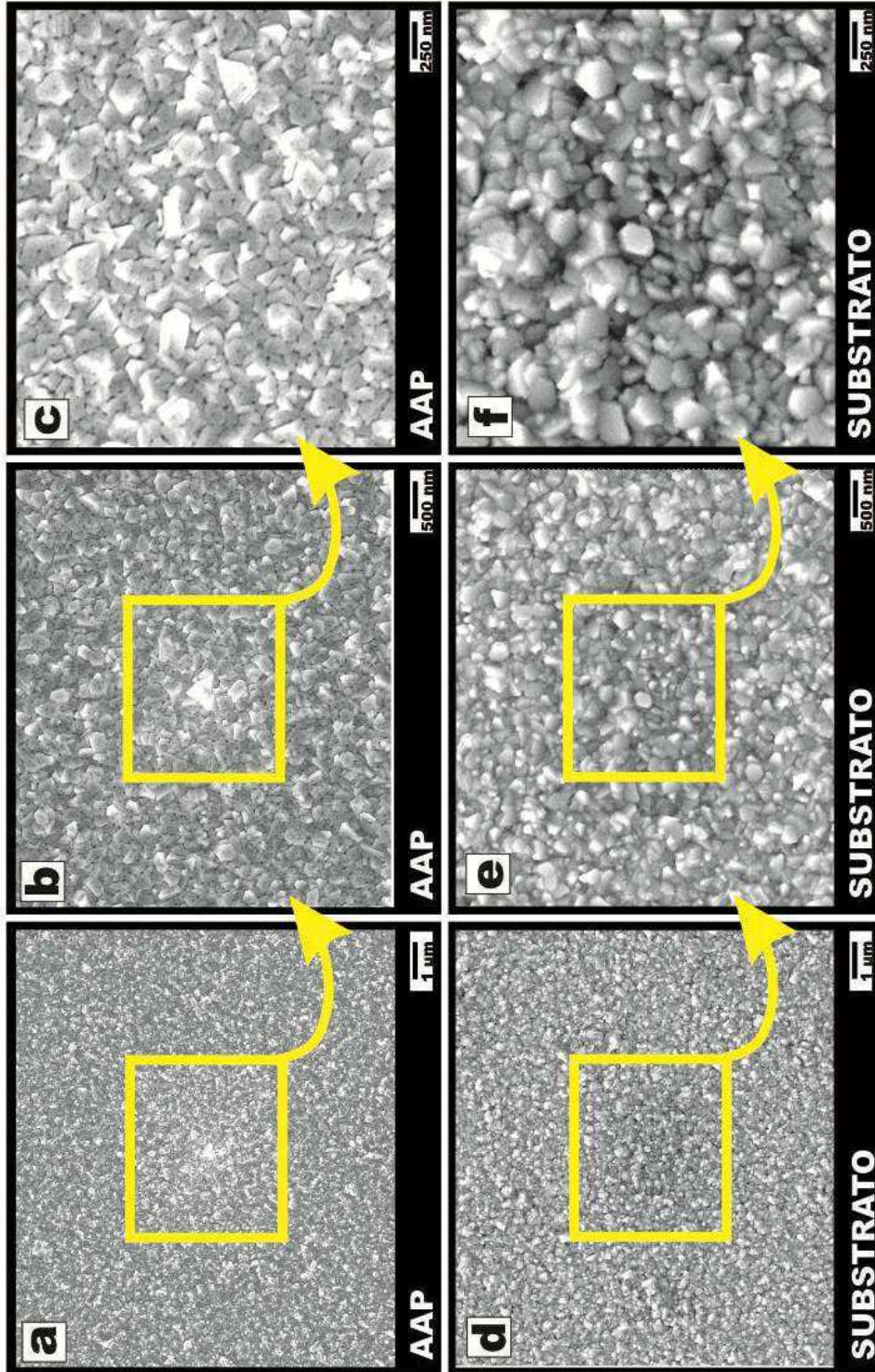
A Figura 55 ilustra a comparação entre micrografias da superfície da AAP e do substrato de Al, em diferentes ampliações na Amostra 3. É possível visualizar pequenos poros em meio ao aspecto rugoso, característico do filme de AAP produzido a partir de Al metalizado.

Existe a hipótese de que a estrutura interna dessa camada possua muitos espaços vazios localizados entre cada uma das 10 camadas depositadas provenientes da metalização, típico da aglomeração de partículas. Essa particularidade facilita a dissolução química e anódica durante o processo de anodização. Todavia acontece a concorrência entre dois fatores inibidores e aceleradores do processo de anodização, a formação da camada barreira a porosidade do filme metálico. É possível notar ainda que os grãos de Al depositados, depois de anodizados, possuem pequenos poros e ao compararmos os grãos do substrato com os grãos anodizados, observa-se que os grãos anodizados são mais facetados que os grãos do substrato que não passaram por tratamento. Isso pode

estar associado à dissolução química e anódica do processo de anodização que funciona como um tipo de lixiviação eletroquímica.

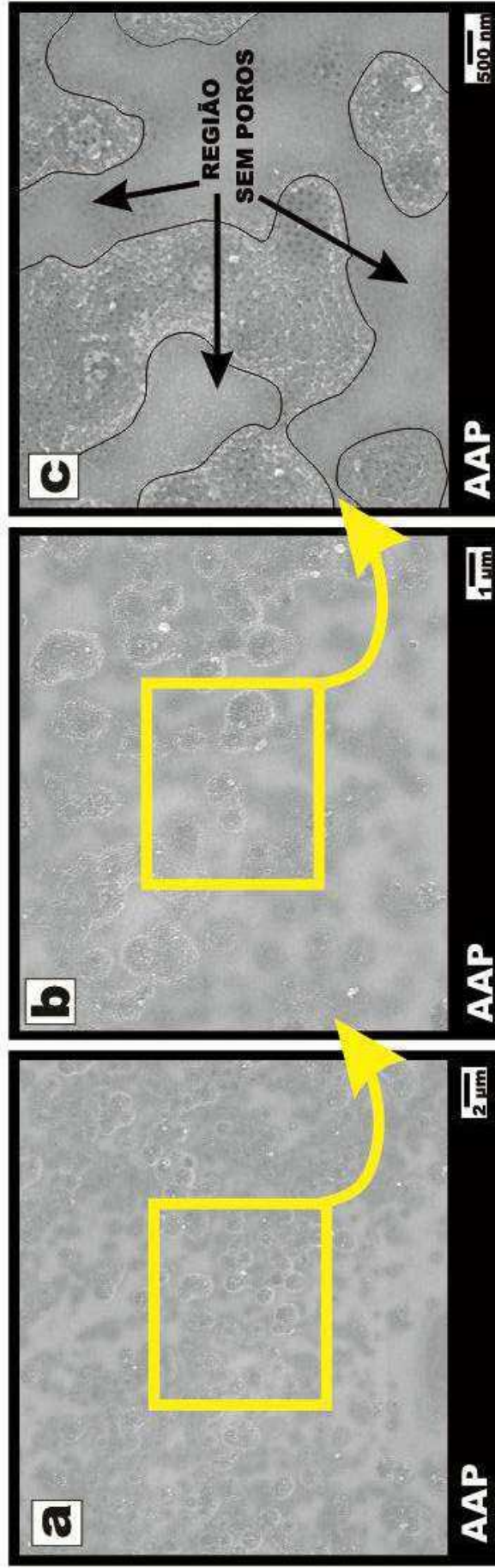
A Figura 56 ilustra micrografias obtidas por MEV em diferentes ampliações da amostra 3, foram capturadas em regiões do fundo da membrana de AAP obtida a partir do alumínio evaporado em vidro. Observam-se várias micro-regiões de domínio com formação poros e algumas com a ausência deles. As micro-regiões que possuem poros indicam que mesmo com a rugosidade superficial do filme de Al, houve tendência de reorganização. Com o passar do tempo se formaram poros regulares, em períodos de tempo (mais de 1 hora e meia) em regiões internas da amostra próximas ao substrato de vidro. Já as micro-regiões de domínio onde os poros estão ausentes, indicam alguns resquícios do filme de Al remanescente que não participaram da oxidação eletroquímica. Essa falha ocorreu possivelmente por causa da ausência do contato elétrico, pelo excesso de espécies isolantes nas redondezas dessas micro-regiões. O surgimento desses dois grupos de domínios pode ter sido facilitado pelas possíveis irregularidades em forma de relevo (picos e vales) da lamina de vidro. Existe ainda a hipótese de que o alumínio depositado sobre os picos (regiões mais altas do substrato) possa ter sido anodizado mais rapidamente e conseqüentemente não houve tempo para que o alumínio depositado sobre os vales tivesse o contato elétrico suficiente para concluir a formação dos poros nesses locais.

Figura 55 – Micrografias topológicas obtidas por MEV da amostra 3 (a,b, c – mostram o filme de AAP em diferentes ampliações), em b e c é possível observar a existência de poros muito pequenos. Em (d, e, f – Mostra o substrato metálico de Al em diferentes ampliações). Foram realizadas em três ampliações diferentes na parte anodizada e três ampliações na parte do substrato de Al (amostra 3).



Fonte: Garcia<sup>33</sup>.

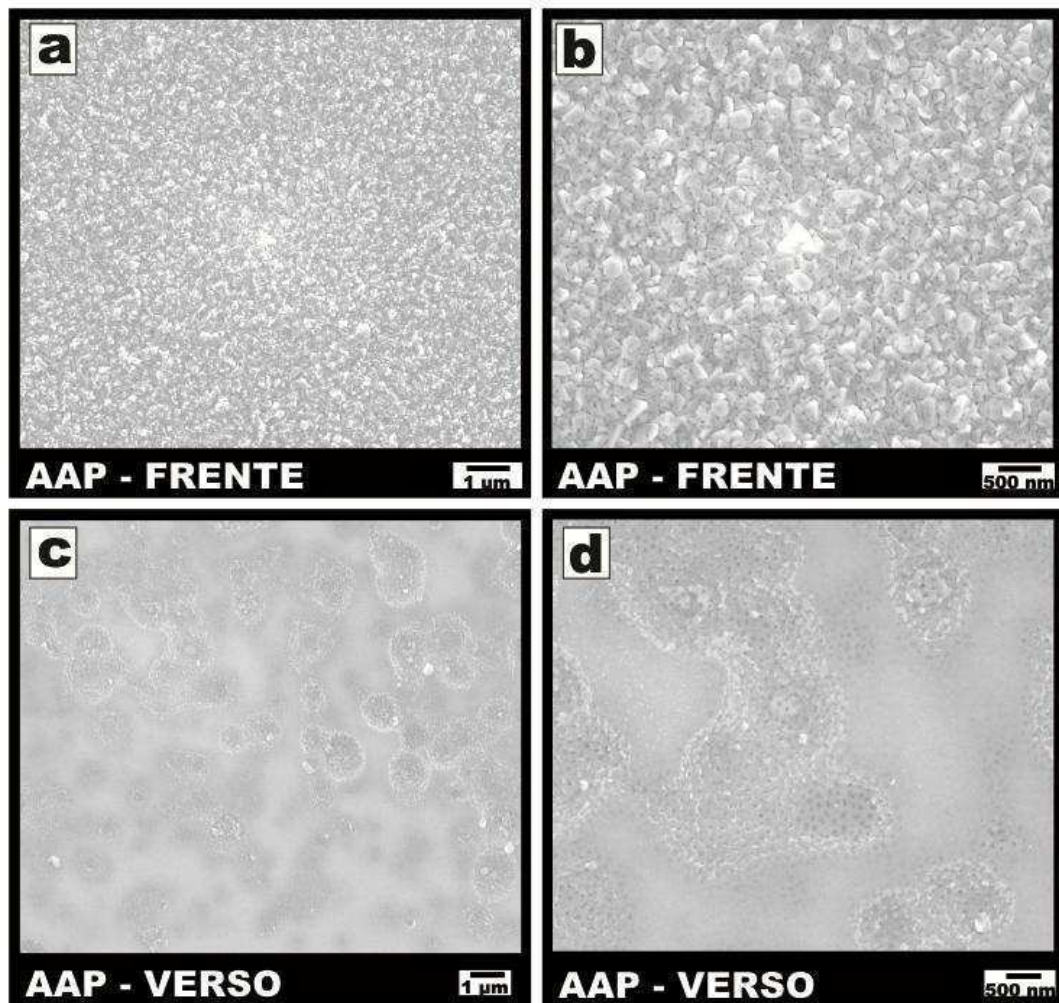
Figura 56 – Micrografias topológicas obtidas por MEV da amostra 3, fundo da membrana de AAP produzida a partir de alumínio evaporado em vidro - a) Ampliação de 20000 vezes; b) Ampliação de 50000 vezes e c) Ampliação de 100000 vezes, com detalhamento da região sem ou com pouquíssimos poros.



Fonte: Garcia<sup>33</sup>.

A Figura 57 ilustra a confrontação da morfologia superficial dos filmes com o fundo dos poros, mostrando algumas particularidades da anodização de alumínio evaporado. Mesmo com a alta porosidade e rugosidade do filme metálico, típicos de aglomeração de partículas, a anodização foi concluída demonstrando a formação de pequenos poros na parte superficial e na parte inferior houve a formação de poros mais regulares e ordenados. Todavia as micrografias c e d reforçam a hipótese de que o filme de alumínio também possui a superfície em contato com o vidro mais homogênea, contribuindo para o melhor ordenamento dos poros na base (contato com o vidro), e em tempos elevados de anodização proporciona o alto-ordenamento dos poros localizados na base <sup>1; 29</sup>.

Figura 57 - Comparação entre micrografias topológicas obtidas por MEV da amostra 3, da parte superficial da membrana de AAP e da parte inferior dos poros. a) Imagem da superfície da AAP em uma ampliação de 50 mil vezes, b) Imagem da superfície da AAP em uma ampliação de 100 mil vezes, c) Imagem do fundo dos poros da AAP em uma ampliação de 50 mil vezes e d) Imagem do fundo dos poros da AAP em uma ampliação de 100 mil vezes.





## 7 CONCLUSÕES

Foram obtidas estruturas de AAP a partir da anodização em substrato de alumínio de baixa pureza. Os poros da AAP apresentaram ramificações, que estão relacionadas as impurezas metálicas presentes do substrato de Al, que interferem no crescimento do óxido poroso da AAP.

A morfologia dos poros obtidos processo de MA apresentou maior uniformidade, onde a distribuição dos poros tanto da camada interna quanto da camada externa foi mais uniforme, ou seja, maior quantidade de poros relacionados a uma determinada faixa de diâmetros. Os diâmetros de poros da segunda etapa (camada interna) foram muito próximos para ambos os processos. Apesar da grande irregularidade na superfície, foi possível observar que os diâmetros de poros (camada externa) do processo de HA foram maiores que MA, isso pode estar associado ao alto campo elétrico empregado no processo de HA.

A espessura da camada de óxido é maior no processo de HA do que em MA, pois a cinética de crescimento dos é mais rápida em HA, por causa do alto campo elétrico empregado no processo. Além disso, por causa do rápido crescimento, ocorre o espessamento da camada de óxido barreira no fundo dos poros.

Para substrato de Al de baixa pureza associado a potenciais elevados ocorre o crescimento rápido da camada porosa, dificultando o transporte de íons para o eletrólito, como consequencia o aumento da camada barreira. Esta por ser dielétrica, dificulta a passagem da corrente elétrica causando um decaimento densidade de corrente em função do tempo na curva de anodização de HA.

A morfologia da parte superficial, mesmo das segundas etapas, necessitaria de pós-tratamento de alargamento de poros, porém por causa das ramificações não foram realizadas. Além disso necessitaria de remoção da camada barreira (vazamento) localizada na base dos poros.

As medições de diâmetro de poros seriam mais consistentes com a remoção do Al e o vazamento das membranas, pois a morfologia da base é a mais consistente, pois foi produzida mais recentemente. Todavia as membranas obtidas a partir de substratos de baixa pureza são mais complexas, dificultando essa fase do processo, neste trabalho não foi possível o vazamento das membranas por causa das ramificações e também as impurezas presentes na estrutura de poros.

Para a evaporação térmica o aumento da espessura dos filmes de alumínio metalizado na região mais centralizada do porta-amostra em uma mesma metalização, não está associado com a variação das massas utilizadas na mesma operação. Este fenômeno pode estar associado com a velocidade de aquecimento do filamento de tungstênio, mesmo que por um curto período de tempo, existem regiões com diferentes tempos de aquecimento, onde as espiras centrais aquecem mais rapidamente que as externas. Essa defasagem faz o alumínio se concentrar mais na região central do filamento. Propiciando a deposição de um filme metálico com maior espessura na região central do porta-amostra.

Em relação à anodização das amostras metalizadas, a possibilidade da formação de sucessivas camadas de óxido barreira, durante os intervalos de metalização provocou um decaimento de densidade de corrente ao longo do tempo de anodização, semelhantemente ao comportamento da anodização utilizando o processo HA para alumínio de baixa pureza, onde a camada de óxido poroso é inibida pelo crescimento gradativo da camada de óxido barreira.

## REFERÊNCIAS

- 1 . MASUDA, H.; FUKUDA, K. Ordered Metal Nanohole Arrays Made by a Two-Step Replication of Honeycomb Structures of Anodic Alumina. **Science**, v. 268, n. 5216, p. 1466-1468, 1995. Disponível em: < <http://science.sciencemag.org/content/268/5216/1466> >. Acesso em: 22 set. 2015.
- 2 . HORNYAK, G. L. et al. **Introduction to Nanoscience and Nanotechnology**. CRC Press 2008. 1640
- 3 . SI, M. et al. Controlled doping of graphene using ZnO substrates. **Physica E: Low-dimensional Systems and Nanostructures**, v. 80, n., p. 115-119, 2016. Disponível em: < <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1386947716300315> >. Acesso em: 16 jan. 2016.
- 4 . FAYE, O. et al. H<sub>2</sub>S adsorption on graphene in the presence of sulfur: A density functional theory study. **Computational Materials Science**, v. 117, n., p. 110-119, 2016. Disponível em: < <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0927025616300076> >. Acesso em: 22 mar. 2016.
- 5 . PARK, J. et al. Direct synthesis of highly conducting graphene nanoribbon thin films from graphene ridges and wrinkles. **Acta Materialia**, v. 107, n., p. 96-101, 2016. Disponível em: < <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1359645416300283> >. Acesso em: 21 fev. 2017.
- 6 . RAFATI, A.; GILL, P. Ultrastructural characterizations of DNA nanotubes using scanning tunneling and atomic force microscopes. **Journal of Microscopy and Ultrastructure**, v. 4, n. 1, p. 1-5, 2016. Disponível em: < <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S2213879X15000681> >. Acesso em: 05 out. 2016.
- 7 . LAWAL, A. T. Synthesis and utilization of carbon nanotubes for fabrication of electrochemical biosensors. **Materials Research Bulletin**, v. 73, n., p. 308-350, 2016. Disponível em: < <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0025540815301033> >. Acesso em: 30 mai. 2016.
- 8 . MOHAMED, N. M. et al. Novel growth of carbon nanotubes on nickel nanowires. **Diamond and Related Materials**, v. 65, n., p. 59-64, 2016. Disponível em: < <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S092596351630022X> >. Acesso em: 21 jun. 2016.
- 9 . CARBONI, A. et al. A method for the determination of fullerenes in soil and sediment matrices using ultra-high performance liquid chromatography coupled with heated electrospray quadrupole time of flight mass spectrometry. **Journal of Chromatography A**, v. 1433, n., p. 123-130, 2016. Disponível em: < <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0021967316000819> >. Acesso em: 08 ago. 2016.

- 10 . ASTEFANEI, A. et al. Characterisation and determination of fullerenes: A critical review. **Analytica Chimica Acta**, v. 882, n., p. 1-21, 2015. Disponível em: < <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0003267015003748> >. Acesso em: 21 jan. 2017.
- 11 . NGUYEN VIEN, G. et al. Study of the magnetization behavior of ferromagnetic nanowire array: Existence of growth defects revealed by micromagnetic simulations. **Journal of Magnetism and Magnetic Materials**, v. 401, n., p. 378-385, 2016. Disponível em: < <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0304885315307058> >. Acesso em: 21 nov. 2016.
- 12 . ZEB, F. et al. Surface effects in uncoated and amorphous SiO<sub>2</sub> coated cobalt ferrite nanoparticles. **Journal of Non-Crystalline Solids**, v. 435, n., p. 69-75, 2016. Disponível em: < <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0022309316300035> >. Acesso em: 25 jul. 2016.
- 13 . SINGH, P. et al. Extracellular synthesis of silver and gold nanoparticles by *Sporosarcina koreensis* DC4 and their biological applications. **Enzyme and Microbial Technology**, v. 86, n., p. 75-83, 2016. Disponível em: < <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0141022916300205> >. Acesso em: 03 abr. 2016.
- 14 . CANTELLI, L. et al. The effect of anodization temperature on optical properties of nanoporous anodic alumina (NAA) films. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 780, n., p. 386-390, 2016. Disponível em: < <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1572665716300078> >. Acesso em: 02 jan. 2017.
- 15 . ABD-ELNAIEM, A. M. et al. Tailoring the porous nanostructure of porous anodic alumina membrane with the impurity control. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 659, n., p. 270-278, 2016. Disponível em: < <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S092583881531625X> >. Acesso em: 15 mai. 2015.
- 16 . YUAN, J. H. et al. Mechanism of one-step voltage pulse detachment of porous anodic alumina membranes. **Electrochimica Acta**, v. 51, n. 22, p. 4589-4595, 2006. Disponível em: < <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0013468606000284> >. Acesso em: 30 mar. 2017.
- 17 . LL. CABOT, P.; PÉREZ, E. Low-potential potentiostatic oxidation of aluminium in pore forming electrolytes. **Electrochimica Acta**, v. 31, n. 3, p. 319-325, 1986. Disponível em: < <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/0013468686000858> >. Acesso em: 01 fev. 2015.
- 18 . LING, Z.; LI, Y. Mechanisms of Nanoporous Alumina Formation and Self-organized Growth. In: LOSIC, D. e SANTOS, A. (Ed.). **Nanoporous Alumina: Fabrication, Structure, Properties and Applications**. Cham: Springer International Publishing, 2015. cap. 1, p.1-30.
- 19 . LEE, W. Structural Engineering of Porous Anodic Aluminum Oxide (AAO) and Applications. In: LOSIC, D. e SANTOS, A. (Ed.). **Nanoporous Alumina: Fabrication, Structure, Properties and Applications**. Cham: Springer International Publishing, 2015. cap., p.107-153.

- 20 . KOCIĄK, M. et al. Seeing and measuring in colours: Electron microscopy and spectroscopies applied to nano-optics. **Comptes Rendus Physique**, v. 15, n. 2–3, p. 158-175, 2014. Disponível em: < <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1631070513001515> >. Acesso em: 02 mar. 2015.
- 21 . LAWRENCE, J.; LI, L. Determination of the absorption length of CO<sub>2</sub> and high power diode laser radiation for a high volume alumina-based refractory material. **Applied Surface Science**, v. 168, n. 1–4, p. 71-74, 2000. Disponível em: < <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0169433200005936> >. Acesso em: 02 fev. 2015.
- 22 . MAKSYMOW, I. et al. Photonic stop bands in quasi-random nanoporous anodic alumina structures. **Photonics and Nanostructures - Fundamentals and Applications**, v. 10, n. 4, p. 459-462, 2012. Disponível em: < <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1569441012000211> >. Acesso em: 22 mai. 2016.
- 23 . IKEZAWA, Y. et al. Preparation of two-dimensional magneto-photonic crystals of bismuth substitute yttrium iron garnet materials. **Journal of Magnetism and Magnetic Materials**, v. 272–276, Part 3, n., p. 1690-1691, 2004. Disponível em: < <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0304885303015890> >. Acesso em: 08 abr. 2016.
- 24 . LANG, P. et al. On the relationship between the structure of self-assembled carboxylic acid monolayers on alumina and the organization and electrical properties of a pentacene thin film. **Applied Surface Science**, v. 365, n., p. 364-375, 2016. Disponível em: < <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0169433215031098> >. Acesso em: 02 fev. 2017.
- 25 . LAZAROUK, S. et al. Reliability of built in aluminum interconnection with low- $\epsilon$  dielectric based on porous anodic alumina. **Solid-State Electronics**, v. 44, n. 5, p. 815-818, 2000. Disponível em: < <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0038110199002786> >. Acesso em: 03 mar. 2015.
- 26 . NOORMOHAMMADI, M. et al. Structural engineering of nanoporous alumina by controlling the anodization voltage during the spontaneous current oscillation in hard anodization. **Surface and Coatings Technology**, v. 223, n., p. 104-109, 2013. Disponível em: < <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0257897213001953> >. Acesso em: 22 mai. 2016.
- 27 . CHARPENTIER, J.-C.; TRAMBOUZE, P. Process engineering and problems encountered by chemical and related industries in the near future. Revolution or continuity? : **Chemical Engineering and Processing: Process Intensification**, v. 37, n. 6, p. 559-565, 1998. Disponível em: < <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0255270198000622> >. Acesso em: 22 fev. 2015.
- 28 . LUO, J.; DORNFELD, D. **Integrated Modeling of Chemical Mechanical Planarization for Sub-Micron IC Fabrication: From Particle Scale to Feature, Die and Wafer Scales**. Springer, 2004.

- 29 . SULKA, G. D. Highly Ordered Anodic Porous Alumina Formation by Self-Organized Anodizing. In: EFTEKHARI, A. (Ed.). **Nanostructured Materials in Electrochemistry**. Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2008. cap., p.1-116.
- 30 . MASUDA, H.; SATOH, M. Fabrication of Gold Nanodot Array Using Anodic Porous Alumina as an Evaporation Mask. **Japanese Journal of Applied Physics**, v. 35, n. 1B, p. L126, 1996. Disponível em: < <http://stacks.iop.org/1347-4065/35/i=1B/a=L126> >. Acesso em: 22 set. 2015.
- 31 . LEE, W. et al. Fast fabrication of long-range ordered porous alumina membranes by hard anodization. **Nat Mater**, v. 5, n. 9, p. 741-747, 2006. Disponível em: < <https://www.nature.com/nmat/journal/v5/n9/full/nmat1717.html> >. Acesso em: 08 out. 2015.
- 32 . OXFORD. High vacuum science and technology. Middle Barton, 2016. Disponível em: < [http://www.oxford-vacuum.com/background/thin\\_film/evaporation.htm](http://www.oxford-vacuum.com/background/thin_film/evaporation.htm) >. Acesso em: 18 Jul 2016.
- 33 . GARCIA, U. M. **Síntese de membranas de alumina anódina porosa sobre substratos metálicos obtidos por evaporação térmica**. 2017. 123 p. Dissertação (Mestrado em Ciência dos Materiais). Centro de Ciências e Tecnologias para a Sustentabilidade, Universidade Federal de São Carlos, Sorocaba, 29 mar. 2017.
- 34 . TRIVINHO-STRIXINO, F. et al. Síntese eletroquímica de materiais nanoestruturados. In: RÓZ, A. L., et al (Ed.). **Coleção Nanociência e Nanotecnologia: Princípios e Aplicações**. Rio de Janeiro: Elsevier Brasil, v.1, 2015. cap. 3, p.63 - 120.
- 35 . LOSIC, D.; SANTOS, A. **Nanoporous Alumina: Fabrication, Structure, Properties and Applications**. Springer 2015.
- 36 . GARCIA-VERGARA, S. J. et al. Formation of porous anodic alumina in alkaline borate electrolyte. **Thin Solid Films**, v. 515, n. 13, p. 5418-5423, 2007. Disponível em: < <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0040609007000326> >. Acesso em: 15 mai. 2015.
- 37 . JOHN, S. et al. Studies on anodizing of aluminium in alkaline electrolyte using alternating current. **Surface Technology**, v. 26, n. 3, p. 207-216, 1985. Disponível em: < <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/0376458385901177> >. Acesso em: 03 jun. 2015.
- 38 . LAI, K.-L. et al. Fabrication of ordered nanoporous anodic alumina prepatterned by mold-assisted chemical etching. **Nanoscale Research Letters**, Lai2011, v. 6, n. 1, p. 1-6, 2011. Disponível em: < <https://nanoscalereslett.springeropen.com/articles/10.1186/1556-276X-6-157> >. Acesso em: 06 jun. 2015.
- 39 . VANPAEMEL, J. et al. The Formation Mechanism of 3D Porous Anodized Aluminum Oxide Templates from an Aluminum Film with Copper Impurities. **The Journal of Physical Chemistry C**, v.

119, n. 4, p. 2105-2112, 2015. Disponível em: < <http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/jp508142m> >. Acesso em: 03 fev. 2016.

40 . LI, F. et al. On the Growth of Highly Ordered Pores in Anodized Aluminum Oxide. **Chemistry of Materials**, v. 10, n. 9, p. 2470-2480, 1998. Disponível em: < <http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/cm980163a> >. Acesso em: 07 jul. 2015.

41 . PATERMARAKIS, G.; PLYTAS, J. A novel theory interpreting the extremes of current during potentiostatic anodising of Al and the mechanisms of normal and abnormal growth of porous anodic alumina films. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 769, n., p. 97-117, 2016. Disponível em: < <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1572665716301102> >. Acesso em: 02 jan. 2017.

42 . STOJADINOVIC, S. et al. Galvanoluminescence of porous oxide films formed by anodization of aluminum in chromic acid solution. **Electrochemistry Communications**, v. 6, n. 10, p. 1016-1020, 2004. Disponível em: < <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1388248104002139> >. Acesso em: 21 set. 2015.

43 . PATERMARAKIS, G.; MOUSSOUTZANIS, K. Transformation of porous structure of anodic alumina films formed during galvanostatic anodising of aluminium. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 659, n. 2, p. 176-190, 2011. Disponível em: < <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1572665711002785> >. Acesso em: 04 jan. 2017.

44 . ZARASKA, L. et al. Synthesis of Nanoporous Anodic Alumina by Anodic Oxidation of Low Purity Aluminum Substrates. In: LOSIC, D. e SANTOS, A. (Ed.). **Nanoporous Alumina: Fabrication, Structure, Properties and Applications**. Cham: Springer International Publishing, 2015. cap., p.61-106.

45 . VEGA, V. et al. Unveiling the Hard Anodization Regime of Aluminum: Insight into Nanopores Self-Organization and Growth Mechanism. **ACS Applied Materials & Interfaces**, v. 7, n. 51, p. 28682-28692, 2015. Disponível em: < <http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/acsami.5b10712> >. Acesso em: 01 dez. 2016.

46 . LO, D.; BUDIMAN, R. A. Fabrication and Characterization of Porous Anodic Alumina Films from Impure Aluminum Foils. **Journal of The Electrochemical Society**, v. 154, n. 1, p. C60-C66, 2007. Disponível em: < <http://jes.ecsdl.org/content/154/1/C60.abstract> >. Acesso em: 30 nov. 2015.

47 . TERRYN, H.; VEREECKEN, J. Surface engineering of aluminium and its alloys. In: (Ed.). **EMC '91: Non-Ferrous Metallurgy—Present and Future**. Dordrecht: Springer Netherlands, 1991. cap., p.473-480.

48 . COLPAERT, H.; SILVA, A. L. V. C. **Metalografia dos Produtos Siderúrgicos Comuns**. São Paulo: Blucher, 2008. 652 p.

- 49 . JESSENSKY, O. et al. Self Organized Formation of Hexagonal Pore Structures in Anodic Alumina. **Journal of The Electrochemical Society**, v. 145, n. 11, p. 3735-3740, 1998. Disponível em: < <http://jes.ecsdl.org/content/145/11/3735.abstract> >. Acesso em: 19 dez. 2015.
- 50 . GARCIA, U. M. et al. Comparação e construção de reatores de "mild" e "hard anodisation" para fabricação de alumina anódica porosa. . **Química Nova**, v. 38, n. 8, p. 1112-1116, 2015. Disponível em: < <http://quimicanova.sbq.org.br/imagebank/pdf/v38n8a15.pdf> >. Acesso em: 26 mai. 2016.
- 51 . ANODIZAÇÃO-OLGA-COLOR., São Paulo, 2014. Disponível em: < <http://www.olgacolor.com/processos/acabamento-anodizacao/> >. Acesso em: 03 Jul. 2016.
- 52 . ANODIZAÇÃO-PRODEC., São Paulo, 2014. Disponível em: < <http://www.prodecnet.com.br/anodizacao.html> >. Acesso em: 03 Jul. 2016.
- 53 . ANODIZAÇÃO-ZINCROMO., Campinas., 2004. Disponível em: < <http://www.zincromo.com.br/> >. Acesso em: 03 Jul. 2016.
- 54 . PERFIL. ANODIZAÇÃO. 2011. Disponível em: < <http://www.perfilcm.com.br/2012/anodizacao.php?id=1> >. Acesso em: 03 Jul. 2016.
- 55 . PRODEC. Anodização. São Paulo, 2016. Disponível em: < <http://www.prodecnet.com.br/Acabamento/9/anodizacao> >. Acesso em: 03 Jul. 2016.
- 56 . ANODIZAR. Anodização: Informações Técnicas. Sorocaba, 2016. Disponível em: < <http://www.anodizar.com.br/informacoes-tecnicas> >. Acesso em: 03 Jul. 2016.
- 57 . POETON. Surface treatments to reduce wear, friction and corrosion. **Apticote Coatings for the Chemical and Oil & Gas Industries**, Gloucester, Disponível em: < <http://www.poeton.co.uk/coatings-oil-gas.htm> >. Acesso em: 03 Jul. 2016.
- 58 . ANODONT. Serviços. São Paulo, 2012. Disponível em: < <http://www.anodont.com.br/servicos.php> >. Acesso em: 03 Jul. 2016.
- 59 . HAN, X. Y.; SHEN, W. Z. Improved two-step anodization technique for ordered porous anodic aluminum membranes. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 655, n. 1, p. 56-64, 2011. Disponível em: < <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1572665711000919> >. Acesso em: 06 jan. 2015.
- 60 . SULKA, G. D.; STĘPNIEWSKI, W. J. Structural features of self-organized nanopore arrays formed by anodization of aluminum in oxalic acid at relatively high temperatures. **Electrochimica Acta**, v. 54,



- n. 14, p. 3683-3691, 2009. Disponível em: <  
<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0013468609001480> >. Acesso em: 08 out. 2015.
- 61 . NOREK, M. et al. The influence of pre-anodization voltage on pore arrangement in anodic alumina produced by hard anodization. **Materials Letters**, v. 183, n., p. 5-8, 2016. Disponível em: <  
<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0167577X1631134X> >. Acesso em: 02 jan. 2017.
- 62 . ARAOYINBO, A. O. et al. 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**, v., n., p. 6, 2012. Disponível em: <  
<http://www.vbripress.com/aml/articles/details/236/#sthash.Tsuiivsv.Dpuf> >. Acesso em: 09 mar. 2016.
- 63 . SONG, Y. et al. High-field anodization of aluminum in concentrated acid solutions and at higher temperatures. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 673, n., p. 24-31, 2012. Disponível em: <  
<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1572665712001178> >. Acesso em: 09 fev. 2016.
- 64 . O'SULLIVAN, J. P.; WOOD, G. C. The Morphology and Mechanism of Formation of Porous Anodic Films on Aluminium. **Proceedings of the Royal Society of London. Series A, Mathematical and Physical Sciences**, v. 317, n. 1531, p. 511-543, 1970. Disponível em: <  
<http://www.jstor.org/stable/77619> >. Acesso em: 02 mar. 2015.
- 65 . AL-KAYSI, R. O. et al. Fabrication of One-Dimensional Organic Nanostructures Using Anodic Aluminum Oxide Templates. **Journal of Nanomaterials**, v. 2009, n., p. 14, 2009. Disponível em: <  
<http://www.hindawi.com/journals/jnm/2009/436375/> >. Acesso em: 05 mai. 2015.
- 66 . CHEN, Y. et al. On The Generation of Interferometric Colors in High Purity and Technical Grade Aluminum: An Alternative Green Process for Metal Finishing Industry. **Electrochimica Acta**, v. 174, n., p. 672-681, 2015. Disponível em: <  
<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0013468615014371> >. Acesso em: 04 mai. 2016.
- 67 . KURE-CHU, S.-Z. et al. Controllable fabrication of networked three-dimensional nanoporous anodic alumina films on low-purity Al materials. **Journal of The Electrochemical Society**, v. 162, n. 1, p. C24-C34, 2015. Disponível em: < <http://jes.ecsdl.org/content/162/1/C24.full> >. Acesso em: 22 jan. 2016.
- 68 . OLIVEIRA, C. P. et al. Electrochemical Preparation of Overlapped Porous Layers on Anodic Alumina. **Journal of Nanoscience and Nanotechnology**, v. 9, n. 11, p. 6487-6493, 2009. Disponível em: < <http://www.ingentaconnect.com/content/asp/jnn/2009/00000009/00000011/art00034> >. Acesso em: 08 mai. 2016.
- 69 . MONTERO-MORENO, J. M. et al. Self-ordered porous alumina by two-step anodizing at constant current: Behaviour and evolution of the structure. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 136,

- n. 1–3, p. 68-74, 2010. Disponível em: < <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S138718111000243X> >. Acesso em: 25 jun. 2016.
- 70 . LI, D. et al. Investigation on highly ordered porous anodic alumina membranes formed by high electric field anodization. **Materials Chemistry and Physics**, v. 111, n. 1, p. 168-171, 2008. Disponível em: < <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0254058408001946> >. Acesso em: 22 ago. 2016.
- 71 . CUI, J. et al. A facile and efficient approach for pore-opening detection of anodic aluminum oxide membranes. **Applied Surface Science**, v. 258, n. 14, p. 5305-5311, 2012. Disponível em: < <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0169433212001316> >. Acesso em: 30 set. 2016.
- 72 . DING, G. Q. et al. Fabrication of controllable free-standing ultrathin porous alumina membranes. **Nanotechnology**, v. 16, n. 8, p. 1285, 2005. Disponível em: < <http://stacks.iop.org/0957-4484/16/i=8/a=050> >. Acesso em: 04 jul. 2015.
- 73 . VOSSSEN, J. L.; KERN, W. **Thin Film Processes II**. Academic Press, 2012.
- 74 . LMATS. O.E.S Spectroscopy. 2009. Disponível em: < <http://lmats.com.au/services/chemical-testing/chemical-analysis/oes-spectroscopy> >. Acesso em: 23 Fev. 2017.
- 75 . ITOH, N. et al. Preparation of a tubular anodic aluminum oxide membrane. **Journal of Membrane Science**, v. 117, n. 1–2, p. 189-196, 1996. Disponível em: < <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/0376738896000634> >. Acesso em: 11 set. 2015.
- 76 . DURAN. It comes down to these properties. Wertheim, 2014. Disponível em: < <http://www.duran-group.com/en/about-duran/duran-properties.html> >. Acesso em: 14 Fev. 2017.
- 77 . O'HANLON, J. F. **A User's Guide to Vacuum Technology**. John Wiley & Sons, 2003.
- 78 . EMERSON, E. C. Componentes de manipulação por vácuo. 2014. Disponível em: < <http://www.asconumatics.eu/pt/search.html?q=classifica%C3%A7%C3%A3o%20de%20vacuo> >. Acesso em: 03 Set. 2016.
- 79 . VAC, R. Engineering perfect Vacuum Singapore, 2013. Disponível em: < <http://rooksvac.com/em-oil-sealed-rotary-vane-pumps/> >. Acesso em: 02 fev. 2017.
- 80 . LESKER. Vacuum Pumps. 2016. Disponível em: < <https://www.lesker.com/newweb/vacuumpumps.cfm> >. Acesso em: 05 Set. 2016.

- 81 . PUNJ, A. Vacuum Technology Simplified:. **Know All About Diffusion Pump Part-1**, 2013. Disponível em: < <http://supervacindustries.blogspot.com.br/2013/12/q.html> >. Acesso em: 05 Set. 2016.
- 82 . LESKER. Thermal Filament Sources. **Tungsten Coil**, 2016. Disponível em: < [www.lesker.com/newweb/evaporation\\_sources/thermal\\_coilheaters\\_3.cfm?pgid=1](http://www.lesker.com/newweb/evaporation_sources/thermal_coilheaters_3.cfm?pgid=1) >. Acesso em: 05 set. 2016.
- 83 . ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. ISO 209.**Alumínio e suas ligas: Classificação da composição química**.2010
- 84 . AMERICAN SOCIETY FOR TESTING & MATERIALS. **B 209 – 06 Standard Specification for Aluminum and Aluminum-Alloy Sheet and Plate**: West Conshohocken, 2006
- 85 . ERSCHING, K. **Moldes de alumina porosa e produção de nanofios de Fe100-xnix por técnicas eletroquímicas**. 2013. 115 (Doutorado em Física). Centro de Ciências Físicas e Matemáticas, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis,2013.
- 86 . RAUF, A. et al. The effects of electropolishing on the nanochannel ordering of the porous anodic alumina prepared in oxalic acid. **Journal of Solid State Electrochemistry**, Rauf2009, v. 13, n. 2, p. 321-332, 2009. Disponível em: < <https://link.springer.com/article/10.1007%2Fs10008-008-0550-2> >. Acesso em: 22 fev. 2016.