



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

CAIO GUILHERME PEREIRA DOS SANTOS

**INFLUÊNCIA DA ANODIZAÇÃO PULSADA NAS PROPRIEDADES DA
ALUMINA ANÓDICA POROSA (AAP).**

Sorocaba
2017

CAIO GUILHERME PEREIRA DOS SANTOS

**INFLUÊNCIA DA ANODIZAÇÃO PULSADA NAS PROPRIEDADES DA
ALUMINA ANÓDICA POROSA (AAP).**

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

Orientação: Prof. Dr. Francisco Trivinho
Strixino

Sorocaba
2017

Santos, Caio Guilherme Pereira dos

Influência da anodização pulsada nas propriedades da alumina anódica porosa (AAP) / Caio Guilherme Pereira dos Santos. -- 2017.
101 f. : 30 cm.

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

Orientador: Francisco Trivinho Strixino

Banca examinadora: Adriana de Oliveira Delgado Silva, Mariana de Souza Sikora

Bibliografia

1. Alumina Anódica Porosa. 2. Anodização Pulsada. 3. Anodização Pulsada com Pulso Polarizado. 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

CAIO GUILHERME PEREIRA DOS SANTOS

**“INFLUÊNCIA DA ANODIZAÇÃO PULSADA NAS PROPRIEDADES
DA ALUMINA ANÓDICA POROSA (AAP)”.**

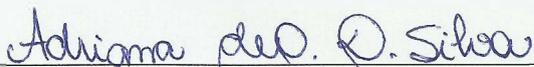
Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Ciência dos Materiais - PPGCM, para obtenção do título de mestre em Ciência dos Materiais. Área de concentração Nanociência e Nanotecnologia de Materiais, da Universidade Federal de São Carlos. Sorocaba, 27 de abril de 2017.

Orientador(a)



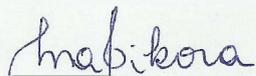
Prof. (a). Dr.(a) Francisco Trivinho Strixino
UFSCar – Universidade Federal de São Carlos, campus Sorocaba

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) Mariana de Souza Sikora
UTFPR – Universidade Tecnológica Federal do Paraná, campus Pato Branco.



EPÍGRAFE

“O que você sabe não tem valor; o valor está no que você faz com o que sabe.”
Bruce Lee

AGRADECIMENTOS

Ao Professor Dr. Francisco Trivinho Strixino, primeiramente, pelo aceite de orientador. Agradeço também pela orientação durante o trabalho, pela paciência nos momentos complicados e pelo incentivo.

À Professora Dra. Adriana de Oliveira Delgado Silva pelas sugestões dadas ao trabalho e as ajudas durante as discussões dos resultados. Aos colegas do Grupo de Pesquisa em Superfície e Materiais Nanoestruturados pelas discussões e ajuda durante a pesquisa e o desenvolvimento do trabalho.

Aos técnicos do Centro de Desenvolvimento de Materiais Funcionais (CDMF – LIEC) e ao CNPEM pela obtenção das imagens de MEV.

À CAPES pelo financiamento da bolsa durante o período da pesquisa.

E, por fim, agradeço à todos que participaram de forma direta ou indireta para o desenvolvimento do trabalho.

RESUMO

SANTOS, C. G. P. d. Influência da anodização pulsada nas propriedades da alumina anódica porosa (AAP). 2017. 101 f. Dissertação (Mestrado em Ciência dos Materiais) – Universidade Federal de São Carlos, *campus* Sorocaba, Sorocaba, 2017.

A alumina anódica porosa pode ser obtida, além dos métodos convencionais como potenciostático e galvanostático, ou por métodos pulsados. Dentre estes destacam-se os métodos de pulso descontínuo, pulso híbrido e pulso polarizado. As estruturas formadas por estes métodos podem ser aplicadas em sensores e materiais fotônicos. Neste trabalho foram investigadas as influências dos parâmetros de pulso para a obtenção da alumina anódica porosa pelo método de anodização potenciostática com pulso polarizado. Foram apresentadas análises de dados a partir do ciclo de trabalho visto na literatura, onde traz importantes informações sobre a estrutura formada para as condições aplicadas e, além disto, novas formas de analisar os dados referentes aos pulsos, como a análise a partir da diferença de potencial e a frequência de pulso, este último complementando a análise do ciclo de trabalho. Como resultado foi possível observar que a espessura de alumina anódica porosa obtida é proporcional ao ciclo de trabalho aplicado, onde quanto maior o ciclo de trabalho, maior será a espessura obtida. A partir da diferença de potencial pôde-se analisar as diferenças nos parâmetros morfológicos e ópticos pela influência da tensão mínima negativa aplicada durante a anodização pulsada. A frequência de pulso, também abordada neste trabalho, foi utilizada para analisar diferentes períodos de pulsos para o mesmo ciclo de trabalho, demonstrando que variando o valor da frequência de pulso pode-se obter estruturas com valores distintos. Para o cálculo da porosidade foi desenvolvido um aplicativo que auxiliou na obtenção da distância entre poros, que é uma das variáveis utilizadas para o cálculo da porosidade. E com os valores de porosidade foi calculado o índice de refração efetivo de cada amostra para encontrar a sua espessura óptica efetivo (EOT, do inglês *Effective Optical Thickness*) e, por fim, a espessura do filme de alumina anódica obtido.

Palavras-chave: Alumina anódica porosa. Anodização pulsada. Anodização potenciostática com pulso polarizado. Frequência de pulso. Diferença de potencial.

ABSTRACT

Porous anodic alumina can be obtained, in addition to conventional methods such as potentiostatic and galvanostatic, or by pulsed method. Among these are the methods of discontinuous pulse, hybrid pulse and polarized pulse methods. The structures formed by these methods can be applied to sensors and photonic materials. In this work the influences of the pulse parameters for the porous anodic alumina were investigated by polarized pulse potentiostatic anodization. Data analysis was presented from the duty cycle seen in the literature, which provides important information about the structure formed for the applied conditions and, in addition, new ways of analyzing the data related to the pulse, such as the analysis of the potential difference and the pulse frequency, this latter complementing the analysis of the duty cycle. As a result it was possible to observe that the porous anodic alumina thickness obtained is proportional to the duty cycle applied, where the higher duty cycle, the greater the thickness obtained. From the potential difference, the differences in the morphological and optical parameters could be analyzed by the influence of the negative minimum voltage applied during the pulsed anodization. The pulse frequency, also discussed in this work, was used to analyze different pulse periods for the same duty cycle, demonstrating that can be obtained structures with different values by varying the value of the pulse frequency. For the porosity calculation, an application was developed that helped to obtain the pore distance, which is one of the variables used to calculate the porosity. With the porosity values, the effective refractive index of each sample was calculated to find the effective optical thickness (EOT) and, finally, the thickness of the obtained anodic alumina film.

Keywords: Porous anodic alumina. Pulsed anodization. Polarized pulse potentiostatic anodization. Pulse frequency. Potential difference.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Esquema ilustrando as interfaces de metal/óxido e óxido/eletrólito.....	24
Figura 2 - Esquema de formação da alumina anódica não-porosa: a) densidade de corrente obtida durante o processo e b) proporções da alumina anódica não-porosa antes e depois da anodização.....	25
Figura 3 - Esquema de formação da alumina anódica porosa: a) densidade de corrente obtida durante o processo e b) estrutura da alumina anódica não-porosa antes e depois da anodização.....	26
Figura 4 - Esquema comparando as estruturas de alumina anódica: do lado esquerdo a alumina anódica não-porosa e do lado direito a alumina anódica porosa.....	27
Figura 5 - Esquema de micrografia e os parâmetros morfológicos	29
Figura 6 – Exemplo de espectro de reflectância na caracterização óptica de um filme de AAO.....	30
Figura 7 - Exemplo de polimento mecânico para a superfície do alumínio	31
Figura 8 - Dissolução pelo eletropolimento dos picos na superfície do alumínio	32
Figura 9 - Exemplo de uma curva de anodização: a) modo galvanostático, b) modo potencioestático e c) esquema do crescimento da camada barreira e da camada porosa.	35
Figura 10 – Detalhe do pulso obtido na curva de anodização obtido para o método galvanostático com pulso híbrido para amostras de alumínio puro.....	39
Figura 11 – Diferentes formatos de pulsos para a anodização pulsada: a) pulso serrilhado, b) pulso sinusoidal e c) pulso quadrado.	40
Figura 12 – Geometrias de poros obtidas para a anodização pulsada: a) pulso serrilhado, b) pulso sinusoidal e c) pulso quadrado	41
Figura 13 - Esquema do método da anodização potencioestática com pulso polarizado.	43
Figura 14 – Disposição das peças durante a limpeza.....	48
Figura 15 – Esquema de montagem do sistema para o eletropolimento	49
Figura 16 - Esquema de anodização pelo método pulsado potencioestático: A – taxa de decaimento da corrente durante a formação da camada barreira; B - menor valor de corrente obtido durante a anodização; C – taxa de aumento da corrente durante a formação dos poros; e D – valor da corrente durante o estado estacionário.	52

Figura 17 - Curva de anodização obtida pelo método potencioestático com tensão de 10 V.....	55
Figura 18 - Comparação entre as curvas de anodização para as amostras anodizadas pelo método potencioestático com pulso polarizado com diferença de potencial de 15 V.....	56
Figura 19 - Comparação entre as curvas de anodização para as amostras anodizadas pelo método potencioestático com pulso polarizado com diferença de potencial de 11 V.....	59
Figura 20 - Curva de anodização obtida pelo método potencioestático com tensão de 20 V.....	62
Figura 21 - Comparação entre as curvas de anodização para as amostras anodizadas pelo método potencioestático com pulso polarizado com diferença de potencial de 25 V.....	63
Figura 22 - Comparação entre as curvas de anodização para as amostras anodizadas pelo método potencioestático com pulso polarizado com diferença de potencial de 21 V.....	65
Figura 23 - Micrografia de topo obtida por MEV para o método potencioestático com tensão de 10 V.....	68
Figura 24 - Comparação entre as micrografias de topo para as amostras anodizadas pelo método potencioestático com pulso polarizado com diferença de potencial de 15 V.....	69
Figura 25 - Comparação entre as micrografias de topo para as amostras anodizadas pelo método potencioestático com pulso polarizado com diferença de potencial de 11 V.....	70
Figura 26 - Micrografia de topo obtida por MEV para o método potencioestático com tensão de 20 V.....	71
Figura 27 - Comparação entre as micrografias de topo para as amostras anodizadas pelo método potencioestático com pulso polarizado com diferença de potencial de 25 V.....	72
Figura 28 - Comparação entre as micrografias de topo para as amostras anodizadas pelo método potencioestático com pulso polarizado com diferença de potencial de 21 V.....	73
Figura 29 - Influência da diferença de potencial no diâmetro dos poros.....	74

Figura 30 - Influência da diferença de potencial na densidade de poros	75
Figura 31 - Influência da diferença de potencial na porosidade	76
Figura 32 – Espectros de reflectância das amostras produzidas pelo método potenciostático de 10 V e 20 V.....	77
Figura 33 - Espectros de reflectância das amostras produzidas pelo método potenciostático com pulso polarizado e diferença de potencial de: a) 25 V, b) 21 V, c) 15 V e d) 11 V	78
Figura 34 – Parâmetros de entrada para a programação no LabView.....	92
Figura 35 – LabView: Início do processo	93
Figura 36 - LabView: Transição entre as tensões ajustadas no início do processo (Parte 1)	94
Figura 37 - LabView: Transição entre as tensões ajustadas no início do processo (Parte 2)	95
Figura 38 - LabView: Finalização do processo.....	96
Figura 39 – Interface principal da Unity.....	97
Figura 40 – Tela de seleção de amostras	98
Figura 41 – Tela de análise da amostra selecionada	99
Figura 42 – Exemplo da imagem produzida pelo programa, a partir dos dados da amostra 11, para o cálculo de distância entre poros.....	100
Figura 43 – Comparação entre a imagem obtida pelo ImageJ® e a imagem obtida pelo aplicativo	101

LISTA DE EQUAÇÕES

Equação 1: Dissolução do alumínio na interface metal/óxido

Equação 2: Dissociação da água

Equação 3: Formação da alumina na interface metal/óxido e interface óxido/eletrólito

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

Equação 5: Densidade de poros (1ª forma)

Equação 6: Porosidade

Equação 7: Equação de Fabry-Pérot

Equação 8: Equação de *Brugemann*

Equação 9: Ciclo de trabalho

Equação 10: Frequência de pulso

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Condições utilizadas para as anodizações estudadas: método pulsado (amostras 1-16) e método potencioestático (17-18).....	51
Tabela 2 - Parâmetros eletroquímicos obtidos a partir da curva de anodização do alumínio para o método potencioestático com pulso polarizado com diferença de potencial de 15 V e a partir da curva da anodização pelo método potencioestático de 10 V para efeito de comparação.	57
Tabela 3 - Parâmetros eletroquímicos obtidos a partir da curva de anodização do alumínio para o método potencioestático com pulso polarizado com diferença de potencial de 11 V.....	61
Tabela 4 - Parâmetros eletroquímicos obtidos a partir da curva de anodização do alumínio para o método potencioestático com pulso polarizado com diferença de potencial de 25 V.....	64
Tabela 5 - Parâmetros eletroquímicos obtidos a partir da curva de anodização do alumínio para o método potencioestático com pulso polarizado com diferença de potencial de 21 V.....	66
Tabela 6 – Espessuras de todas as amostras a partir dos dados de reflectância.....	79

LISTA DE ABREVIações

Sentença	Abreviação
Alumina anódica porosa	AAP
Espessura óptica efetiva	EOT
Microscopia eletrônica de varredura	MEV

Sumário

EPÍGRAFE.....	5
AGRADECIMENTOS.....	6
RESUMO.....	7
ABSTRACT.....	8
LISTA DE FIGURAS.....	9
LISTA DE EQUAÇÕES.....	12
LISTA DE TABELAS.....	13
LISTA DE ABREVIÇÕES.....	14
1. INTRODUÇÃO.....	17
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	21
2.1. ALUMINA ANÓDICA POROSA.....	21
2.2. PRÉ-TRATAMENTO.....	30
2.3. ANODIZAÇÃO.....	32
2.4. ANODIZAÇÃO PULSADA.....	37
3. OBJETIVOS.....	45
3.1. OBJETIVOS GERAIS.....	45
3.2. OBJETIVOS ESPECÍFICOS.....	45
4. MATERIAIS E MÉTODOS.....	47
4.1. PRÉ-TRATAMENTO.....	47
4.2. ANODIZAÇÃO.....	49
4.3. CARACTERIZAÇÕES.....	51
5. RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	55
6. CONCLUSÃO.....	81
APENDICE - A.....	91
APENDICE - B.....	97

1. INTRODUÇÃO

A alumina anódica é a camada de óxido formada sobre o alumínio a partir do processo de anodização^[1-4]. A partir dos parâmetros utilizados na anodização pode-se controlar a estrutura de alumina anódica que será formada^[1-40]. A camada de alumina anódica pode ser porosa ou não-porosa, onde neste último utiliza-se eletrólitos com pH neutro durante a anodização^[1-2]. A alumina tem aplicações em diversas áreas, como na saúde^[34-48], revestimento^[49-52], templates^[53-60], sensores^[65-77], entre outras.

Durante o preparo da amostra acontece a etapa de pré-tratamento que poderá influenciar na estrutura de alumina anódica formada sobre o substrato de alumínio. O objetivo do pré-tratamento é diminuir a rugosidade da superfície^[1-2]. O primeiro procedimento que é, geralmente, utilizado durante o pré-tratamento é o polimento mecânico que tem como foco diminuir as impurezas, geralmente utilizado para alumínio com menor grau de pureza, e as ranhuras formadas durante o processo de fabricação do alumínio^[1, 78]. O desengraxe é o procedimento para a remoção de possíveis sujeiras e gorduras obtidas no procedimento de polimento mecânico^[79]. O eletropolimento é o procedimento mais utilizado para o pré-tratamento do alumínio por ter maior eficiência na diminuição da rugosidade da sua superfície^[82-88]. É comum também encontrar combinações destes procedimentos para melhorar a eficiência do pré-tratamento.

A anodização pode ser galvanostática^[31] ou potencioestática^[89], onde a diferença é a fonte que está sendo aplicada no processo podendo ser tensão ou corrente, respectivamente. O regime aplicado durante o processo depende do eletrólito utilizado^[11] e pode ser *Mild Anodization*^[11], para intensidades brandas da tensão ou corrente aplicada, ou *Hard Anodization*^[11], para anodizações com intensidades elevadas. O processo de produção da alumina anódica porosa pode ser feito em uma ou duas etapas de anodização formando, geralmente, poros mais organizados com o processo de duas etapas. Porém, o processo de produção em duas etapas utiliza componentes químicos perigosos para o ambiente, como o caso do óxido crômico que é utilizado durante a etapa de remoção do óxido, entre a primeira e a segunda anodização. Atualmente muitos pesquisadores estão estudando formas de se obter poros bem organizados utilizando somente uma etapa na anodização, para evitar a utilização de compostos químicos indesejáveis para o Meio Ambiente.

Um dos métodos utilizados recentemente para a produção de alumina anódica porosa e que apresenta uma boa organização dos poros formados é a anodização pulsada. Neste modo de anodização o alumínio é anodizado de forma semelhante ao método potencioestático/galvanostático, porém a tensão - ou a corrente - é aplicada a partir de pulsos utilizando duas intensidades diferentes, sendo denominadas tensão máxima e tensão mínima, no caso do pulso de tensão. Como a espessura da alumina anódica produzida durante a anodização é proporcional à densidade de carga aplicada durante o processo^[1], esta mudança de intensidade durante o processo gerará diferença nos diâmetros dos poros formados e na espessura final do óxido.

A anodização pulsada utiliza, como comentado anteriormente, dois valores fixos aplicados ao sistema, podendo ser valores de tensão ou de densidade de corrente. A anodização pulsada pode ser classificada em três diferentes tipos: com pulso descontínuo, com pulso híbrido e com pulso polarizado. A anodização com pulso descontínuo ocorre quando se controla o valor da tensão máxima mantendo sempre a tensão mínima em zero. Na anodização com pulso híbrido ocorre a transição entre os regimes de *Hard Anodization* e *Mild Anodization*, ou seja, a transição entre tensões altas e baixas. Já a anodização com pulso polarizado ocorre quando a tensão máxima tem um valor positivo e a tensão mínima tem o valor negativo e, geralmente, próximo de zero.

No modo de anodização com pulso polarizado o alumínio é anodizado semelhante ao método potencioestático/galvanostático, porém, a tensão ou a corrente, é aplicada a partir de pulsos utilizando um valor positivo (tensão máxima) e um valor negativo (tensão mínima). Como durante a anodização ocorre a produção de calor, há um aumento de temperatura afetando negativamente a organização dos poros, e o valor negativo do pulso tem como vantagem a dissipação do calor gerado pela anodização, diminuindo a interferência na produção dos poros bem organizados^[18, 95, 98]. Os poros formados pela anodização com pulso híbrido têm diferentes estruturas que acompanham o tipo de pulso que é aplicado. Isto faz com que as propriedades ópticas sejam diferentes sendo possível ter um controle maior da estrutura obtida a partir do pulso, e gerando aplicações que dependam do índice de refração da amostra, como por exemplo, os cristais fotônicos.

Este trabalho se propõe a analisar as influências dos parâmetros de pulso aplicados durante a anodização potencioestática com pulso polarizado, de modo a ter

melhor controle sobre os poros formados. As condições analisadas serão: a influência da diferença de potencial entre as tensões aplicadas e a influência dos períodos de aplicação dos patamares superior e inferior de tensão do pulso, resultando em informações como o ciclo de trabalho e a frequência de pulso e sua influência na morfologia e nas propriedades ópticas das amostras preparadas.

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1. ALUMINA ANÓDICA POROSA

A Alumina Anódica Porosa é o óxido de alumínio produzido a partir do processo de anodização^[1-4]. A estrutura formada é dependente dos parâmetros aplicados durante a anodização^[1-4]. Estes parâmetros incluem: o número de etapas^[1-3, 5-9], tipo^[11-15] e concentração^[11-13, 16-18] do eletrólito utilizado, temperatura^[18-21], duração da anodização^[22-23], tipo de regime – *Mild*^[22, 24-25] ou *Hard*^[22, 26-28] - e o método que pode ser potenciostático^[29-30] ou galvanostático^[29, 31]. A anodização pelo método pulsado foi desenvolvida recentemente^[5, 18, 23] e, além dos parâmetros utilizados na anodização simples, há também os parâmetros de pulso, que consiste nas intensidades máxima e mínima^[18, 23], o período da aplicação de cada pulso^[32] e, como consequência, obtendo o ciclo de trabalho^[18, 32]. A maior parte das suas aplicações é obtida por conta da estrutura auto-organizada formada durante a anodização e que são intensificadas com o controle dos parâmetros comentados anteriormente^[32-40].

Nas últimas décadas houve muito estudo e desenvolvimento de aplicações utilizando a alumina anódica. A alumina anódica é utilizada com frequência para o desenvolvimento de nanomateriais com aplicações na área da saúde por conta do baixo custo de produção, biocompatibilidade, facilidade no controle da estrutura formada, como geometria dos poros e sua superfície, conforme descrito por Santos e colaboradores^[34]. Por conta das suas vantagens estruturais, a alumina anódica pode ser utilizada para diversas aplicações médicas, como liberação de fármacos^[34-35, 41-43], para avaliação de toxicidade^[43-46], para o crescimento de tecidos^[35-47], para auxiliar no diagnóstico de doenças^[48], entre outras. Segundo Santos e colaboradores^[34], a alumina anódica é utilizada para aprimorar a liberação de fármacos por conta das suas características geométricas, como o diâmetro e uniformidade dos poros, por exemplo. A avaliação de toxicidade mostra que a alumina anódica é considerada bioinerte, e pode ser utilizado para detecção de câncer de mama, como aponta estudos de Wang e colaboradores^[46]. Altuntas e colaboradores^[35] fabricaram a alumina anódica com diâmetros de poros de 100 e 250 nm para aprimorar a adesão de células do tecido nervoso aumentando a sua taxa de crescimento. Nematí e colaboradores^[48] demonstram em seu trabalho a seletividade química de um sensor enzimático para o diagnóstico de doenças gastrointestinais a partir de estruturas formadas com filmes

fotônicos de alumina anódica. Além das aplicações na área de saúde algumas outras aplicações para a alumina anódica são para revestimentos de materiais^[49-52], transporte iônico^[53], templates para formação de nanodots^[54-56], de nanofios^[56-60] a partir dos poros formados, membranas^[61-64], para a produção de sensores^[65-75], entre outras aplicações. Fabricando a alumina anódica não-porosa com a adição de oxalato de amônio, Senbahavalli e colaboradores^[49] desenvolveram um revestimento com menor grau de imperfeições, o que melhora a resistência a corrosão do material. Norek e Krasiński^[52] estudaram o controle da molhabilidade da água na superfície da alumina anódica porosa e perceberam que é dependente da porosidade, onde valores próximos de 50 % apresentam o maior ângulo de contato ($\sim 102^\circ$), ou seja, é o ponto em que o material se torna mais hidrofóbico. Fukutsuka e colaboradores^[53] desenvolveram um eletrodo poroso para condução iônica utilizando membranas de alumina anódica porosa, onde o transporte iônico ocorre através dos poros formados na estrutura. Hu e He^[54] produziram filmes de silício com nanodots utilizando a alumina anódica porosa como template, onde os diâmetros dos poros definem o tamanho dos nanodots formados no filme. Sabzi, Kant e Losic^[56] fabricaram materiais de hexacianoferrato de níquel em diferentes nanomorfologias utilizando estruturas de alumina anódica e que podem ter aplicações como sensores magnéticos e eletroquímicos, por exemplo. Zhou e colaboradores^[61] desenvolver uma aplicação de membranas de alumina anódica para a litografia através de nanoimpressão-UV. Na produção de sensores utiliza-se a alumina para o desenvolvimento juntamente com outros elementos que sejam interessantes para produzir o sensor de interesse. Estes elementos podem ser a prata, que é usada para o desenvolvimento de substratos ativos tornando-se um sistema extremamente sensível para análises quantitativas e qualitativas, segundo Jakobsen e colaboradores^[57], ou utilizar a membrana da alumina, a partir da sua estrutura, difusão e retenção, para intensificar a resposta óptica de sensores de glicose, de acordo com o trabalho de Boss e colaboradores^[70], entre outros.

Por ser um óxido, a alumina anódica é composta por átomos de oxigênio juntamente com os átomos de alumínio^[1-4]. Ainda podem haver incorporações de outros elementos contidos no eletrólito^[36-37], como será visto mais adiante. A alumina anódica é um material isolante e, por isto, durante a anodização há a variação da corrente ou da tensão, dependendo se o método é, respectivamente, potenciostático

ou galvanostático. A camada de alumina anódica também pode ser denominada como membrana, mas esta nomenclatura é utilizada com maior frequência quando se retira o substrato de alumínio contido juntamente com a alumina anódica. Sua estrutura pode ser definida como metal/óxido/eletrólito, onde a interface mais interna é a metal/óxido e a mais externa a interface óxido/eletrólito^[1, 38], como ilustrada na Figura 1. A camada inicial da alumina formada é denominada camada barreira, possui estrutura compacta e localiza-se logo acima da superfície do metal^[39-40]. A sua formação ocorre a partir da dissolução do alumínio, na superfície do substrato, liberando íons Al^{3+} pela interface metal/óxido, e a migração de oxigênio para o interior do substrato, que ocorre primeiramente pela interface óxido/eletrólito e depois pela interface metal/óxido, pois o oxigênio necessita estar em contato com a superfície do alumínio metálico para ocorrer a oxidação^[1, 38]. As reações que regem a formação da alumina anódica porosa estão descritas abaixo, onde a Equação 1 apresenta a dissolução do alumínio na superfície do substrato na interface metal/óxido liberando íons Al^{3+} , a Equação 2 é a hidrólise da água que ocorre na interface óxido/eletrólito liberando os íons O^{2-} que migram para o interior do substrato e a Equação 3 é a formação da alumina anódica nas interfaces óxido/eletrólito e metal/óxido^[1] a partir dos íons Al^{3+} e O^{2-} liberados:

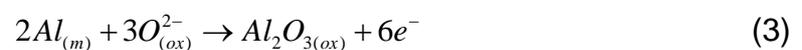
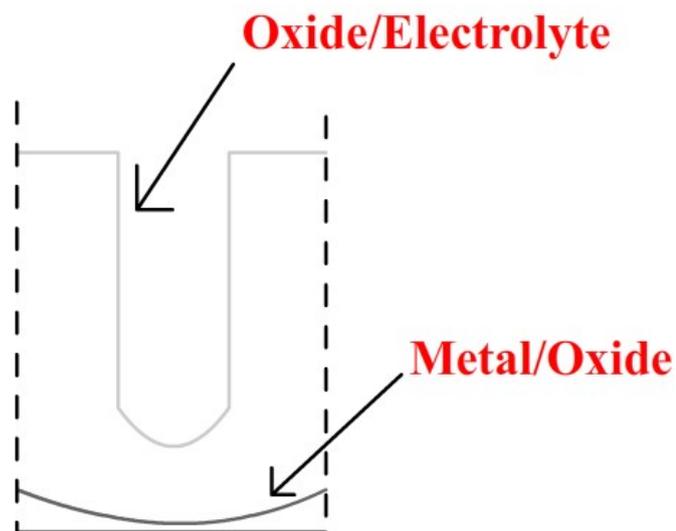


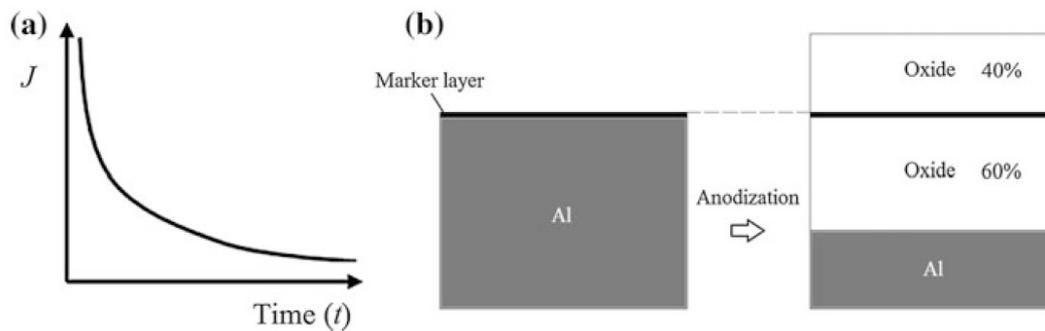
Figura 1 - Esquema ilustrando as interfaces de metal/óxido e óxido/eletrólito



Fonte: Elaborada pelo autor

Caso o eletrólito utilizado seja de pH neutro, geralmente entre 5 e 7, a camada de alumina anódica formada é denominada alumina anódica não-porosa, ou simplesmente camada barreira^[1]. É uma camada fina, compacta e insolúvel no eletrólito utilizado para a anodização e, por conta disto, há a ausência de poros em sua estrutura^[1-2]. Neste caso ocorre somente o decaimento da corrente porque a camada não-porosa tende somente a crescer, e quanto maior a espessura da camada, mais isolante será o material, ou seja, menor será o valor da corrente passando pelo mesmo. Segundo alguns autores, o crescimento da camada de alumina anódica não-porosa ocorre na interface metal/óxido com 60 % do seu volume total e na interface óxido/eletrólito corresponde à 40%, já que não há dissolução na superfície^[1]. A migração externa dos íons Al^{3+} influencia na formação da alumina anódica na interface óxido/eletrólito e a migração interna de O^{2-} influencia na formação da alumina anódica na interface metal/óxido, como pode ser observado na Figura 2b^[1].

Figura 2 - Esquema de formação da alumina anódica não-porosa: a) densidade de corrente obtida durante o processo e b) proporções da alumina anódica não-porosa antes e depois da anodização.



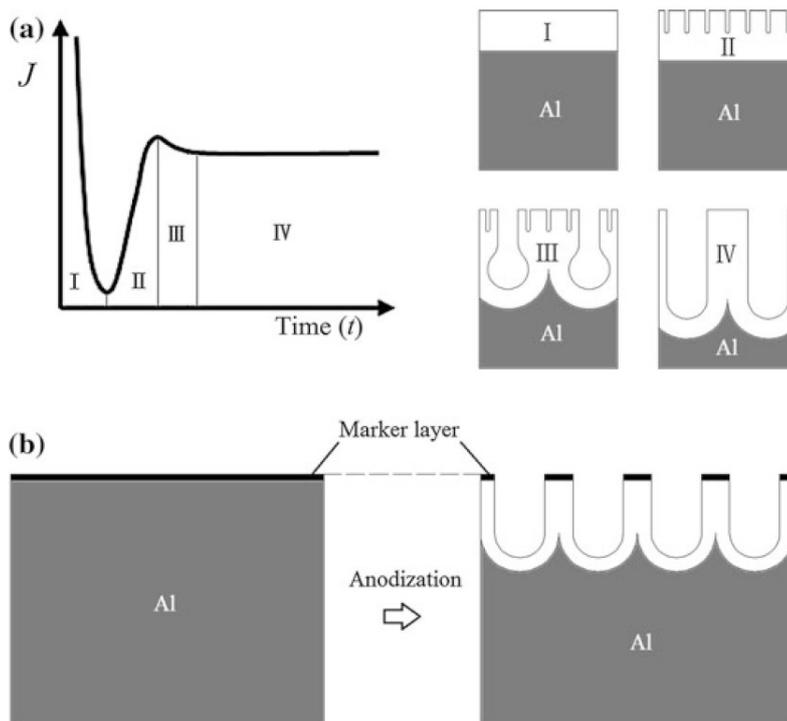
Fonte: Losic, D.; Santos, A. *Nanoporous Alumina: Fabrication, Structure, Properties and Applications*^[1].

Quando o eletrólito em que ocorre a anodização tem o pH ácido, como oxálico, sulfúrico e fosfórico^[1], ou em alguns casos básico, como boratos e oxalatos^[1-31], ocorre a dissolução da camada formada acima da camada barreira sendo denominada camada porosa e localizada na interface óxido/eletrólito^[1-40]. A estrutura de alumina porosa pode ser obtida em pH baixo ou alto^[1-31], visto que a alumina é um óxido de caráter anfótero. A camada de alumina formada é constantemente dissolvida durante o processo, quando aplicada determinadas condições, o que implica no surgimento dos poros^[1-2, 11]. A Figura 3b ilustra a variação da densidade de corrente obtida para a formação da alumina anódica porosa e pode-se observar que a primeira etapa do processo (Fase I) ocorre o mesmo fenômeno observado para a formação da alumina anódica não-porosa, o que demonstra que primeiramente é formada a camada barreira, ou não-porosa, para os dois processos e que após um determinado tempo, que será dependente das condições aplicadas, ocorre a nucleação dos poros, como pode ser observado na segunda etapa do processo (Fase II). Segundo Baron-Wiechec e colaboradores^[76], após o início da nucleação dos poros ocorre a nucleação de poros principais, que são os poros que continuam a crescer durante a anodização obstruindo o crescimento de poros vizinhos. Como resultado ocorre a terceira etapa do processo (Fase III), onde parte dos poros começam a sobressair, aumentando as suas dimensões e obliterando o crescimento de poros vizinhos, e ocorre a queda da corrente por causa disto. E, por fim, a quarta etapa do processo (Fase IV) que ocorre a estabilização entre a formação e a dissolução da camada porosa. A estrutura porosa, diferente da estrutura não-porosa, tem o crescimento da camada de alumina

anódica porosa sempre abaixo da marcação da camada, ilustrada na Figura 3b, por causa do processo de dissolução que ocorre durante a anodização. Durante o processo de dissolução a migração interna dos íons oxigênio ocorre por aberturas atravessando as interfaces como comentado acima^[1, 38]. Os íons oxigênio são fornecidos a partir da hidrólise, como pode ser observado na Equação 2, e também pelo processo de dissolução da alumina, conforme apresentado na Equação 4^[1]:



Figura 3 - Esquema de formação da alumina anódica porosa: a) densidade de corrente obtida durante o processo e b) estrutura da alumina anódica não-porosa antes e depois da anodização.

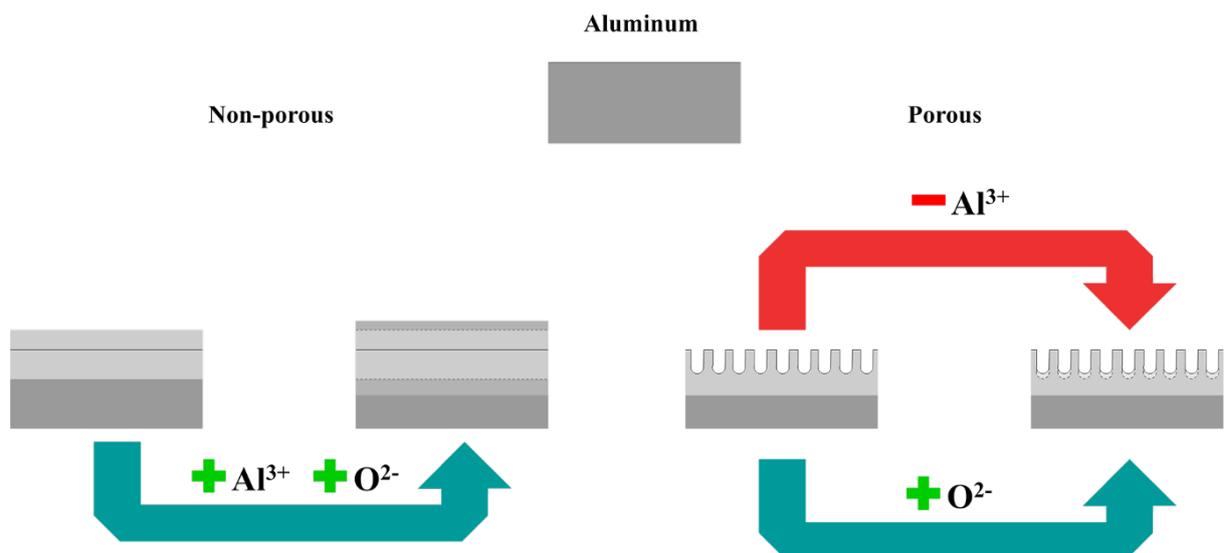


Fonte: Losic, D.; Santos. A. *Nanoporous Alumina: Fabrication, Structure, Properties and Applications*.^[1]

Como visto anteriormente, a principal diferença entre as duas estruturas de alumina anódica se dá pela influência do pH do eletrólito e as condições experimentais utilizadas. Como resultado a solubilidade da estrutura não-porosa no eletrólito é menor do que a solubilidade da estrutura porosa, onde há a taxa de dissolução que influencia na produção dos poros^[1]. A Figura 4 ilustra os dois tipos de estrutura formadas pela alumina anódica. A alumina anódica não-porosa, esquematizada no lado esquerdo da Figura 4, apresenta somente a incorporação dos íons O^{2-} e a

mobilização dos íons Al^{3+} no sentido da camada de alumina anódica, sendo formada acima e abaixo da superfície inicial do alumínio metálico^[1]. Já a camada porosa tem a sua estrutura formada pela dissolução de íons Al^{3+} na interface óxido/eletrólito, e são incorporados novamente, junto com os íons O^{2-} provenientes do eletrólito, na camada porosa a partir dos poros^[1, 38]. Por conta do processo de dissolução a superfície da camada porosa pode-se localizar no mesmo nível da superfície do alumínio metálico antes do processo de anodização dependendo da solubilidade do óxido no eletrólito^[1, 38].

Figura 4 - Esquema comparando as estruturas de alumina anódica: do lado esquerdo a alumina anódica não-porosa e do lado direito a alumina anódica porosa.



Fonte: Elaborada pelo autor

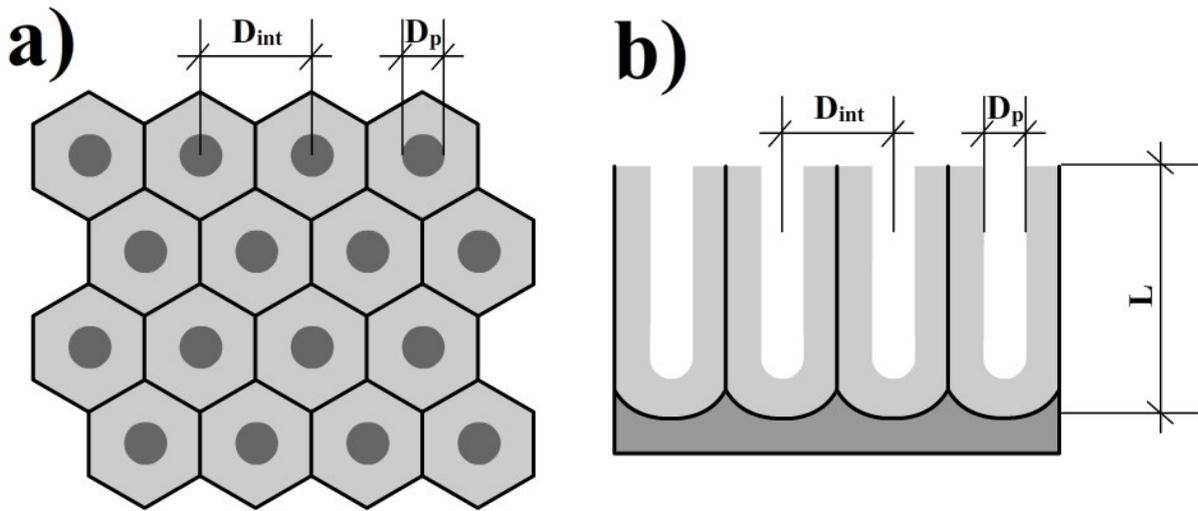
As caracterizações feitas com mais frequência para a alumina anódica porosa são referentes às suas propriedades morfológicas e propriedades ópticas. Como em certas condições a anodização do alumínio produz camada de alumina anódica com poros na escala nanométrica é necessário utilizar equipamentos para obter imagens, denominadas micrografias, nesta escala para poder analisar os resultados. Geralmente, utilizam-se Microscópios Eletrônicos para fazer estas observações e, no caso da alumina anódica porosa, como é feita uma análise superficial, é comum fazer análises utilizando o Microscópio Eletrônico de Varredura (MEV). Este tipo de microscópio reproduz a micrografia da superfície da amostra utilizando a interação dos elétrons, a partir de um feixe de elétrons, varrendo toda a superfície do material^[77]. Para a obtenção da micrografia é necessário que o material seja condutor no momento

da caracterização e, para o caso de amostras isolantes, é comum utilizar materiais condutores, como fitas-carbono e cola de prata por exemplo, para que a amostra não queime com a concentração de elétrons retidos em sua superfície. A Figura 5 apresenta um esquema de micrografia obtida pelo MEV para a alumina anódica porosa, o cinza com tom escuro representa o alumínio metálico utilizado para o processo de anodização e o cinza com tom mais claro representa a alumina anódica formada. A partir da micrografia pode-se obter os parâmetros morfológicos, como o diâmetro dos poros D_p e a distância entre poros D_{int} . Estes parâmetros são obtidos, geralmente, pela micrografia de topo da amostra, como ilustrado na Figura 5a. A Figura 5b ilustra uma micrografia obtido pela análise da vista lateral da amostra, podendo observar toda a extensão dos poros e a espessura L do filme formado. Além destes parâmetros morfológicos podem ser obtidas informações sobre a densidade de poros na superfície da amostra, a porosidade e a regularidade. A densidade de poros ρ é a quantidade de poros que pode ser encontrado por unidade de área^[1] e pode ser calculada através da Equação 5. Onde n é a quantidade de poros e S é a área da alumina anódica. Uma maior densidade de poros pode resultar em uma maior área de contato podendo ser funcionalizada mais facilmente, segundo Losic e colaboradores^[1]. A porosidade P é a taxa da superfície ocupada por poros e influencia nas propriedades ópticas da amostra^[1], como o índice de refração por exemplo, podendo ser encontrada pela equação 6.

$$\rho = \frac{n}{S} \quad (5)$$

$$P = \frac{\pi}{2\sqrt{3}} \cdot \left(\frac{D_p}{D_{int}} \right)^2 \cdot 100\% \quad (6)$$

Figura 5 - Esquema de micrografia e os parâmetros morfológicos



Fonte: Elaborada pelo autor

Para a caracterização óptica podem ser feitas análises obtendo informações sobre a fotoluminescência da amostra e a sua reflectância. A partir da fotoluminescência podem ser obtidas informações sobre a espessura das amostras, a partir da espessura óptica efetiva (EOT, do inglês *Effective Optical Thickness*), e sobre as vacâncias de oxigênio que podem surgir durante a produção da alumina anódica. A reflectância tem como resposta o espectro da amostra, conforme exemplo na Figura 6, onde pode-se obter informações sobre a espessura óptica efetiva com o auxílio da equação 7, conhecida como equação de Fabry-Pérot. Com o valor da porosidade da amostra obtido pode-se calcular o índice de refração efetivo da amostra a partir da equação de Bruggemann, conforme apresentado abaixo na equação 8:

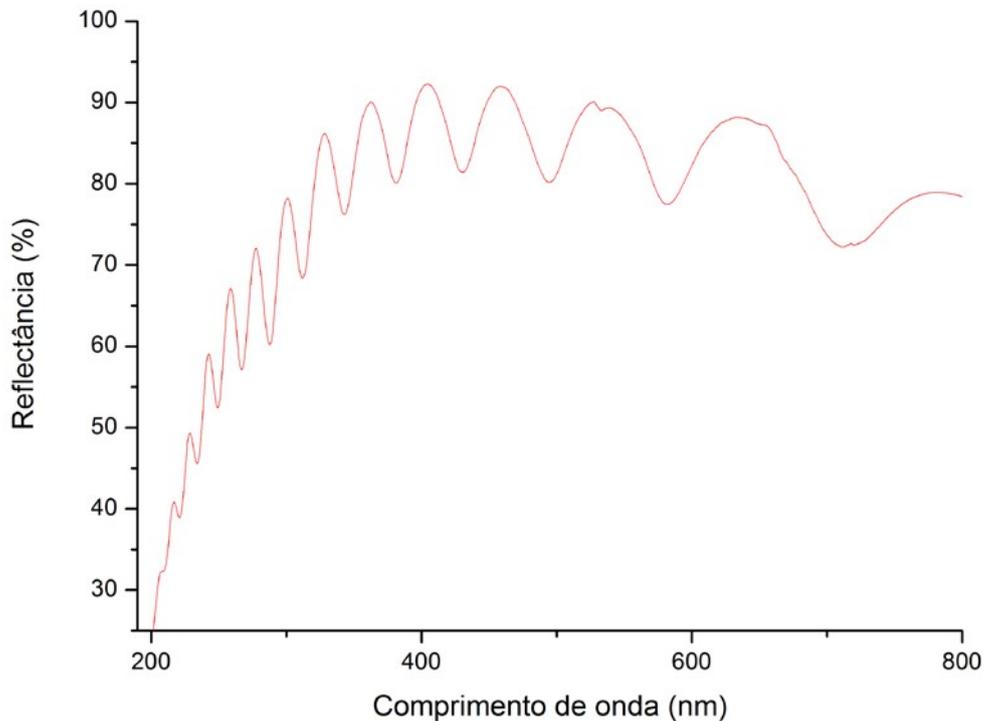
$$m\lambda = 2 \cos \theta \cdot n_{eff} \cdot L \quad (7)$$

$$(1 - P) \cdot \frac{n_{alumina}^2 - n_{eff}^2}{n_{alumina}^2 + n_{eff}^2} + P \frac{1 - n_{eff}^2}{1 + n_{eff}^2} = 0 \quad (8)$$

Para a equação de Fabry-Pérot, equação 7, m é o número de franjas de interferência no comprimento de onda λ , e L é a espessura do filme de alumina anódica porosa. A partir da equação de Fabry-Pérot pode-se obter a espessura óptica

efetiva $EOT = n_{eff} \cdot L$. Já na equação de Bruggemann, equação 8, $n_{alumina}$ é o índice de refração da alumina e n_{eff} é o índice de refração efetivo da alumina porosa.

Figura 6 – Exemplo de espectro de reflectância na caracterização óptica de um filme de AAO.



Fonte: Elaborada pelo autor

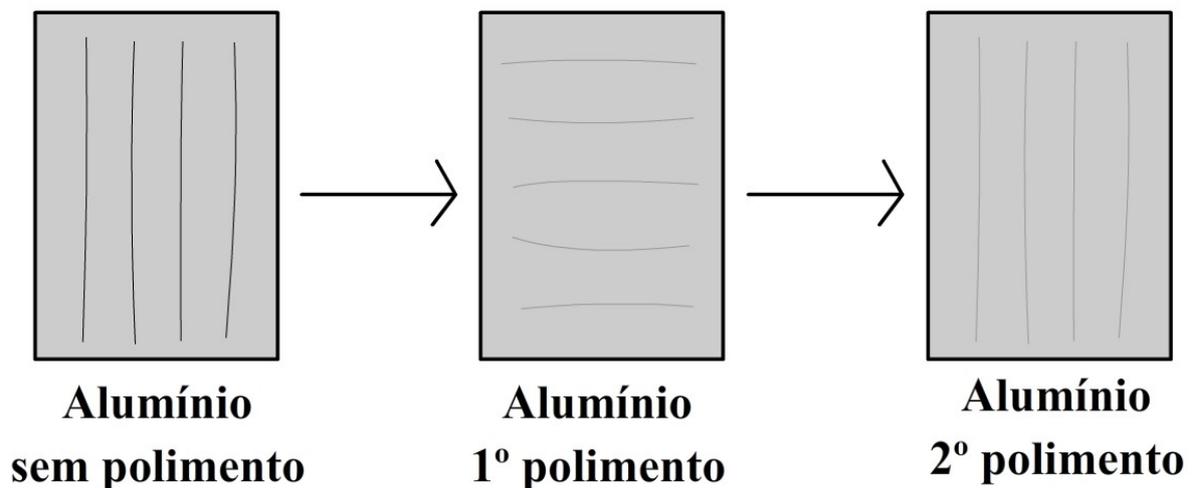
2.2. PRÉ-TRATAMENTO

Para obter melhor organização na estrutura da alumina anódica porosa é feito, em geral, o preparo das amostras a partir da etapa de pré-tratamento. Isto se dá pelo fato de que uma superfície com pouca rugosidade é mais eficiente para a formação de estruturas mais organizadas^[1-2], pois desta forma o crescimento dos poros tem maior tendência de direcionamento perpendicular à superfície do substrato. No pré-tratamento do alumínio são feitos procedimentos para que a estrutura fique com a superfície mais plana e, com isso, o crescimento da camada de alumina anódica seja mais organizado. Os procedimentos no pré-tratamento do alumínio que podem ser feitos para conseguir estruturas mais organizadas durante a anodização consiste no tratamento da superfície e a escolha do grau de pureza do alumínio. Em geral, para o alumínio puro somente o eletropolimento é o suficiente para ter uma boa superfície e

obter poros mais organizados durante a anodização, porém, quando se anodiza alumínio com baixo grau de pureza torna-se necessário outros procedimentos durante o pré-tratamento, como o polimento mecânico ou químico^[1].

O polimento mecânico é um método de transformação física utilizado para tirar impurezas e falhas que podem ter sido geradas durante a produção do alumínio e pode ser feito com a ajuda de um equipamento ou manualmente. Em geral, é utilizado para alumínios com menor grau de pureza, por apresentarem maior número de imperfeições e impurezas na superfície^[1, 78]. A Figura 7 exemplifica uma forma de se polir o alumínio com o auxílio de lixas. No exemplo da Figura 7 a lixa é aplicada na superfície do alumínio perpendicularmente às ranhuras iniciais do alumínio e depois é novamente aplicada na direção perpendicular ao novo direcionamento das ranhuras. Após o polimento é realizado o processo de desengraxar da superfície que consiste em minimizar a quantidade de sujeira e gordura na superfície da amostra que pode ter ocorrido durante a produção da amostra ou a manipulação durante o processo de polimento mecânico^[79], como a aderência de partículas da lixa sobre a superfície do alumínio.

Figura 7 - Exemplo de polimento mecânico para a superfície do alumínio

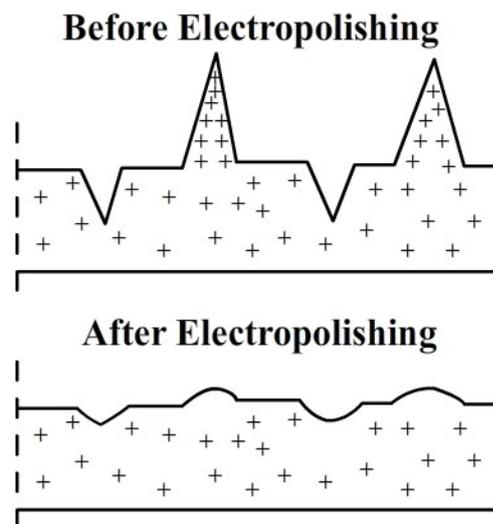


Fonte: Elaborada pelo autor

O tratamento químico é feito a partir da reação com solventes para modificar a superfície da amostra de modo a maximizar a eficiência da anodização, com o mesmo objetivo do polimento mecânico, ou seja, eliminando impurezas e falhas na superfície. Há trabalhos em que se utilizam soluções básicas e ácidas para o tratamento de

superfície de forma a obter melhor resposta durante a anodização^[80-81]. Para melhorar ainda mais a superfície do alumínio – obtendo uma superfície mais plana - pode-se utilizar o eletropolimento, que nada mais é do que um método de polimento eletroquímico com a finalidade de acabamento da superfície^[82]. No eletropolimento a amostra entra em contato com o eletrólito - um ácido - e ao fornecer uma corrente ocorre a diminuição da rugosidade da amostra pela dissolução de regiões do substrato com maior energia livre. ^[83-88]. A dissolução ocorre em pontos específicos onde a carga positiva é máxima e localiza-se em todos os picos formados na amostra, como ilustrado na Figura 8. Para o eletrólito utilizado durante o eletropolimento há trabalhos em que uma solução de ácido perclórico com etanol produz uma superfície plana o suficiente para ter poros organizados após a anodização do alumínio^[86-87]. É recomendado também efetuar o eletropolimento em temperaturas baixas para manter a densidade de corrente alta e prevenir queima na superfície e, como consequência, intensificar a regularidade na estrutura^[87]. Para melhor resultado é comum combinar os diferentes tipos de tratamento de forma a aumentar a eficiência da anodização.

Figura 8 - Dissolução pelo eletropolimento dos picos na superfície do alumínio



Fonte: Elaborada pelo autor

2.3. ANODIZAÇÃO

A anodização é um processo eletroquímico no qual o metal de interesse é o ânodo da célula, em que ocorre a oxidação, e utiliza-se um material no cátodo que tenha o menor grau de reatividade possível para não haver interferência, sendo,

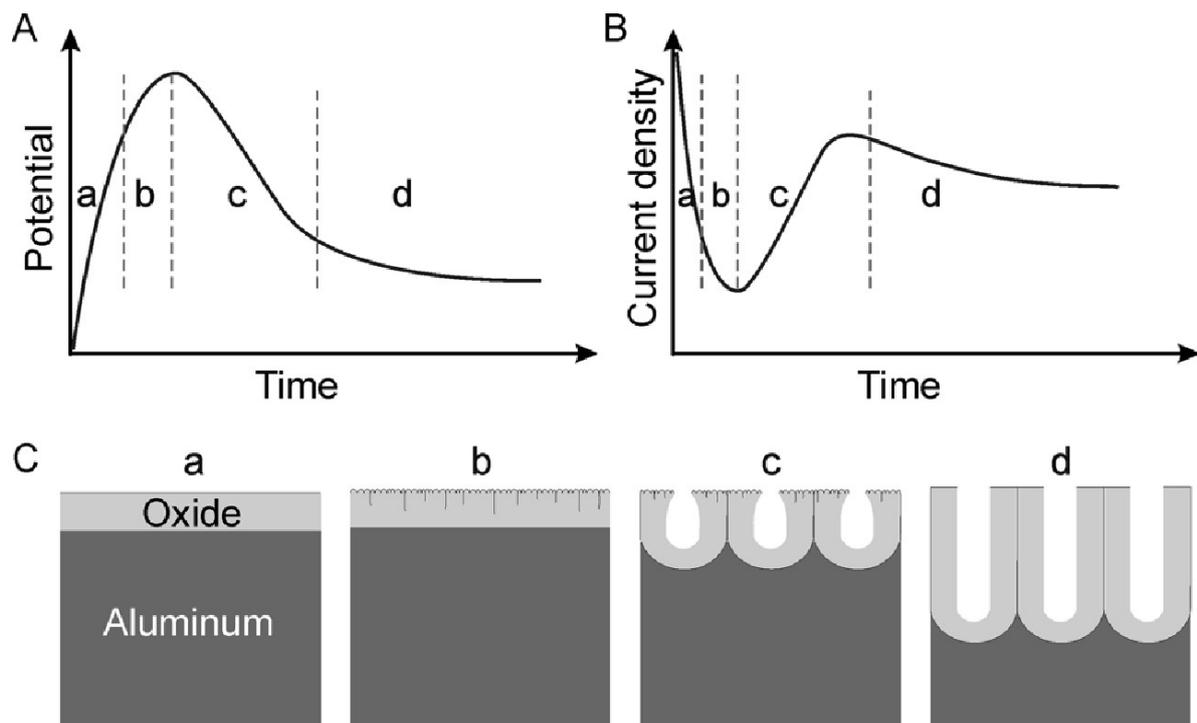
geralmente, utilizado a platina. No processo de anodização ocorre a formação de uma camada sobre o metal composta do próprio metal oxidado. Dentre os metais, existe uma classe de material em que tem grande interesse para este processo que são chamados de metais-válvulas, dos quais têm como característica principal a de sofrerem somente a oxidação e não a redução, ou seja, o metal funciona como um diodo controlando o fluxo da corrente para somente uma direção. O grupo dos metais-válvulas é composto pelo alumínio, tungstênio, titânio, tântalo, háfnio, nióbio e zircônio, sendo o primeiro deles o metal de interesse para este trabalho. O alumínio é frequentemente utilizado para a anodização com diversas aplicações, pelas suas propriedades físicas, biocompatibilidade e baixo custo para adquiri-lo, como descrito anteriormente. Quando o alumínio é anodizado em determinadas condições, como por exemplo o processo de anodização em duas etapas, observadas primeiramente por Masuda e Fukuda^[4], formam-se estruturas hexagonais bem organizadas contendo grande densidade de poros.

A alumina anódica é um material utilizado desde o início do século XX, onde suas aplicações tinham a principal finalidade de proteger o material contra corrosão^[1]. Em 1923, foi a primeira vez em que a anodização do alumínio foi realizada em escala industrial utilizando o ácido crômico^[89]. Um pouco mais adiante, em 1927, a anodização do alumínio foi executada com o ácido sulfúrico utilizado como eletrólito^[89]. Na década de 50 foi introduzido o ácido oxálico para a anodização^[89]. O regime de *Hard Anodization* é mais antigo e foi muito utilizado pela indústria, porém sua estrutura tinha poros muito desordenados e uniformidade na célula^[1]. O que levou ao estudo em condições mais brandas culminando no desenvolvimento do método de anodização em duas etapas, proposto por Masuda em 1995^[4].

A Figura 9, retirada do trabalho de Sulka e colaboradores^[2], mostra as curvas típicas obtidas pela anodização galvanostática (Figura 9A) e potenciostática (Figura 9B), representando esquematicamente a formação da camada barreira e da camada porosa (Figura 9C). Considerando o método potenciostático, a anodização inicia-se com o processo de oxidação da superfície do metal (Figura 9B – Fase a e Figura 9C – Fase a) em que está em contato com o eletrólito e pode ser executado com uma face ou duas-faces. No método de duasfaces o substrato é emergido no eletrólito de modo que as duas superfícies estejam expostas e o crescimento da camada de óxido ocorre simultaneamente nas duas faces. Já no método de uma face, somente uma

das duas faces está em contato com o substrato e, além disto, pode-se limitar a anodização para uma dimensão de área conhecida. A taxa de formação da camada de óxido é determinada pela densidade de corrente e, com isto, a espessura da camada formada é, aproximadamente, uma estrutura uniforme, já que a densidade de corrente total diminui na amostra que está em contato com o eletrólito. Para a produção da alumina anódica porosa, após esta primeira etapa a camada de óxido está espessa o bastante para que se torne um material dielétrico, tendo um valor de densidade de corrente mínimo, ou seja, o campo elétrico aplicado torna-se mais alto e inicia-se o processo de ruptura local, dissociando parte da camada em pontos aleatórios (Figura 9B – fase b e Figura 7C – fase b) fazendo com que a densidade de corrente aumente novamente, já que nestas aberturas a interface metal/óxido terá uma espessura menor, ou seja, um caminho menos resistivo. Nesta etapa inicia-se a nucleação dos poros da camada de óxido, como pode ser observado na Figura 9C – Fase b, juntamente com a formação da camada barreira, porém neste ponto a taxa de nucleação terá o valor maior e, conseqüentemente, a densidade de corrente irá aumentar. Depois do início da dissolução, após a nucleação dos poros, ocorre o crescimento dos poros e a taxa de formação dos poros vai diminuindo com o aumento da densidade de poros e da espessura da camada de alumina anódica até a densidade de corrente atingir um valor máximo (Figura 9B – fase c e Figura 9C – fase c). Depois da etapa de crescimento dos poros a taxa de formação dos poros e a taxa da formação da camada de óxido se encontram em estado estacionário e, a partir deste ponto, o valor da densidade de corrente não varia mais, para amostras anodizadas com alumínio puro. Quando se atinge o estado estacionário a espessura da camada de alumina anódica irá aumentar enquanto estiver em contato com o eletrólito (Figura 9B – fase d e Figura 9C – fase d).

Figura 9 - Exemplo de uma curva de anodização: a) modo galvanostático, b) modo potenciostático e c) esquema do crescimento da camada barreira e da camada porosa.



Fonte: Sulka, G.D. Highly ordered anodic porous alumina formation by self-organized anodizing^[2].

As características que definem cada modo de anodização depende, primeiramente, do tipo de eletrólito e, para cada ácido, há um limite de intensidade que pode ser aplicada em cada modo de anodização: galvanostático e potenciostático^[1]. De acordo com a intensidade fornecida no processo pode-se anodizar a partir de dois regimes distintos, que são conhecidas como *Mild Anodization* e *Hard Anodization*^[1, 11].

O modo galvanostático ocorre quando se aplica um valor de densidade de corrente conhecida e fixa durante o processo de anodização. Neste processo o crescimento da camada porosa é mais controlado, visto que o crescimento da camada de óxido ocorre por influência da reação de prótons na camada barreira e que a cinética dessa reação é definida pelo campo elétrico aplicado no processo, que é constante neste modo de anodização^[31]. No modo potenciostático, a taxa de crescimento não é semelhante à taxa obtida pelo modo galvanostático. Como o óxido de alumínio é um material dielétrico, durante a formação da camada barreira ocorre uma variação na densidade de corrente, fazendo com que o crescimento não seja constante, já que com o aumento da espessura do dielétrico ocorre o aumento da

resistência do material também. A área superficial é, em geral, maior para o modo potencioestático^[89].

A anodização conhecida como *Mild Anodization* ocorre quando é fornecido ao sistema uma intensidade branda, fazendo com que seja um processo mais controlado. O limite do que é considerado intensidade branda depende da concentração e do tipo de eletrólito em que está ocorrendo a anodização^[11]. No caso do ácido oxálico a tensão está entre 40 V e 60 V, respectivamente para os valores de concentração 0,300 mol/L e 0,075 mol/L^[11]. O termo *Hard Anodization* remete a condições mais severas durante as anodizações, diferente do que ocorre na *Mild Anodization* em que as condições são mais brandas^[11]. Uma das principais diferenças entre estes regimes de anodização está na espessura da camada de óxido obtida, onde no modo *Hard Anodization* a espessura é maior – quando se considera a mesma duração no processo de anodização -, pois a densidade de corrente - fundamental para o crescimento da camada de óxido - é maior.

Os parâmetros que podem ser controlados durante estes processos, e que influenciam na estrutura de alumina formada, são: o número de etapas do processo, o tipo e a concentração do eletrólito, a temperatura do sistema utilizado, a tensão/corrente aplicada, o tipo de regime aplicado (*Mild* ou *Hard*), grau de pureza do alumínio e a etapa de abertura de poros.

Em geral, a anodização pode ser feita em uma ou duas etapas. O processo utilizado é o mesmo para as duas opções de anodização, porém, no caso da anodização em duas etapas, consegue-se, em grande parte dos resultados, uma organização maior dos poros formados na camada de alumina anódica^[1]. Quando se utiliza a anodização de uma etapa é necessário utilizar algum modo de orientar os poros para que o seu crescimento seja o mais organizado possível, visto que os poros são formados inicialmente de forma aleatória. Para isto existem várias formas de se fazer esta marcação como, por exemplo, utilizando técnicas de litografias^[91]. As anodizações com duas etapas utilizam a primeira etapa como marcação dos poros que serão formados. Geralmente utilizam-se as mesmas condições para a anodização das duas etapas, porém há trabalhos, como feito por Santos e colaboradores^[92], em que conseguiram resultados interessantes quando alteram-se o tipo ou a concentração dos eletrólitos utilizados entre as duas etapas. No processo de anodização de duas etapas faz-se, primeiramente, uma anodização para a formação

de uma camada de óxido que será utilizado como marcação e, após finalizar a primeira anodização, faz-se a remoção da camada de óxido formada, geralmente utilizando uma solução de cromo, obtendo-se assim as marcações e, desta forma, a segunda anodização resultará em poros mais organizados^[7-8, 93], pois a partir destas marcas aproveita-se a concavidade formada para concentrar o processo de dissolução assistida pelo campo elétrico.

O tipo de eletrólito também influencia no limite de intensidade entre os regimes, como abordado por Vega e colaboradores^[11]. Antigamente utilizavam-se diferentes soluções de ácido sulfúrico, sulfato de sódio ou boratos de amônia^[31]. Atualmente, com a necessidade de se obter poros mais organizados, utilizam-se os ácidos fosfórico, oxálico ou sulfúrico^[14-15, 94], porém há trabalhos em que se utilizam outros ácidos como eletrólitos^[12-13]. Assim como o tipo de eletrólito, a concentração também é importante, pois como Vega e colaboradores descreveram^[11], influencia no tipo de regime que será aplicado^[11-13, 16-18]. Conseqüentemente, a concentração do eletrólito irá influenciar na estrutura formada pela camada porosa^[10]. O controle da estrutura formada também é influenciado pela temperatura do eletrólito. Estudos indicam que a anodização feita em temperaturas menores produz uma estrutura com maior organização dos poros formados^[18-21, 95]. Com isso, as propriedades ópticas do material também são influenciadas pela temperatura do eletrólito^[19], pois são dependentes da orientação e tamanho dos poros.

O grau de pureza também influencia na estrutura formada pela camada porosa, pois as impurezas contidas nas amostras acarretam em defeitos na estrutura. Pelo grau de pureza da amostra pode-se controlar a uniformidade dos poros durante a anodização^[18, 23] e, como consequência, também influencia as propriedades ópticas da camada porosa^[32]. Na abertura de poros pode se ter melhores resultados sobre as propriedades ópticas, visto que desta forma pode-se ter um controle maior do índice de refração da amostra^[96]. Isto ocorre porque o diâmetro dos poros e a porosidade aumentam gradativamente de acordo com o tempo que se utiliza nesta etapa^[97].

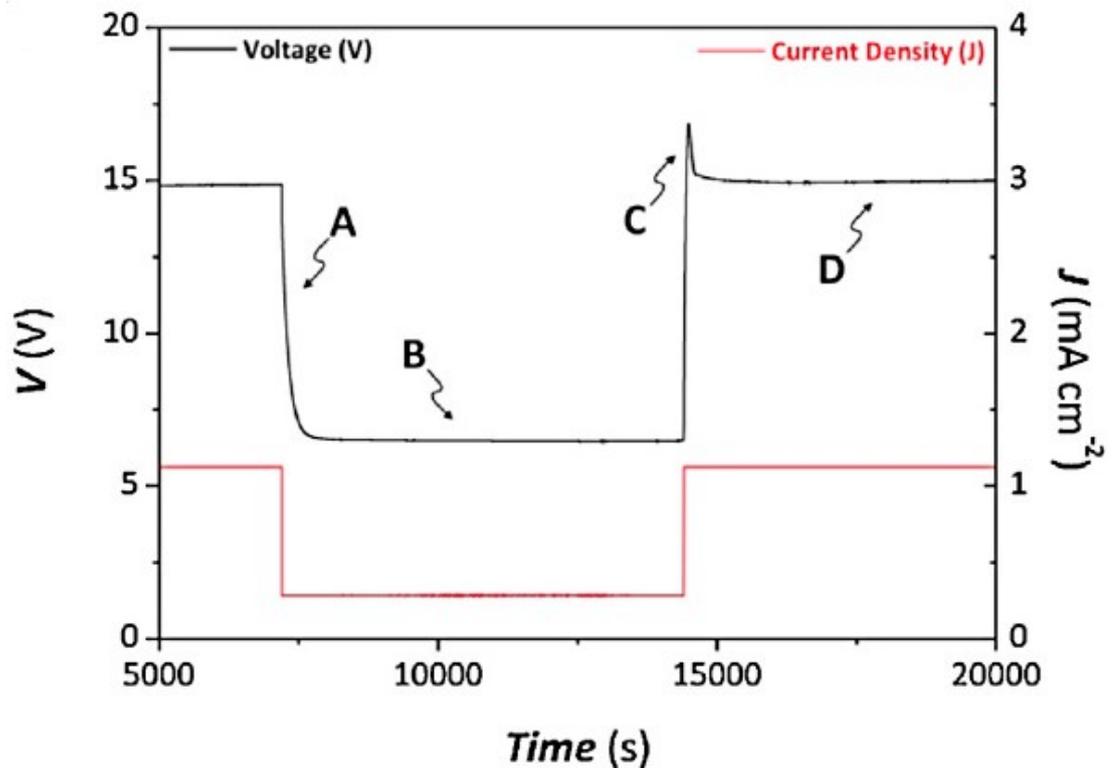
2.4. ANODIZAÇÃO PULSADA

Atualmente há outro modo de se anodizar o alumínio, o qual tem algumas diferenças quando comparado com o método de anodização potencioestático/galvanostático convencional, e que possibilita obter poros mais

organizados em temperatura ambiente^[18, 95, 98], ou a obtenção de aluminas coloridas^[32], fabricação de nanotubos de alumina anódica^[47], entre outros. Este método é conhecido como anodização pulsada e utiliza um valor de intensidade máxima e um valor de intensidade mínima – tensão ou corrente - que variam durante os pulsos resultando em diferentes geometrias de poros e uniformidade. Existem, em geral, três modos de anodização pulsada, que dependem dos valores de intensidade utilizados para as tensões máxima e mínima, podendo ser com pulso descontínuo, híbrido ou polarizado e, como visto anteriormente, o regime será dependente do tipo de eletrólito utilizado para a anodização^[11].

Além dos modos de anodização apresentados anteriormente pode-se determinar a fonte de aplicação, ou seja, se a anodização será galvanostática ou potenciostática. Existem trabalhos demonstrando a influência do método galvanostático com pulso híbrido, como abordado por Chen e colaboradores^[32], onde há um foco maior na influência de cada parte do pulso obtido, conforme ilustra a Figura 10, e como pode-se observar a tensão obtida durante o processo de anodização acompanha o formato do pulso de corrente aplicada com algumas modificações. Segundo Chen e colaboradores^[32] A é referente à queda na tensão ocasionada pela transição da corrente máxima $J_{máx}$ para a corrente mínima J_{min} ; B demonstra um crescimento estacionário, pois a tensão obtida é constante; C apresenta a tensão máxima local obtida na transição da corrente mínima J_{min} para a corrente máxima $J_{máx}$; e há uma pequena queda para estabilizar a tensão referente à corrente máxima $J_{máx}$ em D que é referente ao crescimento estacionário nos nanoporos, quando obtidas tensões constantes.

Figura 10 – Detalhe do pulso obtido na curva de anodização obtido para o método galvanostático com pulso híbrido para amostras de alumínio puro.

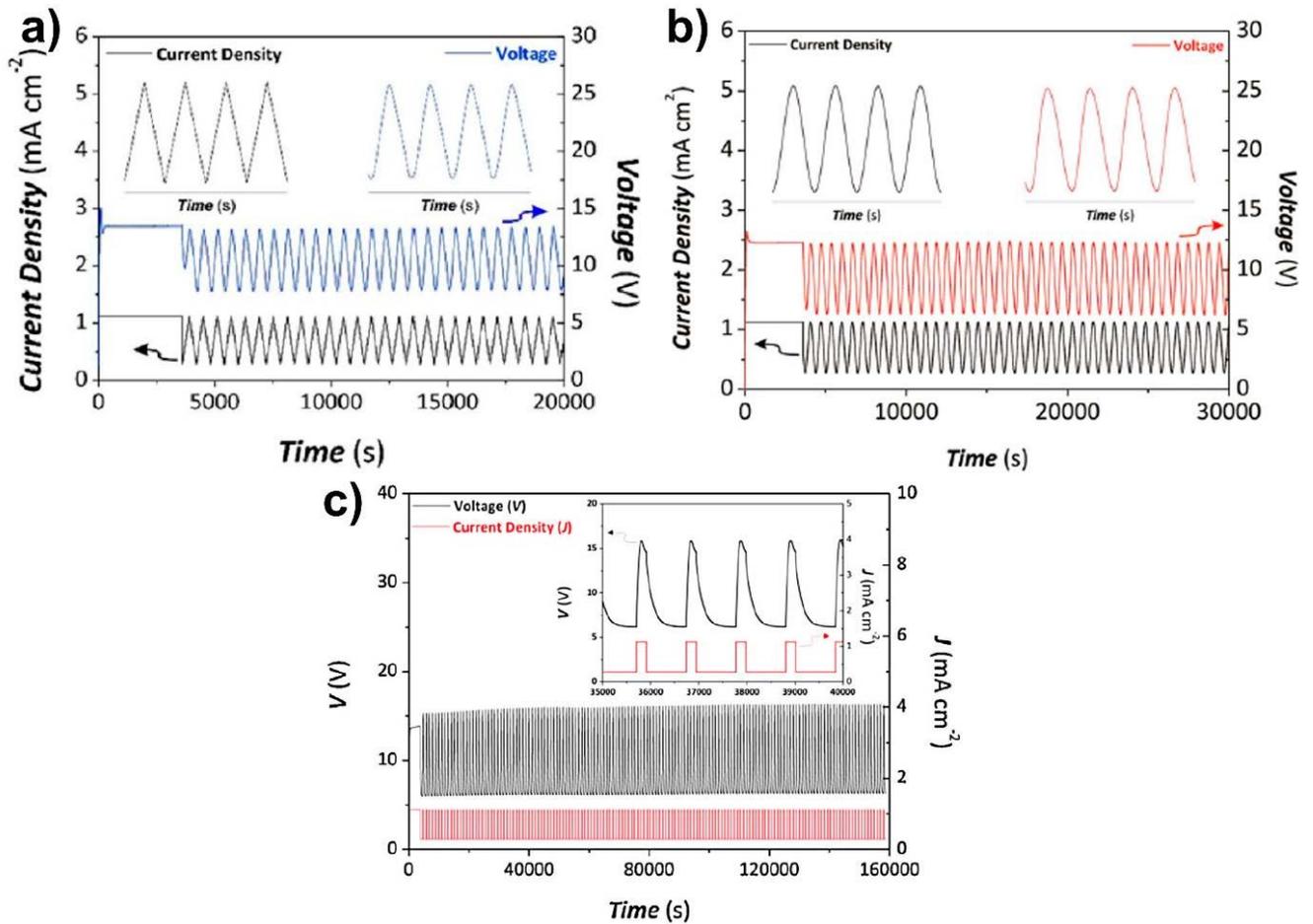


Fonte: Chen, Y. et al. On The Generation of Interferometric Colors in High Purity and Technical Grade Aluminum: An Alternative Green Process for Metal Finishing Industry^[32].

Na anodização com pulso polarizado pode-se determinar os parâmetros de pulso e definir métodos de anodização. Para os modos de anodização pulsada podem ser encontrados pulsos serrilhados, sinusoidais ou quadrados, conforme ilustrados na Figura 11. Na Figura 11a pode-se notar que durante o pulso serrilhado a corrente tem acréscimos durante a transição da corrente mínima J_{min} para a corrente máxima J_{max} e decréscimos durante a transição inversa, que pode ser denominado como rampa. Para produzir a rampa é necessário determinar, além dos valores de corrente máximo e mínimo, a taxa com que ocorrerá o acréscimo e decréscimo da corrente, onde esta taxa tem um valor constante, somente variando o seu sentido. Algo semelhante ocorre para o pulso senoidal, porém ao invés de um valor constante, este valor varia conforme uma função senoidal, conforme ilustrado na Figura 11b. Já para o caso do pulso quadrado, a transição ocorre de imediato entre as correntes máxima e mínima, ilustrado na Figura 11c. Conseqüentemente a geometria de poros será semelhante ao formato do pulso aplicado, ou seja, um pulso serrilhado dará origem à poros com estruturas serrilhadas^[101], um pulso sinusoidal formará estruturas com poros

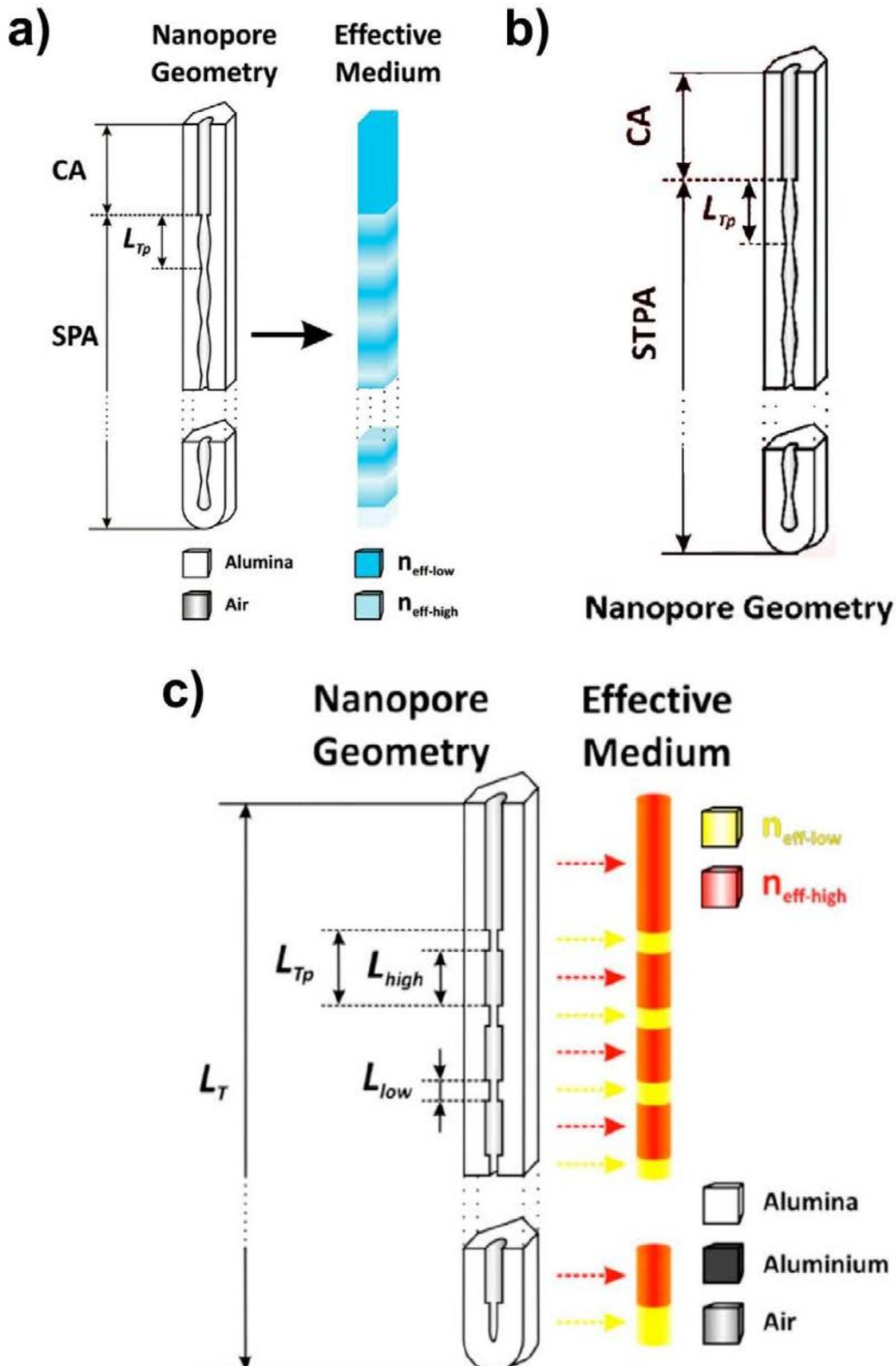
sinusoidais e um pulso quadrado dará forma à poros com estruturas quadradas^[32], ilustrados na Figura 12. A estrutura formada afeta o índice de refração dos poros amplificando as propriedades sensoriais^[102], podendo ter aplicações em refletores de Bragg distribuídos para a detecção de moléculas de vitamina C^[103], por exemplo.

Figura 11 – Diferentes formatos de pulsos para a anodização pulsada: a) pulso serrilhado, b) pulso sinusoidal e c) pulso quadrado.



Fonte: a-b) Law, C.S.; et al. Structural Engineering of Nanoporous Anodic Alumina Photonic Crystals by Sawtooth-Like Pulse Anodization^[101]; c) 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^[32].

Figura 12 – Geometrias de poros obtidas para a anodização pulsada: a) pulso serrilhado, b) pulso sinusoidal e c) pulso quadrado



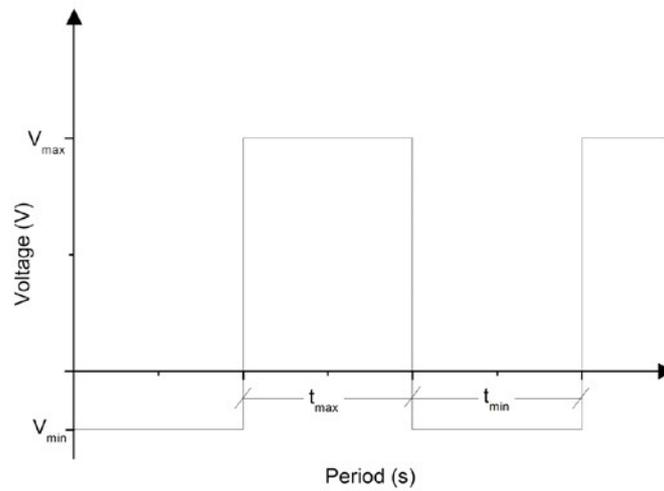
Fonte: a-b) Law, C.S.; et al. Structural Engineering of Nanoporous Anodic Alumina Photonic Crystals by Sawtooth-Like Pulse Anodization^[101]; c) Chen, Y. et al. On The Generation of Interferometric Colors in High Purity and Technical Grade Aluminum: An Alternative Green Process for Metal Finishing Industry^[32].

Além das condições descritas na anodização potencioestática/galvanostática e as tensões máxima e mínima do pulso, há outros parâmetros necessários para se ter um melhor controle do processo, que são os períodos em que estará aplicando a tensão máxima e a tensão mínima^[5, 18, 23]. Como visto acima, pode-se escolher a tensão mínima de acordo com o modo de pulso. Para o pulso descontínuo a tensão mínima será sempre igual a zero, para o pulso híbrido positiva e na faixa de regime de *Mild Anodization* e o pulso polarizado ocorrerá quando a tensão for negativa e, em geral, com valores próximos de zero. A escolha deste valor também será importante, visto que uma intensidade negativa tem uma eficiência maior no efeito Joule^[5, 18, 23], já que haverá a inversão da corrente e o calor gerado durante o processo será dissipado, porém como os polos são invertidos pode ocorrer interferências causadas pela mobilidade iônica, dependendo da intensidade utilizada, do tipo de eletrólito utilizado para a anodização e a sua concentração.

Semelhante ao formato do pulso quadrado no método galvanostático, a Figura 13 ilustra os parâmetros de pulso utilizados durante a anodização potencioestática com pulso polarizado quadrado que será utilizado nesse trabalho. Como na anodização potencioestática um dos parâmetros de pulso é a tensão aplicada, tem-se as tensões máxima (V_{max}) e mínima (V_{min}). O tempo referente à cada patamar de pulso é definido como t_{max} , para o tempo na tensão máxima, e t_{min} , para o tempo na tensão mínima. Com estes parâmetros é possível calcular o ciclo de trabalho e a diferença de potencial entre os pulsos positivo e negativo. O ciclo de trabalho é a proporção do pulso que está aplicando a tensão máxima – para a anodização potencioestática com pulso polarizado - durante a anodização. Para pulsos quadrados o cálculo do ciclo de trabalho se resume à relação entre os tempos aplicando a tensão máxima e a tensão mínima^[18, 98].

Com o ciclo de trabalho, onde os cálculos serão vistos na seção de Metodologia, define-se a densidade de corrente aplicada na anodização, pois será dependente do período em que está com a tensão máxima aplicando sobre a amostra e terá influência na estrutura porosa formada. O diâmetro e circularidade dos poros, assim como a espessura da camada e o índice de refração^[104], são influenciados pelo ciclo de trabalho utilizado para os pulsos.

Figura 13 - Esquema do método da anodização potencioestática com pulso polarizado.



Fonte: Elaborada pelo autor

O método de anodização pulsada pode ser aplicado para obter poros com diferentes geometrias a partir do perfil do pulso e para produzir cristais fotônicos, por exemplo^[102, 105-106]. A produção de nanopartículas pode apresentar altas taxas referentes à toxicidade por conta da maior área de contato que apresentam, como discutido por Wang e colaboradores^[43]. O interesse deste método também pode estar associado por ser ambientalmente mais correto^[107], visto que o objetivo de alguns trabalhos é obter estruturas organizadas com uma etapa na anodização pulsada excluindo a etapa de remoção de óxido entre a primeira e a segunda etapa presente nas anodização potencioestática/galvanostática.

3. OBJETIVOS

3.1. OBJETIVOS GERAIS

Estudar o comportamento das anodizações produzidas a partir do método potenciostático com pulso polarizado. Buscar entender as relações entre as condições aplicadas e as estruturas e propriedades obtidas. Analisar a influência dos parâmetros de pulso sobre os parâmetros morfológicos e ópticos na produção da alumina anódica porosa.

3.2. OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Estudo das condições do método potenciostático com pulso polarizado.
- Diferenças entre o método potenciostático e o método potenciostático com pulso polarizado.
- Influências do ciclo de trabalho para as estruturas formadas.
- Influência da diferença de potencial e a frequência de pulso para a estrutura morfológica e óptica.

4. MATERIAIS E MÉTODOS

Para a obtenção da alumina anódica porosa foi necessário, primeiramente, o preparo da amostra a partir do pré-tratamento. O pré-tratamento incluiu a preparação das amostras, limpeza e o eletropolimento. Após o pré-tratamento foi feita a anodização a partir do método com pulso polarizado e, com as amostras preparadas, foram feitas as caracterizações e análises necessárias. Também foram feitas duas amostras no método potenciostático para efeito de comparação dos pulsos aplicados. Todos esses procedimentos serão detalhados abaixo para o melhor entendimento de cada etapa.

4.1. PRÉ-TRATAMENTO

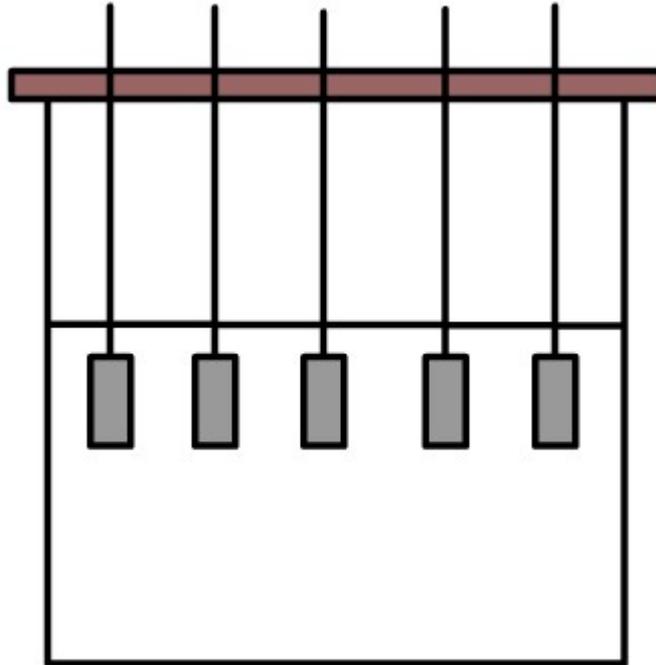
As amostras foram feitas utilizando uma chapa de alumínio 99,998% da Puratronic® com espessura de 0,5 mm. As amostras foram cortadas nas dimensões 1,25 cm x 2,05 cm. Com as peças cortadas foi feito o polimento mecânico, seguido da limpeza e, para finalizar a etapa de pré-tratamento, o eletropolimento.

O polimento mecânico foi feito utilizando dois tipos de lixas com gramaturas diferentes: 600 e 1200. As amostras foram lixadas na direção perpendicular das suas próprias marcações, como ilustrado na Figura 7, inicialmente presente nas amostras com a lixa de gramatura 600. Após finalizar a primeira parte do polimento mecânico foi utilizada a lixa de gramatura 1200 na direção perpendicular das marcações nas amostras que foram feitas com a lixa de gramatura 600. Desta forma foram removidas substâncias presentes na superfície das amostras e imperfeições superficiais que podem ter ocorrido durante a produção da chapa de alumínio.

A limpeza das amostras foi feita em duas etapas: limpeza com água e detergente e o desengraxe com acetona. Para a primeira etapa foi utilizada água ultrapura filtrada em aparelho de milli-Q e detergente, onde as amostras ficaram submersas durante 30 minutos sob agitação magnética e temperatura de 60 °C. Ao final desta etapa as amostras foram lavadas com água ultrapura para a retirada dos resquícios de detergente contidos na amostra. O desengraxe foi feito através da submersão das amostras em acetona à temperatura ambiente durante 30 minutos sob agitação magnética. A disposição das peças durante a limpeza está ilustrada na

Figura 14. A limpeza foi feita para eliminar partículas de alumínio da lixa que podem ter sido aderidos durante o polimento mecânico.

Figura 14 – Disposição das peças durante a limpeza

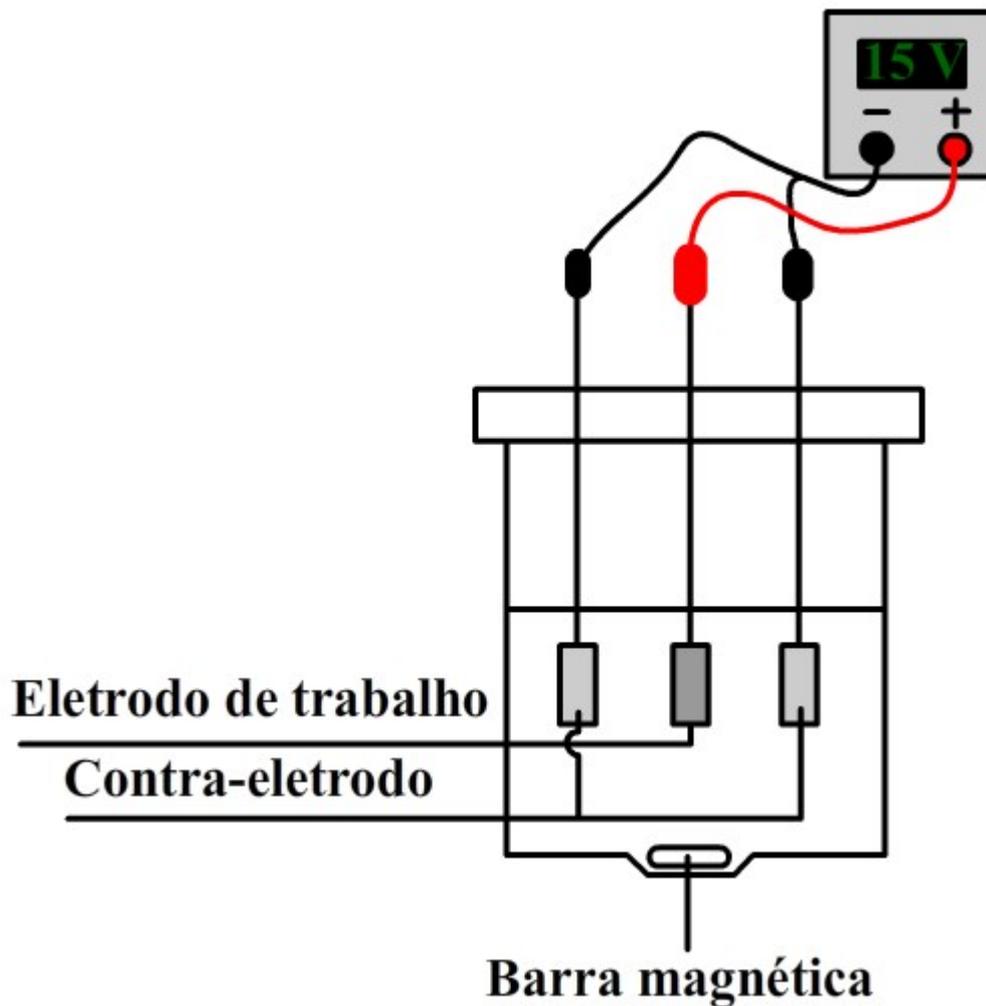


Fonte: Elaborada pelo autor

O eletropolimento foi feito para eliminar a rugosidade na superfície das amostras, que foi produzido tanto pelo processo de produção da chapa quanto pela etapa do polimento mecânico. No processo de eletropolimento a amostra é submersa em uma solução ácida e, através de uma corrente aplicada na mesma, há uma densidade de carga localizada nos picos da superfície rugosa fazendo com que os íons H^+ da solução se desloquem para estes pontos específicos, resultando na dissolução dos mesmos e tornando a amostra mais plana, conforme ilustrado na Figura 8. Isto altera as propriedades físicas da amostra, tornando-a mais resistente à corrosão, melhorando também sua refletividade e aparência, já que ela obtém um aspecto mais espelhado. As amostras foram submersas numa solução de ácido perclórico e etanol, na proporção de 20:80 (v:v), na temperatura de $0^{\circ}C$ e foi aplicada uma tensão de 15 V por 3 minutos em cada amostra. A Figura 15 ilustra a disposição de cada peça de alumínio durante o processo de eletropolimento. O eletrodo de trabalho é o alumínio e para o sistema eletroquímico ele é o ânodo que é onde ocorrerá a oxidação. Os contra-eletrodos são peças de platina e são considerados

como o cátodo da célula, ou seja, os polos do sistema. E a barra magnética tem a função de manter a agitação da solução durante o eletropolimento.

Figura 15 – Esquema de montagem do sistema para o eletropolimento



Fonte: Elaborada pelo autor

4.2. ANODIZAÇÃO

Para a anodização foi aplicado o método pulsado no modo potencioestático em que o controle do pulso foi feito a partir de patamares de intensidade, onde o patamar superior é a tensão máxima (V_{max}) e o patamar inferior a tensão mínima (V_{min}). Além do controle das intensidades em cada patamar também é necessário definir a duração do patamar superior (t_{max}) e no patamar inferior (t_{min}) em cada pulso. Os parâmetros mantidos constantes durante o processo de anodização foram a temperatura no valor

de 20 °C, o tempo total de anodização de 30 minutos e o ácido oxálico como eletrólito com concentração de 0,1 M.

As tensões utilizadas na anodização com pulsado polarizado foram para os patamares superiores (V_{max}) de 10 V e 20 V, e para os patamares inferiores (V_{min}) de -5 V e -1 V. Para efeito de comparação também foram anodizadas duas amostras pelo método potencioestático, uma com tensão de 10 V e outra com tensão de 20 V, onde estas tensões são referentes ao patamar superior, quando comparados ao método pulsado. Para cada conjunto de V_{max} e V_{min} , os tempos utilizados variaram entre 1 s e 5 s para os dois patamares (t_{max} e t_{min}), como pode-se observar na Tabela 1.

Além das informações sobre os tempos de cada patamar de pulso também se encontram os valores referentes ao ciclo de trabalho e frequência de pulso. O ciclo de trabalho é a proporção do pulso que está ocorrendo, de fato, a anodização, ou seja, a razão entre o tempo em que a tensão aplicada está no patamar superior do pulso (t_{max}) e o tempo total do pulso ($t_{min} + t_{max}$). O ciclo de trabalho D é calculado a partir da Equação 9. Já a frequência f do pulso é equivalente ao inverso do período de cada pulso, que corresponde à soma dos tempos referentes à duração dos patamares superior (t_{max}) e inferior (t_{min}) do pulso, como pode ser calculado a partir da Equação 10.

$$D = \frac{t_{max}}{t_{min} + t_{max}} \quad (9)$$

$$f_{pulso} = \frac{1}{t_{min} + t_{max}} \quad (10)$$

Todas as condições selecionadas para o estudo estão apresentadas na Tabela 1. As primeiras 16 amostras são referentes ao método pulsado e apresentam a tensão, o tempo em cada patamar do pulso aplicado, o ciclo de trabalho e a frequência em cada processo. As amostras referentes ao método potencioestático são apresentadas no fim da Tabela 1 (amostras 17 e 18), considerando somente o valor na coluna da tensão positiva e o ciclo de trabalho, que para fins de comparação será considerado como 100 %, já que a tensão será positiva durante todo o processo.

Tabela 1 - Condições utilizadas para as anodizações estudadas: método pulsado (amostras 1-16) e método potencioestático (17-18).

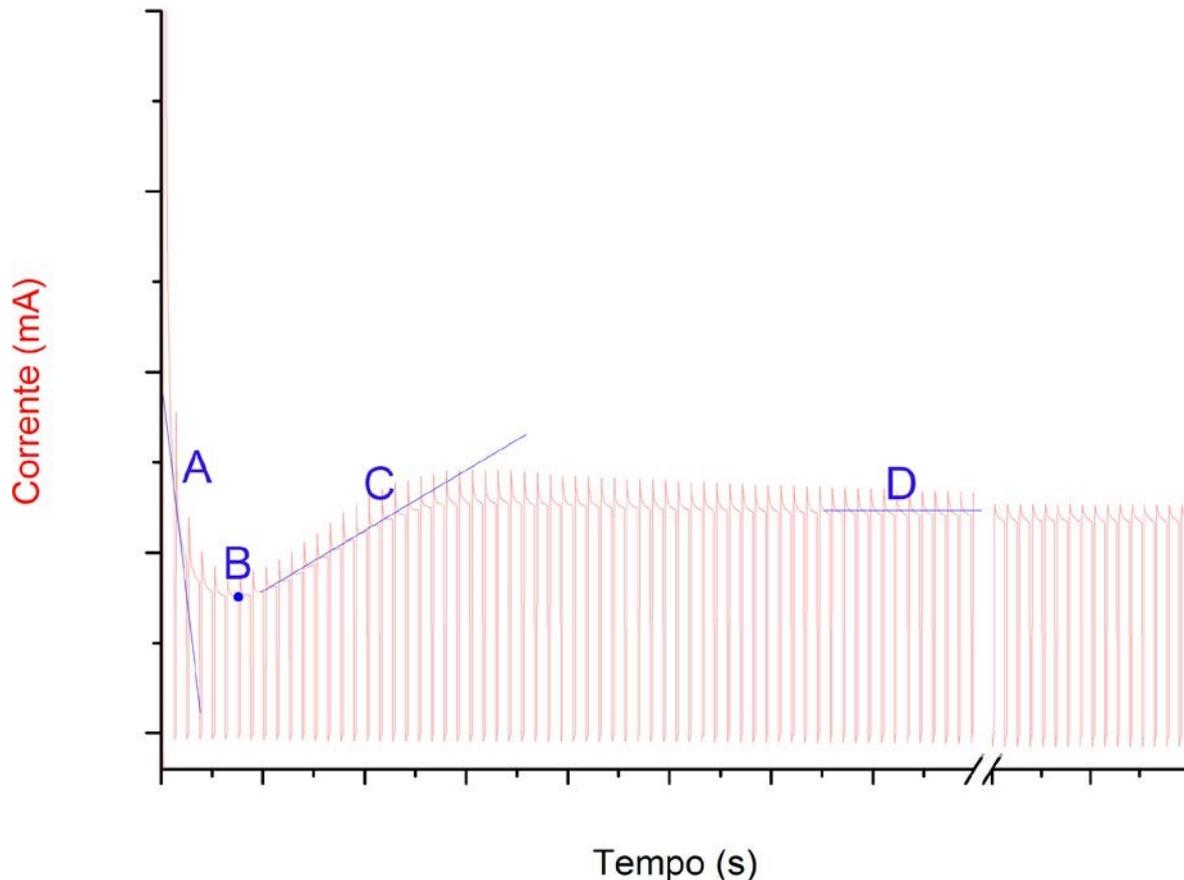
Amostra	V_{max} (V)	V_{min} (V)	t_{max} (s)	t_{min} (s)	Ciclo de trabalho (%)	Frequência (Hz)
1	20	-5	1	1	50	0,50
2	20	-5	5	5	50	0,10
3	20	-5	5	1	83	0,17
4	20	-5	1	5	17	0,17
5	20	-1	1	1	50	0,50
6	20	-1	5	5	50	0,10
7	20	-1	5	1	83	0,17
8	20	-1	1	5	17	0,17
9	10	-5	1	1	50	0,50
10	10	-5	5	5	50	0,10
11	10	-5	5	1	83	0,17
12	10	-5	1	5	17	0,17
13	10	-1	1	1	50	0,50
14	10	-1	5	5	50	0,10
15	10	-1	5	1	83	0,17
16	10	-1	1	5	17	0,17
17	10	-	-	-	100	-
18	20	-	-	-	100	-

Fonte: Elaborada pelo autor

4.3. CARACTERIZAÇÕES

As caracterizações foram divididas em caracterização eletroquímica, morfológica e óptica. Para a caracterização eletroquímica, os parâmetros analisados estão ilustrados na Figura 16, onde a reta A é referente à taxa de crescimento da camada barreira, o ponto B é o menor valor de corrente obtido durante o processo de anodização e está relacionado às marcações na camada de óxido para a nucleação dos poros, a reta C é a taxa de aumento de corrente durante a formação dos poros e está relacionada ao controle da ordenação dos poros e a reta D é o valor da corrente no estado estacionário. Todos os valores referentes às curvas de anodização foram adquiridos pelo ambiente virtual LabView.

Figura 16 - Esquema de anodização pelo método pulsado potencioestático: A – taxa de decaimento da corrente durante a formação da camada barreira; B - menor valor de corrente obtido durante a anodização; C – taxa de aumento da corrente durante a formação dos poros; e D – valor da corrente durante o estado estacionário.



Fonte: Elaborada pelo autor

As análises morfológicas foram feitas a partir das micrografias obtidas nos Microscópios Eletrônicos de Varredura da UFSCar em São Carlos e do LNNano em Campinas (vistas laterais). Foram utilizadas magnitudes de 100.000x e 200.000x para a aquisição das micrografias. Para vista de topo, as amostras não passaram por nenhum tipo de pré-tratamento para obtenção das micrografias.

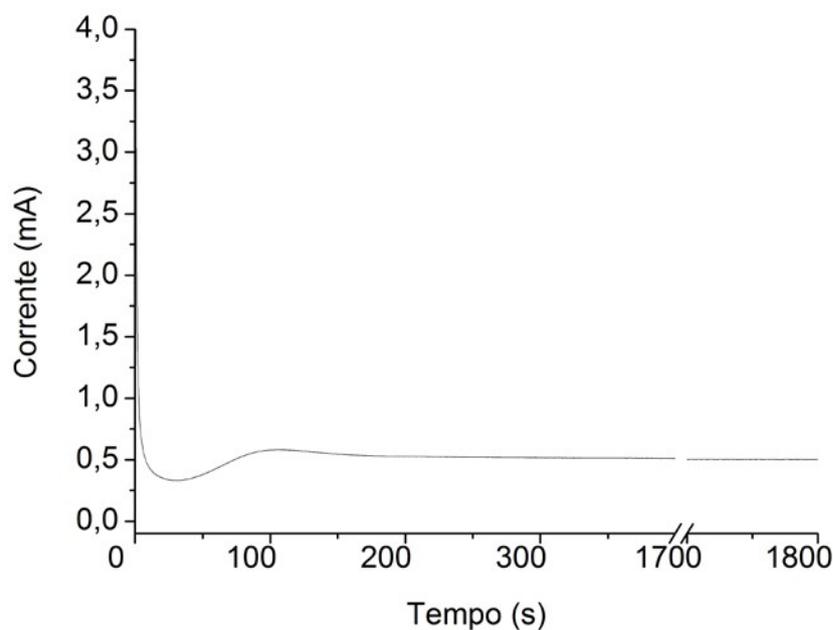
O tratamento das imagens foi feito pelos softwares Adobe Photoshop®, ImageJ® e Gwyddion®. O Adobe Photoshop® foi utilizado para melhorar a visualização das imagens facilitando as observações. Já o ImageJ® e o Gwyddion® foram utilizados para aquisição de informações. No caso do ImageJ® para adquirir dados sobre a quantidade e o diâmetro dos poros. Além disto foi desenvolvido um aplicativo para calcular a distância entre poros, a fim de obter os valores de porosidade

das amostras. Para a caracterização óptica foi realizada utilizando medidas de espectrofotometria na região do UV-Vis, onde foi possível obter a reflectância da alumina anódica porosa.

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

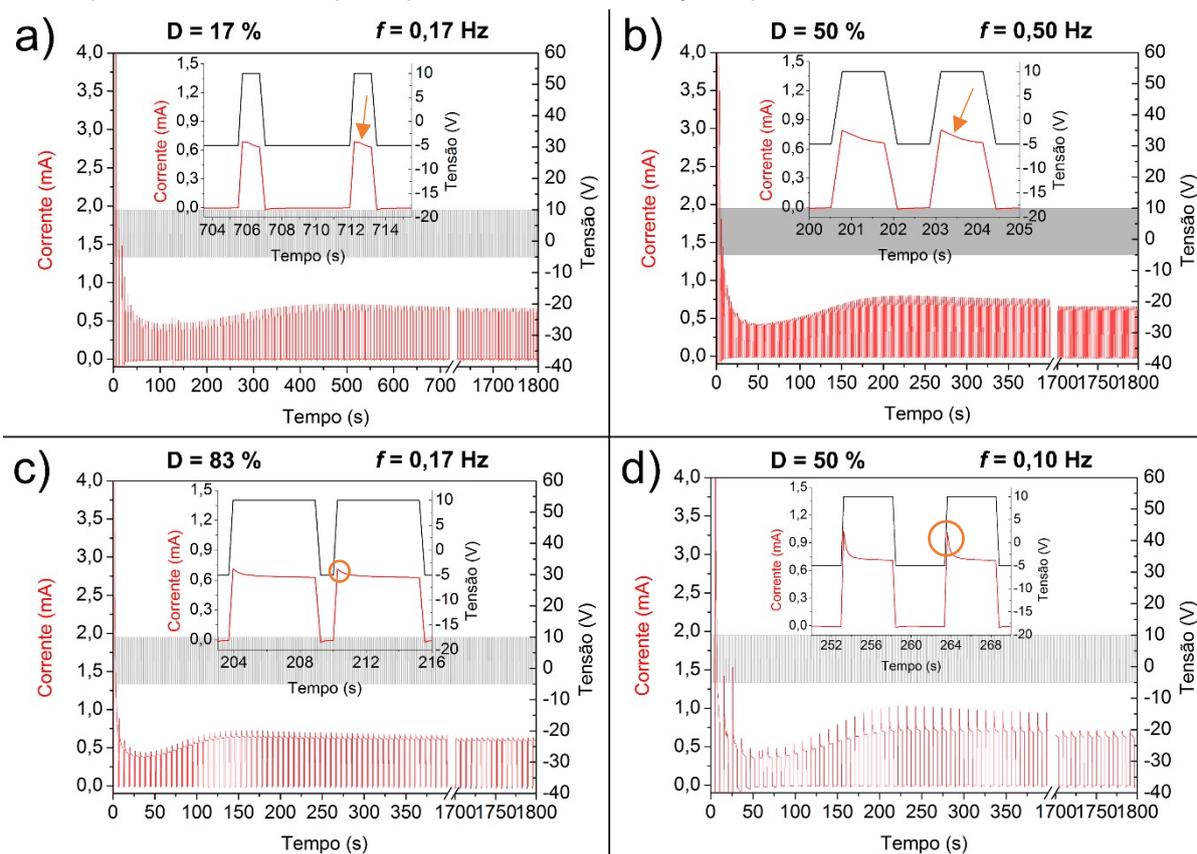
Todas as amostras anodizadas a partir das condições apresentadas na Tabela 1 foram agrupadas utilizando o planejamento fatorial para facilitar a comparação e as análises. A Figura 17 apresenta a curva de anodização obtida pelo método potenciostático com tensão de 10 V para efeito de comparação com as amostras obtidas pelo método potenciostático com pulso polarizado com tensão máxima de 10 V, ou seja, as amostras com diferença de potencial de 15 e 11 V. A primeira comparação (Figura 18) apresenta a comparação das curvas de anodização, onde as amostras são agrupadas para a diferença de potencial de 15 V e os valores dos parâmetros eletroquímicos obtidos estão apresentados na Tabela 2, juntamente com os parâmetros eletroquímicos da amostra produzida pelo método potenciostático com tensão de 10 V, sendo referente às informações obtidas pela curva e descritas na Figura 16. A Figura 18a apresenta a curva de anodização utilizando ciclo de trabalho de 17 % e frequência de pulso de 0,17 Hz. Já as Figura 18b e Figura 18d são referentes às amostras com ciclo de trabalho de 50 %, porém com frequência de pulso de 0,50 Hz e 0,10 Hz, respectivamente. E, por último, a Figura 18c apresentando o ciclo de trabalho de 83 % com frequência de pulso de 0,17 Hz.

Figura 17 - Curva de anodização obtida pelo método potenciostático com tensão de 10 V.



Fonte: Elaborada pelo autor

Figura 18 - Comparação entre as curvas de anodização para as amostras anodizadas pelo método potencioestático com pulso polarizado com diferença de potencial de 15 V.



Fonte: Elaborada pelo autor

Como pode-se observar na Figura 18, todas as curvas de anodização do método pulsado têm a envoltória da curva semelhante à curva obtida pelo método potencioestático, apresentado na Figura 17. O aumento do ciclo de trabalho em cada diferença de potencial faz com que ocorram pequenas variações nos parâmetros da curva. Como pode-se observar na Tabela 2, para as amostras anodizadas pelo método potencioestático com pulso polarizado, a magnitude do decaimento da densidade de corrente obtida durante a formação da camada barreira é diretamente proporcional ao aumento do ciclo de trabalho e com menor valor quando comparada com o método potencioestático, que pode ter sido ocasionada pela formação da camada barreira ser constante para o método potencioestático. Ainda sobre a taxa de formação da camada barreira, para as duas amostras anodizadas com ciclo de trabalho de 50 % ocorre uma pequena variação que é proporcional à frequência de pulso aplicada em cada amostra, onde a amostra da Figura 18b é referente à frequência de 0,50 Hz e a amostra da Figura 18d à frequência de 0,10 Hz. Quando se observa o pulso maximizado contido dentro das figuras, pode-se notar que a corrente

obtida quando a tensão mínima é aplicada, é constante durante todo este período, mostrando que a quando de corrente no sistema é proporcional à tensão aplicada. Já as amostras das Figura 18c e Figura 18d apresentam a aquisição de corrente constante durante a aplicação da tensão máxima, demonstrando que o crescimento dos poros nestes períodos é constante durante o processo, como demonstrado por Chen e colaboradores^[32]. Ainda sobre o detalhe dos pulsos, é possível observar que as mesmas amostras, Figura 18c e Figura 18d, apresentam picos de corrente durante a transição entre a tensão mínima e a tensão máxima, que são descritos por Chen e colaboradores^[32] como a tensão máxima local. Para as duas amostras a tensão máxima local se mantém relativamente constante durante a formação dos poros e diminui durante a transição para o estado estacionário, podendo ser associado com a espessura da camada de alumina anódica, onde quanto maior for a espessura, menor será a tensão máxima local, podendo considerar que o menor valor da tensão máxima local será equivalente à tensão máxima aplicada ao pulso. Como pode-se observar na Figura 18d, com uma frequência de pulso menor o crescimento dos poros se tornam constantes, diferente do que ocorre na Figura 18b, onde ocorre o maior número de transições entre a tensão máxima e a tensão mínima durante o mesmo período em que está ocorrendo a anodização.

Tabela 2 - Parâmetros eletroquímicos obtidos a partir da curva de anodização do alumínio para o método potenciostático com pulso polarizado com diferença de potencial de 15 V e a partir da curva da anodização pelo método potenciostático de 10 V para efeito de comparação.

Ciclo de trabalho (%) Frequência de pulso (Hz)	Taxa de formação da camada barreira (mA/s)	Início da nucleação dos poros		Taxa de formação dos poros (mA/s)	Estado estacionário (mA)
		Tempo (s)	Corrente (mA)		
17 0,17	-1,46	101,1	0,362	1,02	0,650
50 0,50	-2,68 ± 0,62	58,2 ± 6,15	0,388 ± 0,03	2,42 ± 0,58	0,629 ± 0,03
50 0,10	-3,18 ± 0,06	67,4 ± 2,83	0,332 ± 0,04	2,50 ± 0,65	0,625 ± 0,12
83 0,17	-3,22	40,7	0,385	3,41	0,633
100	-4,19 ± 0,77	31,2 ± 4,81	0,321 ± 0,01	4,10 ± 1,00	0,505 ± 0,01

Fonte: Elaborada pelo autor

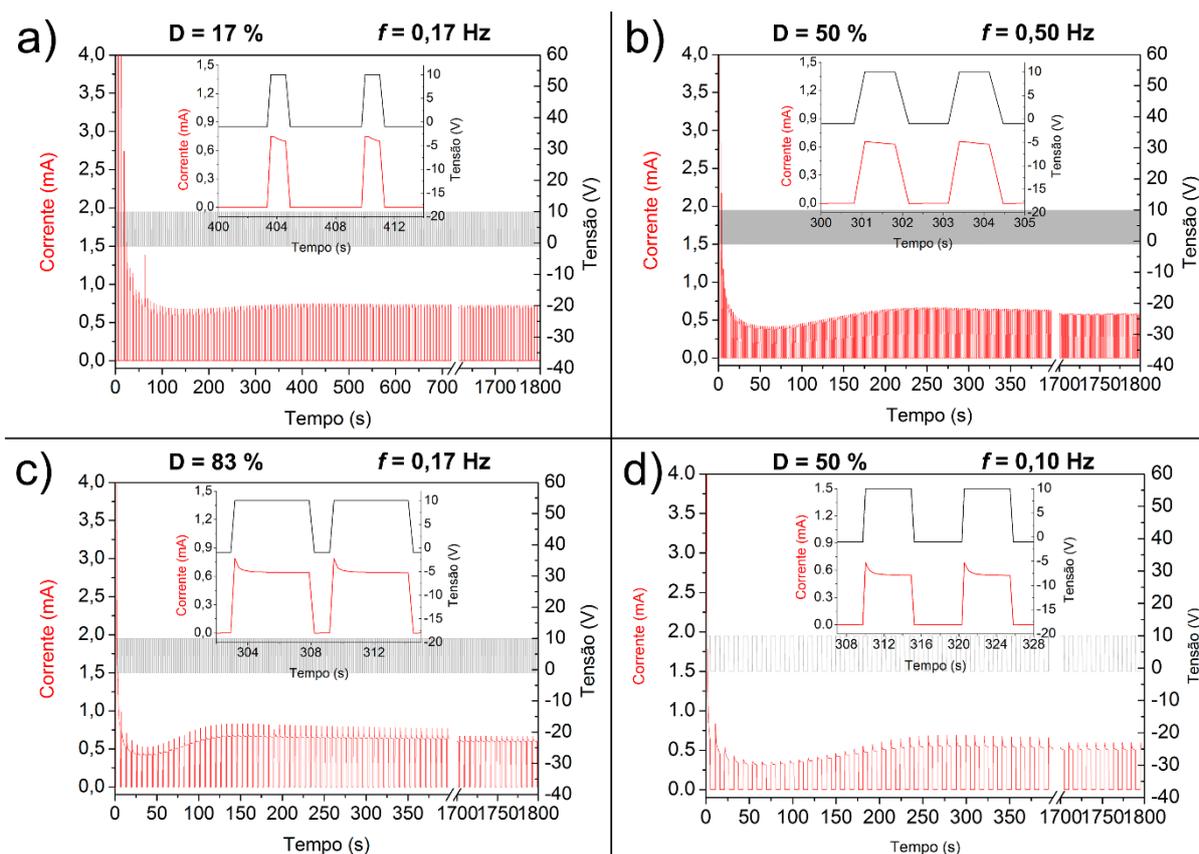
Observando-se a Tabela 2, é possível notar que o aumento da corrente durante a formação da camada barreira aumenta com o aumento do ciclo de trabalho, porém

quando se compara com o método potenciostático este valor é menor, sendo proporcional ao ciclo de trabalho se o método potenciostático for considerado como o ciclo de trabalho de 100 %. Este aumento que ocorre para o ciclo de trabalho pode ser por conta das contínuas transições entre a tensão mínima e a tensão máxima do pulso. Em geral, todas as amostras obtidas pelo método potenciostático têm o mesmo valor de corrente mínima, incluindo a amostra do método potenciostático (100 %), o que mostra que a tensão máxima influencia para a obtenção deste valor. Porém, o tempo em que ocorre o menor valor de tensão diminui com o aumento do ciclo de trabalho, onde o método potenciostático (100 %) tem o menor valor de tempo para obtenção do menor valor de corrente, demonstrando que a densidade de corrente obtida na anodização influencia o instante do início da nucleação dos poros. O tempo em que ocorre o início da nucleação é inversamente proporcional à taxa de formação da camada barreira o que demonstra que deve haver uma espessura mínima de camada barreira na amostra para começar a nucleação dos poros. A taxa de formação dos poros também é dependente da densidade de corrente obtida, e o aumento do ciclo de trabalho resulta em maiores valores para a taxa. O estado estacionário é, aproximadamente, o mesmo para todas as amostras mostrando que o ciclo de trabalho não afeta no valor de corrente obtido e que, para a diferença de potencial de 15 V, a tensão máxima deve influenciar neste valor, visto que é o único valor que se mantém constante para estas amostras. Para o método potenciostático a corrente no estado estacionário tem um valor levemente menor, o que pode ocorrer pela ausência das tensões máximas locais. A frequência de pulso de 0,10 Hz apresenta o tempo do início de nucleação dos poros mais elevados, que pode ocorrer pelo maior período de estabilidade que ocorre durante a tensão máxima, conforme demonstra o pulso na Figura 18d.

Mudando-se de condição, as amostras referentes à diferença de potencial de 11 V podem ser observadas na Figura 19. A Figura 19a mostra a curva de anodização com o ciclo de trabalho de 17 % e frequência de pulso de 0,17 Hz. A Figura 19b apresenta a amostra com ciclo de trabalho de 50 % e 0,50 Hz. Já a Figura 19c apresenta a amostra com ciclo de trabalho de 83 % e frequência de pulso de 0,17 Hz. E, por fim, a Figura 19d com ciclo de trabalho de 50 % e frequência de pulso de 0,10 Hz. Os dados eletroquímicos obtidos estão apresentados na Tabela 3, juntamente com a amostra anodizada com o método potenciostático para efeito de comparação.

Comparando-se a Figura 19 com a Figura 17 observa-se que as anodizações pelo método pulsado também têm a envoltória da curva semelhante ao método potencioestático assim como ocorreu com as amostras referentes à diferença de potencial de 15 V, somente variando o valor dos seus parâmetros eletroquímicos, como pode ser observado na Tabela 3. Como pode-se observar as amostras na Figura 19c e Figura 19d também apresentam estabilidade na corrente obtida durante a aplicação da tensão máxima. A amostra com ciclo de trabalho de 50 % e frequência de pulso de 0,50 Hz, na Figura 19b, apresenta uma leve estabilidade durante o pulso, o que pode demonstrar que ao aplicar a menor diferença de potencial o crescimento da camada de alumina anódica é mais uniforme. Mais uma vez, quando se compara os ciclos de trabalho de 50 %, a frequência de pulso de 0,10 Hz apresenta o valor de corrente mais estável durante a aplicação da tensão máxima mostrando que o menor valor de frequência influencia na formação da camada de alumina anódica mais estável.

Figura 19 - Comparação entre as curvas de anodização para as amostras anodizadas pelo método potencioestático com pulso polarizado com diferença de potencial de 11 V.



Fonte: Elaborada pelo autor

Observando a Tabela 3 pode-se comparar as amostras anodizadas pelo método potenciostático com pulso polarizado. O decaimento da corrente obtida durante a formação da camada barreira se comporta da mesma forma que o conjunto de amostras com diferença de potencial de 15 V, mostrando que a quantidade de carga fornecida ao sistema influencia na corrente obtida enquanto a camada barreira é formada. Os dados sobre o início de nucleação de poros também se comportam como o que foi observado nas amostras com diferença de potencial de 15 V. Ocorreram alguns desvios do esperado para as amostras com ciclo de trabalho de 17 % e 83 %, que podem ter ocorrido por não terem sido feitas réplicas, como foi o caso para as amostras com ciclo de trabalho de 50 %. Quando se compara os mesmos ciclos de trabalho entre as diferenças de potencial 15 e 11 V, os tempos em que ocorre o início da nucleação estão bem próximos, demonstrando que a tensão negativa não influencia neste valor, somente a existência da transição entre as tensões máximas e mínimas. A corrente mínima no início da nucleação dos poros também é, em geral, constante para todos os ciclos de trabalho. A amostra com ciclo de trabalho de 17 % e frequência de pulso de 0,17 Hz teve um aumento na corrente que deve ter sido ocasionado por alguma infiltração, pois como pode-se observar na Figura 19a, houve uma pequena variação de corrente durante o momento em que ocorria o início da nucleação dos poros. O aumento de corrente durante a formação dos poros também seguiu os padrões vistos nas amostras com diferença de potencial de 15 V. Quando se compara a dependência da diferença de potencial no aumento da corrente neste período de formação dos poros é possível observar que as amostras com menor diferença de potencial têm menor aumento de corrente, mostrando que pode ocorrer influência por conta da tensão máxima local. Novamente o estado estacionário é praticamente o mesmo para todos os ciclos de trabalho, incluindo o método potenciostático, e além disso, tem valores próximos às amostras com diferença de potencial de 15 V mostrando que a tensão máxima influencia no valor obtido, já que é a única condição constante para todas as amostras dos dois conjuntos de diferença de potencial. Porém, quando se compara com o método potenciostático, é possível observar que o método potenciostático com pulso polarizado tem um pequeno aumento na corrente durante o estado estacionário.

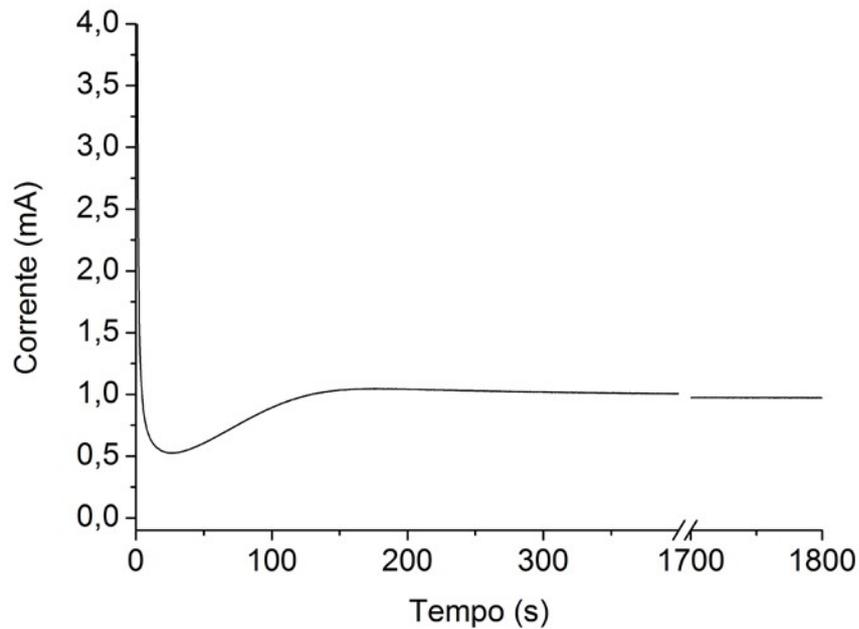
Tabela 3 - Parâmetros eletroquímicos obtidos a partir da curva de anodização do alumínio para o método potenciostático com pulso polarizado com diferença de potencial de 11 V.

Ciclo de trabalho (%) Frequência de pulso (Hz)	Taxa de formação da camada barreira (mA/s)	Início da nucleação dos poros		Taxa de formação dos poros (mA/s)	Estado estacionário (mA)
		Tempo (s)	Corrente (mA)		
17 0,17	-0,55	120,5	0,668	0,388	0,729
50 0,50	-1,96 ± 0,22	66,8 ± 5,03	0,368 ± 0,03	2,03 ± 0,14	0,593 ± 0,01
50 0,10	-2,82 ± 0,15	66,9 ± 2,02	0,331 ± 0,04	1,90 ± 0,21	0,551 ± 0,04
83 0,17	-3,12	40,0	0,428	3,19	0,637
100	-4,19 ± 0,77	31,2 ± 4,81	0,321 ± 0,01	4,10 ± 1,00	0,505 ± 0,01

Fonte: Elaborada pelo autor

Semelhantemente ao que foi feito para as amostras com tensão máxima de 10 V será feito para as amostras com tensão máxima de 20 V. A Figura 20 apresenta a curva de anodização obtida para o método potenciostático com tensão de 20 V para comparar com as amostras obtidas pelo método potenciostático com pulso polarizado. A Figura 21 apresenta as curvas de anodização obtidas para as amostras anodizadas com o método potenciostático com pulso polarizado com diferença de potencial de 25 V, onde a Figura 21a apresenta a amostra com ciclo de trabalho de 17 % e frequência de pulso de 0,17 Hz, a Figura 18b e a Figura 18d são referentes às amostras com ciclo de trabalho de 50 %, porém com frequência de pulso de 0,50 Hz e 0,10 Hz, respectivamente, e a Figura 18c apresentando o ciclo de trabalho de 83 % com frequência de pulso de 0,17 Hz. Comparando-se as duas figuras pode-se observar que ocorrem semelhanças nas curvas assim como observado nos grupos de amostras anteriores.

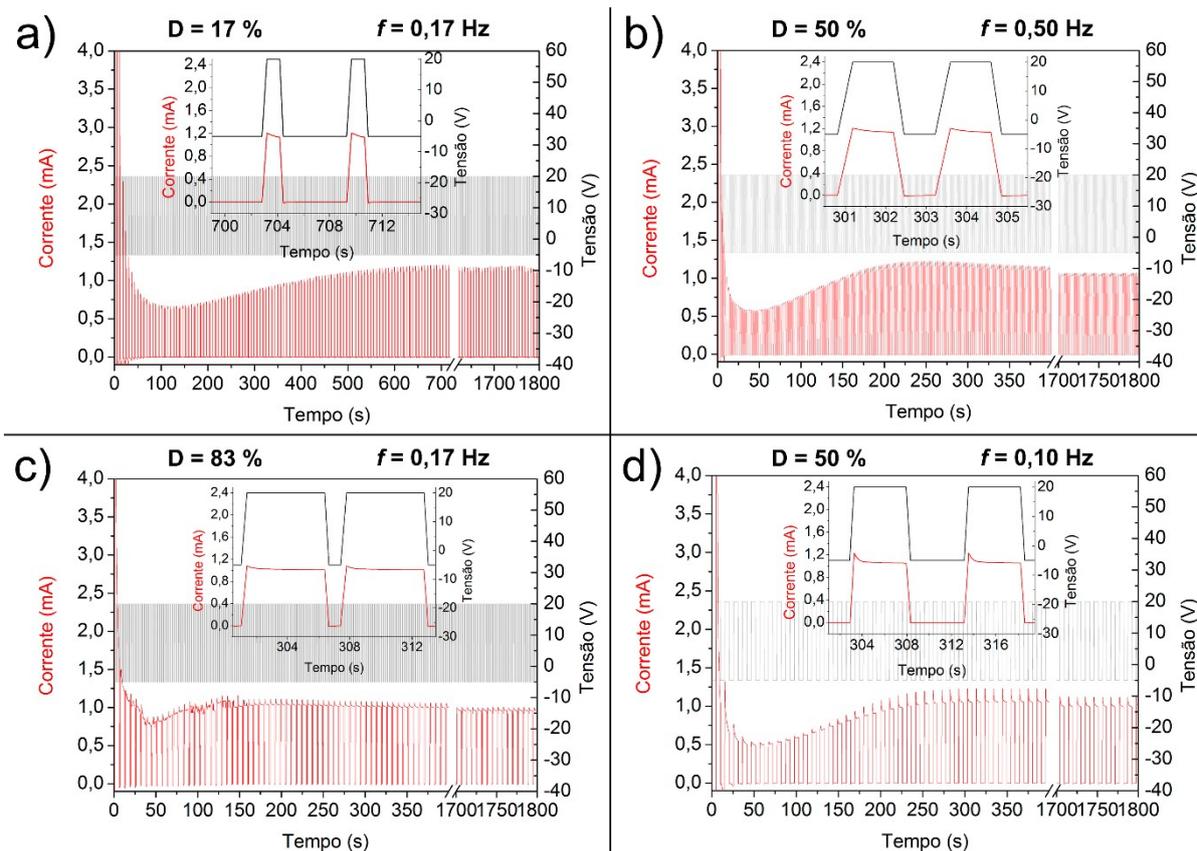
Figura 20 - Curva de anodização obtida pelo método potenciostático com tensão de 20 V.



Fonte: Elaborada pelo autor

Os pulsos apresentados na Figura 21b, Figura 21c e Figura 21d apresentam a corrente obtida relativamente constante durante a aplicação da tensão máxima, o que demonstra que o crescimento da camada de alumina anódica é uniforme durante estes períodos. Comparando-se com a Figura 18, referente à diferença de potencial de 15 V, observa-se que o crescimento da camada de alumina anódica parece ser mais uniforme quando se aplica a tensão máxima de 20 V. Os picos formados durante a transição da tensão mínima para a tensão máxima podem ser vistos melhor na Figura 21d, porém aparecem na Figura 21c também. Quando se compara com a Figura 18 os picos da Figura 21 são menores, o que pode estar associado com a espessura da camada anódica formada, pois a tensão máxima local terá menor variação durante a transição da tensão mínima para a tensão máxima.

Figura 21 - Comparação entre as curvas de anodização para as amostras anodizadas pelo método potenciostático com pulso polarizado com diferença de potencial de 25 V.



Fonte: Elaborada pelo autor

A Tabela 4 apresenta os parâmetros eletroquímicos obtidos a partir das curvas de anodização com diferença de potencial de 25 V, contidos na Figura 21. Como pode-se observar na Figura 21, as amostras obtidas pelo método pulsado têm o mesmo perfil da curva de anodização obtida pelo método potenciostático, com a diferença de que os valores apresentam máximos e mínimos causados pelos pulsos de tensão durante o processo. Comparando-se com a Figura 18, referentes às amostras com diferença de potencial de 15 V, é possível notar que os valores de corrente adquiridos na Figura 21 são mais elevados por conta do maior valor de tensão máxima aplicado ao sistema, o que era de se esperar já que a quantidade de carga fornecida ao sistema é mais elevada.

Com a variação do ciclo de trabalho é possível observar como os parâmetros eletroquímicos variam, de acordo com a Tabela 4. O decaimento da corrente na formação da camada barreira tende a ser maior com o aumento do ciclo de trabalho,

da mesma forma que ocorreu para as amostras com diferenças de potencial de 15 V, porém com valores mais elevados por conta da tensão máxima ser maior.

O tempo obtido no início da nucleação dos poros para as amostras com diferenças de potencial de 25 V, em geral, diminui com o aumento do ciclo de trabalho e o menor valor da corrente se mantém constante, semelhante ao que ocorre com a diferença de potencial de 15 V, porém com valor mais elevado associado com o fato de que a quantidade de carga fornecida ao sistema ser maior. O tempo em que ocorre o início da nucleação dos poros, quando comparado com as amostras anodizadas com diferenças de potencial de 15 V, tende a ser menor por conta da quantidade de carga fornecida ao sistema também. A taxa de formação dos poros também tende a aumentar com o aumento do ciclo de trabalho obedecendo ao mesmo tipo de fenômeno que ocorre com a diferença de potencial de 15 V. E o estado estacionário tende a se manter com um valor constante independente do ciclo de trabalho aplicado, ou mesmo se é o método potencioestático ou pulsado, tendo um valor mais elevado somente ao se comparar com a diferença de potencial de 15 V, estando de acordo com a sua dependência da tensão máxima aplicada durante o processo de anodização.

Tabela 4 - Parâmetros eletroquímicos obtidos a partir da curva de anodização do alumínio para o método potencioestático com pulso polarizado com diferença de potencial de 25 V.

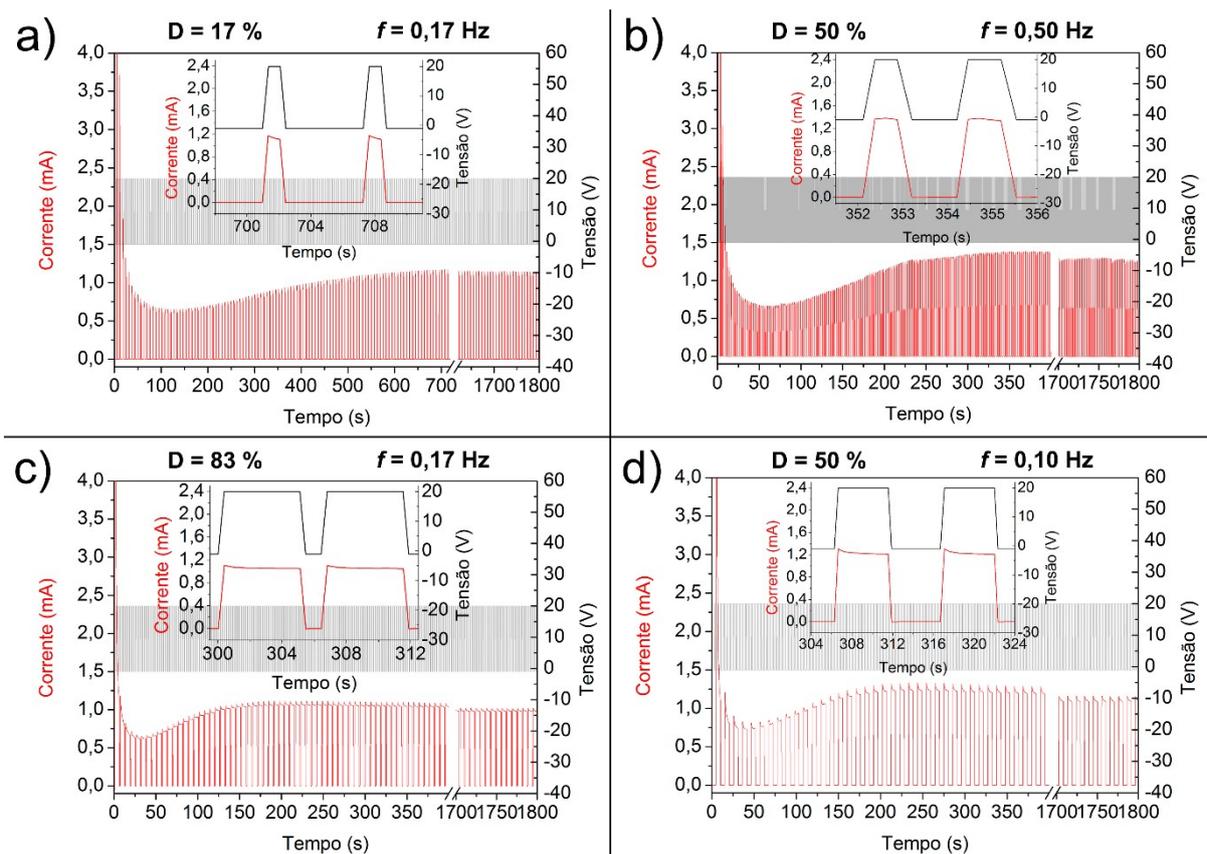
Ciclo de trabalho (%) Frequência de pulso (Hz)	Taxa de formação da camada barreira (mA/s)	Início da nucleação dos poros		Taxa de formação dos poros (mA/s)	Estado estacionário (mA)
		Tempo (s)	Corrente (mA)		
17 0,17	-1,81	120,5	0,650	1,25	1,17
50 0,50	-2,60 ± 0,34	45,7 ± 3,20	0,598 ± 0,05	3,55 ± 0,63	1,07 ± 0,02
50 0,10	-3,07 ± 0,22	55,5 ± 2,93	0,488 ± 0,02	3,51 ± 0,50	1,04 ± 0,08
83 0,17	-2,67	41,9	0,785	4,65	0,977
100	-5,06 ± 1,04	26,8 ± 2,38	0,507 ± 0,02	6,20 ± 1,38	0,965 ± 0,04

Fonte: Elaborada pelo autor

E, por fim, as curvas de anodização e a análise dos parâmetros eletroquímicos da diferença de potencial de 21 V estão dispostos na Figura 22 e na Tabela 5. A Figura 22a mostra a curva de anodização com o ciclo de trabalho de 17 % e frequência de pulso de 0,17 Hz. A Figura 22b apresenta a amostra com ciclo de trabalho de 50 % e

0,50 Hz. Já a Figura 22c apresenta a amostra com ciclo de trabalho de 83 % e frequência de pulso de 0,17 Hz. E, por último, a Figura 22d com ciclo de trabalho de 50 % e frequência de pulso de 0,10 Hz. Para este conjunto, as amostras na Figura 22c e Figura 19d apresentam estabilidade na corrente obtida durante a aplicação da tensão máxima, mostrando também que essas condições têm o crescimento da camada de alumina anódica mais constante. A amostra com ciclo de trabalho de 50 % e frequência de pulso de 0,50 Hz, na Figura 19b, apresenta uma leve estabilidade durante o pulso, o que pode demonstrar que ao aplicar a menor diferença de potencial o crescimento da camada de alumina anódica é mais uniforme. Quando se compara os ciclos de trabalho de 50 %, a frequência de pulso de 0,10 Hz apresenta o valor de corrente mais estável durante a aplicação da tensão máxima mostrando que o menor valor de frequência influencia na formação da camada de alumina anódica mais estável e também apresenta picos durante a transição da tensão mínima para a tensão máxima.

Figura 22 - Comparação entre as curvas de anodização para as amostras anodizadas pelo método potencioestático com pulso polarizado com diferença de potencial de 21 V



Fonte: Elaborada pelo autor

Tabela 5 - Parâmetros eletroquímicos obtidos a partir da curva de anodização do alumínio para o método potenciostático com pulso polarizado com diferença de potencial de 21 V

Ciclo de trabalho (%) Frequência de pulso (Hz)	Taxa de formação da camada barreira (mA/s)	Início da nucleação dos poros		Taxa de formação dos poros (mA/s)	Estado estacionário (mA)
		Tempo (s)	Corrente (mA)		
17 0,17	-1,45	121,0	0,631	1,13	1,15
50 0,50	-2,35 ± 0,27	60,2 ± 5,33	0,630 ± 0,06	3,39 ± 0,64	1,15 ± 0,12
50 0,10	-3,34 ± 0,30	55,8 ± 8,89	0,583 ± 0,16	3,34 ± 0,42	1,04 ± 0,09
83 0,17	-2,51	33,8	0,633	1,13	1,15
100	-5,06 ± 1,04	26,8 ± 2,38	0,507 ± 0,02	6,20 ± 1,38	0,965 ± 0,04

Fonte: Elaborada pelo autor

O decaimento da corrente no crescimento da camada barreira também é maior com o aumento do ciclo de trabalho, assim como para os outros conjuntos de amostras analisadas. O tempo de início da nucleação dos poros também diminui com o aumento do ciclo de trabalho demonstrando que é dependente da quantidade de carga fornecida ao sistema durante a anodização.

O aumento da corrente durante o crescimento dos poros tende a aumentar quando se eleva o ciclo de trabalho durante a anodização, tanto para as amostras com diferença de potencial de 25 V quanto para as amostras com diferença de potencial de 21 V, assim como ocorre para as amostras com tensão máxima de 10 V. Para as amostras com ciclo de trabalho de 50 % os valores tendem a permanecer o mesmo, mostrando que não é dependente da frequência de pulso aplicada. O aumento da corrente na formação da camada barreira é mais aparente para as amostras com tensão máxima de 20 V e, segundo Losic e colaboradores^[1], isto pode ocorrer por conta do crescimento menos homogêneo da camada barreira, já que a diferença de potencial é maior para este conjunto de amostras.

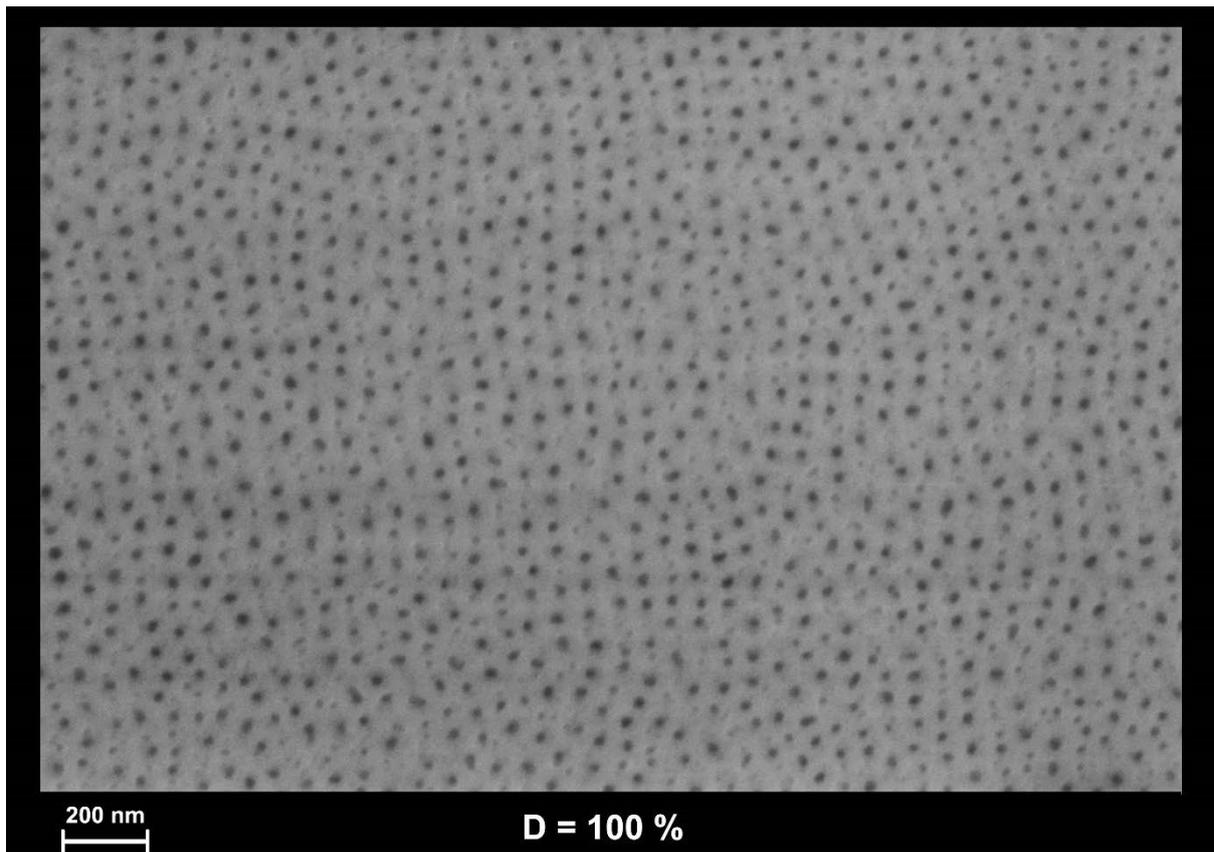
A corrente obtida para o estado estacionário tende a ser a mesma para todos os ciclos de trabalho, diferenciando somente pela tensão máxima aplicada durante o pulso, o que mostra que o estado estacionário sofre maior influência da tensão máxima do pulso, pois como pode-se observar na Tabela 2 e na Tabela 3 as amostras com diferença de potencial de 15 V e 11 V têm o valor de corrente no estado estacionário menor por causa do menor valor da tensão superior (10 V). Em relação

às diferenças de potencial de 25 V e 21 V, pode-se observar que as amostras com diferença de potencial de 21 V têm a variação menos acentuada, se comparar os diferentes ciclos de trabalho. Os dados referentes à amostra com diferença de potencial de 25 V, ciclo de trabalho de 83 % e frequência de pulso de 0,17 Hz sofreram algumas alterações durante a obtenção dos dados e podem ter sido ocasionadas por conta de infiltrações que ocorreram durante a anodização.

Os parâmetros eletroquímicos podem ser correlacionados com os parâmetros morfológicos obtidos pela anodização das amostras. A partir das micrografias obtidas pelo Microscópio Eletrônico de Varredura é possível obter os seguintes parâmetros morfológicos, onde a partir da micrografia de topo obtém o diâmetro dos poros e a distância entre poros, e a partir da micrografia da lateral obtém a espessura da camada de alumina anódica formada. Com estes parâmetros morfológicos pode-se encontrar a densidade de poros, que é a razão da quantidade de poros por área, e a porosidade, que é a porcentagem da superfície que contém poros. A Figura 5 (pág. 25) apresenta um esquema onde estão representados o diâmetro do poro e a distância entre poros. Pela Figura 5 é possível obter os valores de diâmetro e distância dos poros e da espessura da camada de óxido. Com a ajuda do software ImageJ esses dados podem ser contabilizados considerando a amostra toda e também é possível obter os outros parâmetros morfológicos como a densidade de poros e a porosidade da superfície, utilizando as equações 5, 6 e 7.

A Figura 23 apresenta a micrografia de topo para a amostra anodizada pelo método potenciostático com tensão de 10 V e será utilizada para comparar com as micrografias produzidas para as amostras com diferença de potencial de 15 V e 11 V. O primeiro conjunto de micrografias está disposto na Figura 24 e é referente às amostras com diferença de potencial de 15 V. As micrografias apresentam a estrutura obtida para cada conjunto de ciclo de trabalho e frequência de pulso, sendo a Figura 24a a amostra anodizada com ciclo de trabalho de 17 % e frequência de pulso de 0,17 Hz, a Figura 24b com ciclo de trabalho de 50 % e frequência de pulso de 0,50 Hz, Figura 24c com ciclo de trabalho de 83 % e frequência de pulso de 0,17 Hz e a Figura 24d com ciclo de trabalho de 50 % e frequência de pulso de 0,10 Hz. Os parâmetros morfológicos serão apresentados mais adiante em gráficos para facilitar a visualização das variações dos dados obtidos.

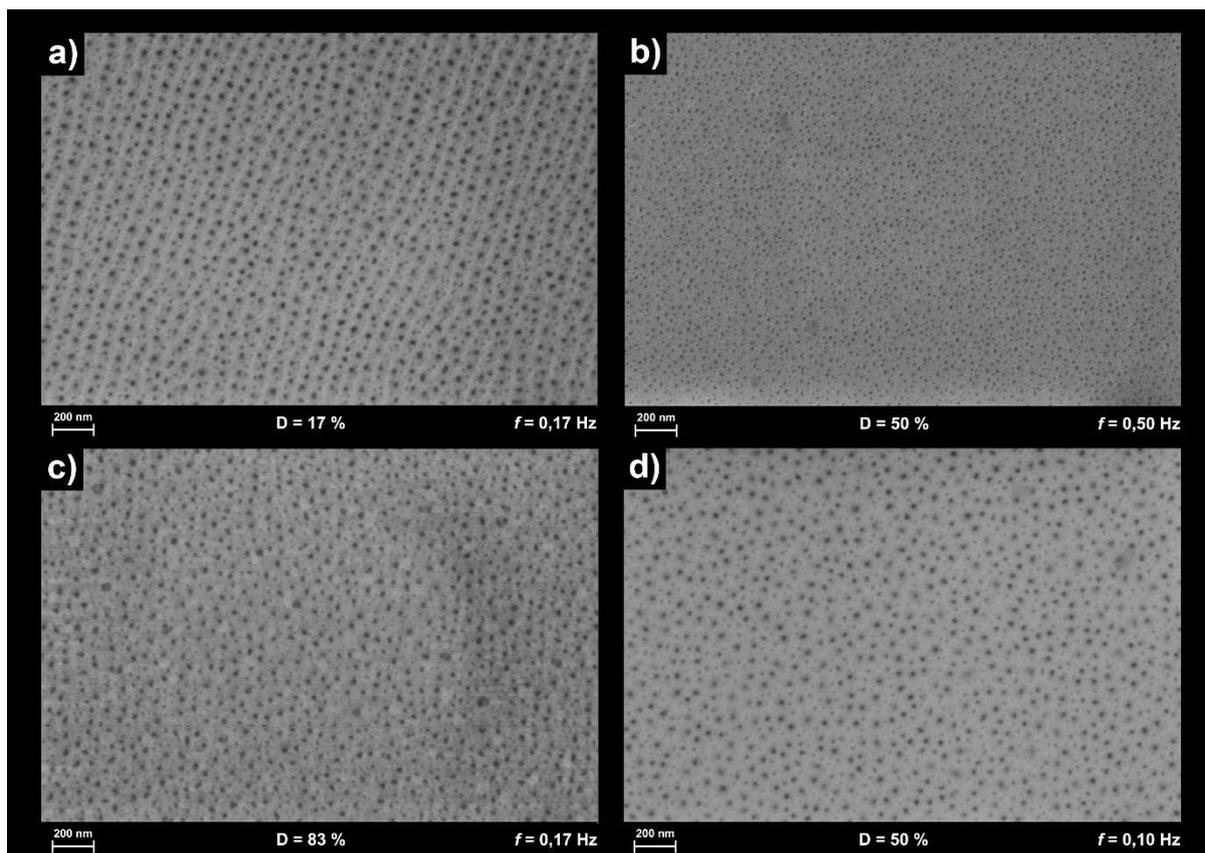
Figura 23 - Micrografia de topo obtida por MEV para o método potencioestático com tensão de 10 V



Fonte: Elaborada pelo autor

Ao observar as amostras apresentadas na Figura 24 é possível notar ranhuras encontradas na amostra da Figura 24a, fazendo com que os poros crescessem aparentemente mais organizados e, segundo Ma e colaboradores^[86], isso ocorre por conta do eletropolimento com certas condições em soluções de ácido perclórico e etanol. Para Zhao e colaboradores^[108], o espaçamento entre as ranhuras dependem da concentração de moléculas polares na solução, ou seja, neste caso para a concentração de etanol na solução. Além disso, segundo Baron-Wiechec e colaboradores^[41], o início da nucleação dos poros ocorre a partir das nanomarcações causadas pelo eletropolimento. Mais adiante será possível observar este mesmo efeito na Figura 25b, na Figura 27b e na Figura 28a.

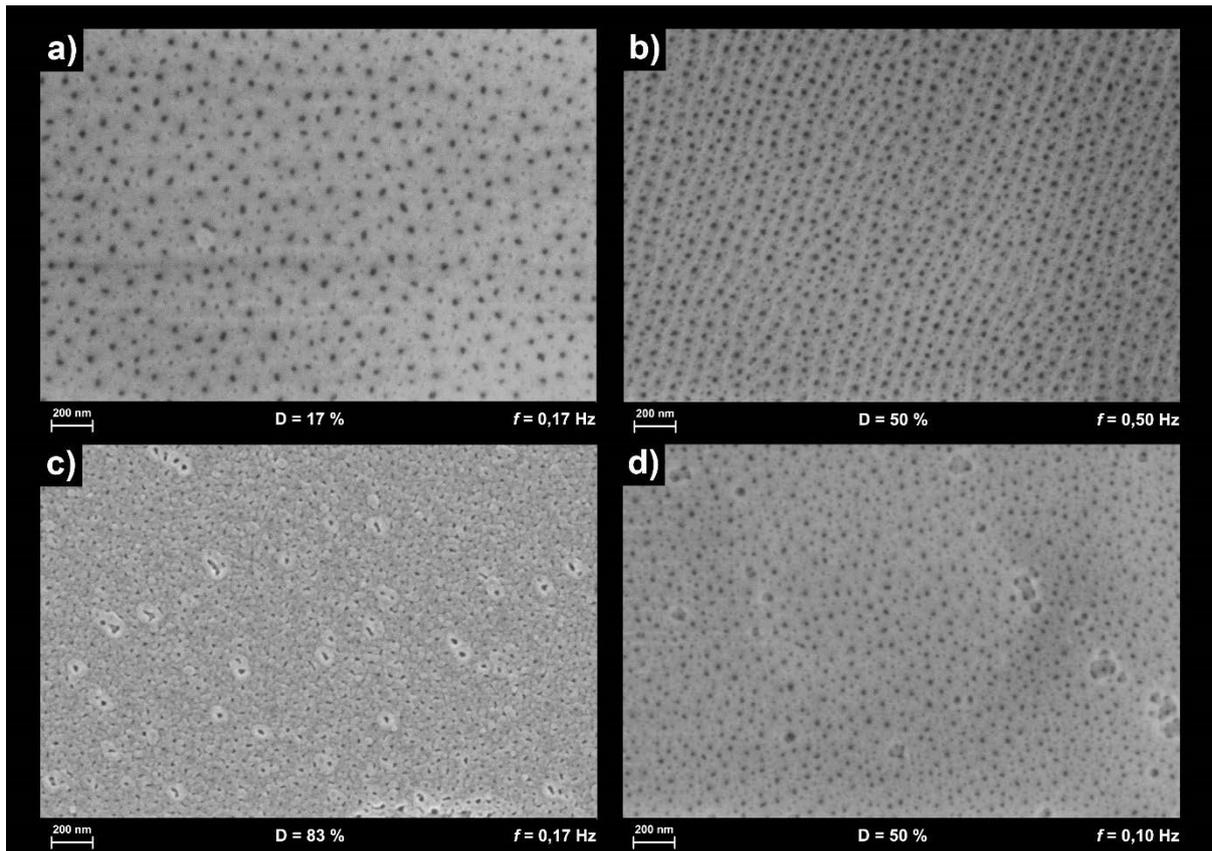
Figura 24 - Comparação entre as micrografias de topo para as amostras anodizadas pelo método potenciostático com pulso polarizado com diferença de potencial de 15 V.



Fonte: Elaborada pelo autor

As micrografias apresentadas na Figura 25 são referentes às estruturas obtidas para cada conjunto de ciclo de trabalho e frequência de pulso com diferença de potencial de 11 V. A Figura 25a e a Figura 25c são as amostras anodizadas com frequência de pulso de 0,17 Hz e, respectivamente, com ciclo de trabalho de 17 % e 83 %. A Figura 25b e a Figura 25d apresentam ciclo de trabalho de 50 % e, respectivamente, frequência de pulso de 0,50 Hz e 0,10 Hz. É importante ressaltar que a amostra apresentada na Figura 25c, foi analisada no Microscópio Eletrônico de Varredura no LNNano e teve o recobrimento com carbono para melhorar a resposta elétrica e ter melhor resolução na imagem, porém o recobrimento de carbono modificou as estruturas dos poros e não foi possível fazer a quantificação dos resultados desta amostra por conta disto. Por este motivo, os parâmetros morfológicos desta amostra não serão apresentados nos gráficos mais adiante. É possível notar que a Figura 25a tem uma quantidade de poros menor do que as outras amostras, mas que será analisado quantitativamente mais adiante.

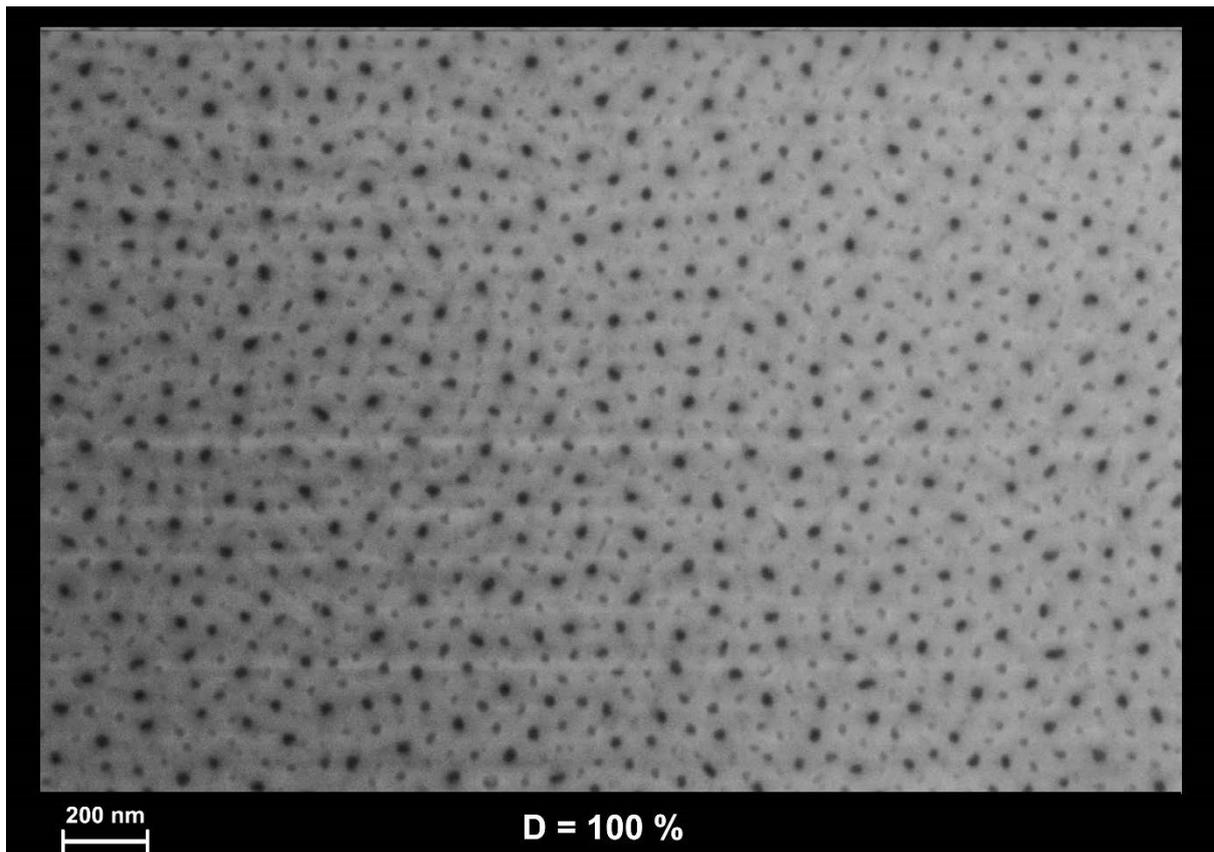
Figura 25 - Comparação entre as micrografias de topo para as amostras anodizadas pelo método potencioestático com pulso polarizado com diferença de potencial de 11 V



Fonte: Elaborada pelo autor

Os próximos conjuntos de amostras serão comparadas com a amostra produzida pelo método potencioestático com tensão de 20 V, e sua micrografia está apresentada na Figura 26. O primeiro conjunto são amostras anodizadas pelo método potencioestático com pulso polarizado com diferença de potencial de 25 V, e estão dispostos na Figura 27. A Figura 27a e a Figura 25c são as amostras anodizadas com frequência de pulso de 0,17 Hz e, respectivamente, com ciclo de trabalho de 17 % e 83 %. A Figura 27b e a Figura 27d apresentam ciclo de trabalho de 50 % e, respectivamente, frequência de pulso de 0,50 Hz e 0,10 Hz.

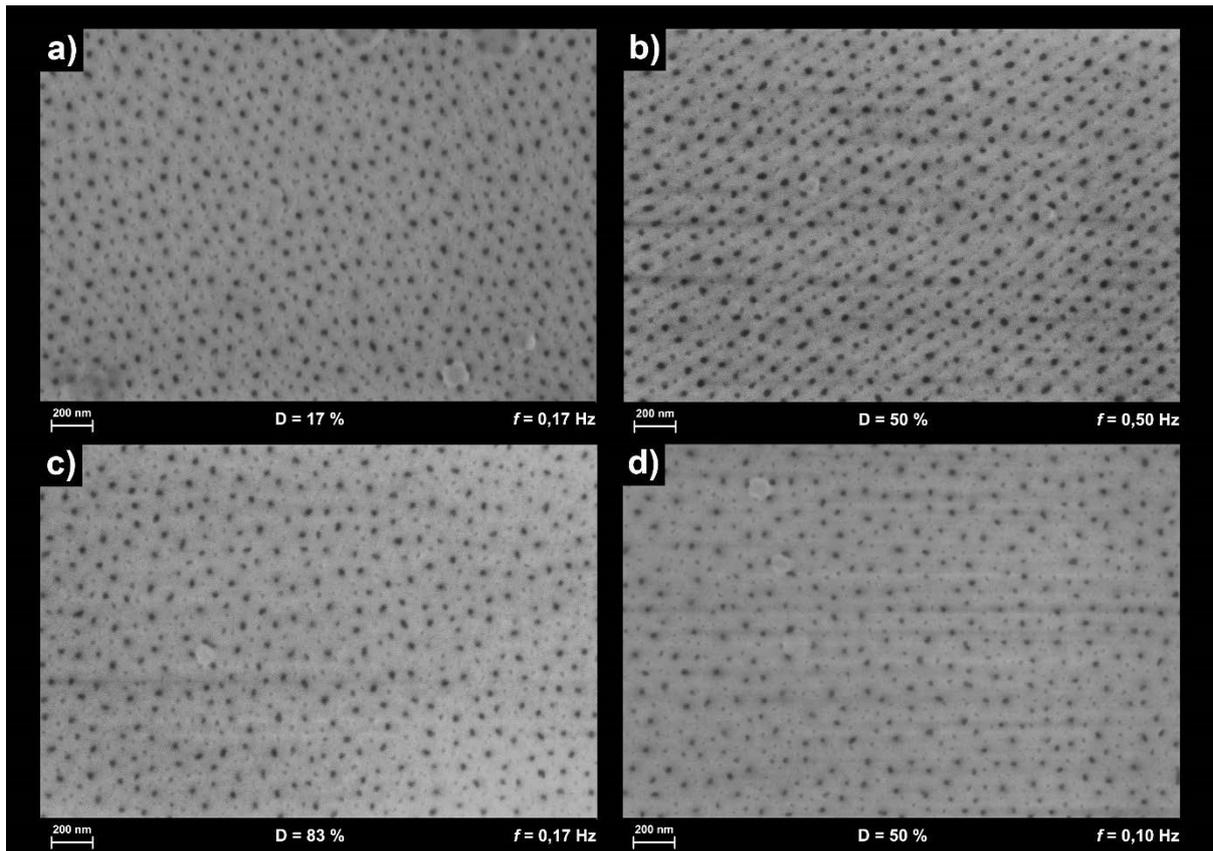
Figura 26 - Micrografia de topo obtida por MEV para o método potencioestático com tensão de 20 V



Fonte: Elaborada pelo autor

Observando as amostras da Figura 27, pode-se notar que o diâmetro dos poros é semelhante para todos os ciclos de trabalho e frequência, mas a análise quantitativa será feita mais adiante através de gráficos para melhorar a visualização das variações. A organização dos poros na Figura 27b está aparentemente melhor, o que pode ter sido causado por conta da formação das ranhuras na superfície do alumínio durante o eletropolimento, como discutido anteriormente. Pelas ranhuras formarem diferentes níveis na superfície, o início da nucleação dos poros terá preferência por locais que formam algo semelhante à “vales”, concentrando mais a carga e facilitando a formação dos poros.

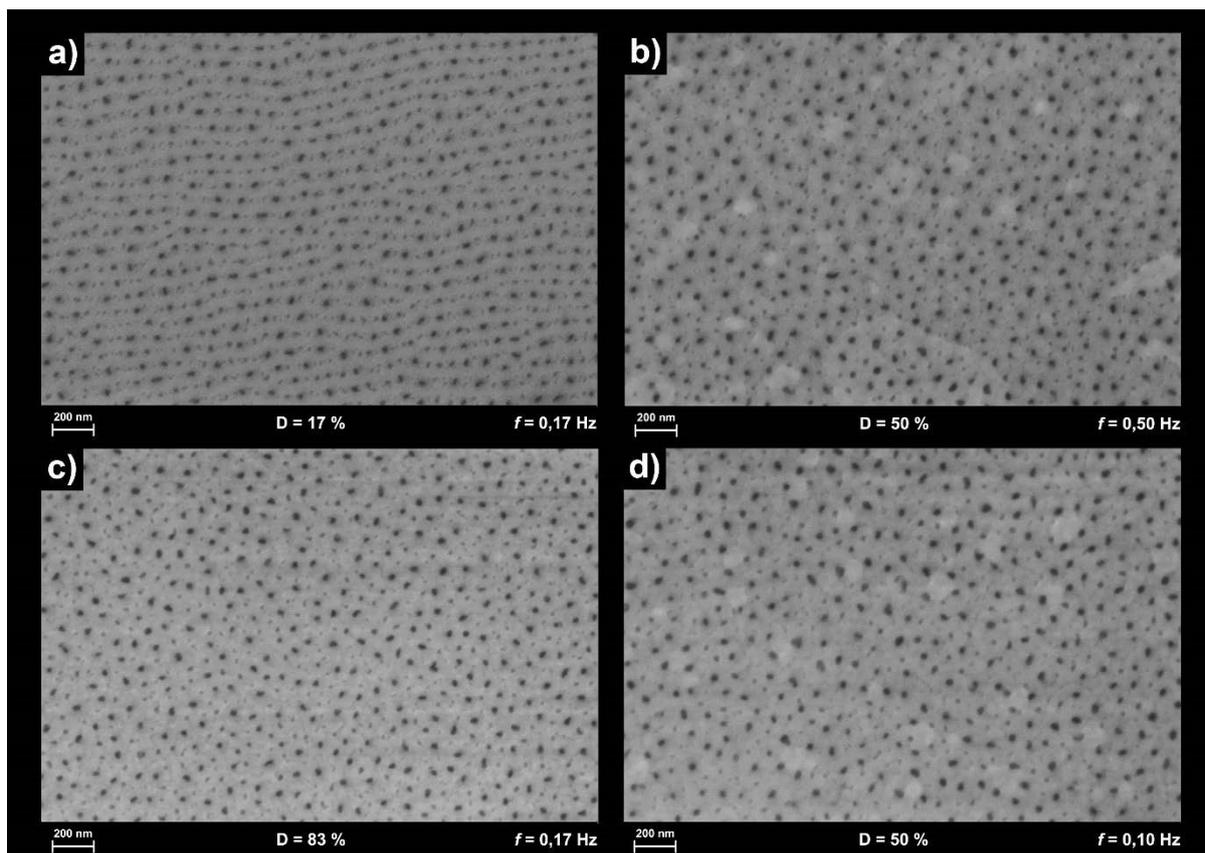
Figura 27 - Comparação entre as micrografias de topo para as amostras anodizadas pelo método potenciostático com pulso polarizado com diferença de potencial de 25 V



Fonte: Elaborada pelo autor

E, para finalizar esta primeira análise da morfologia dos poros, o conjunto das amostras anodizadas pelo método potenciostático com pulso polarizado com diferença de potencial de 21 V, apresentado na Figura 28. A Figura 28a e a Figura 28c são as amostras anodizadas com frequência de pulso de 0,17 Hz e, respectivamente, com ciclo de trabalho de 17 % e 83 %. A Figura 28b e a Figura 28d apresentam ciclo de trabalho de 50 % e, respectivamente, frequência de pulso de 0,50 Hz e 0,10 Hz.

Figura 28 - Comparação entre as micrografias de topo para as amostras anodizadas pelo método potenciostático com pulso polarizado com diferença de potencial de 21 V



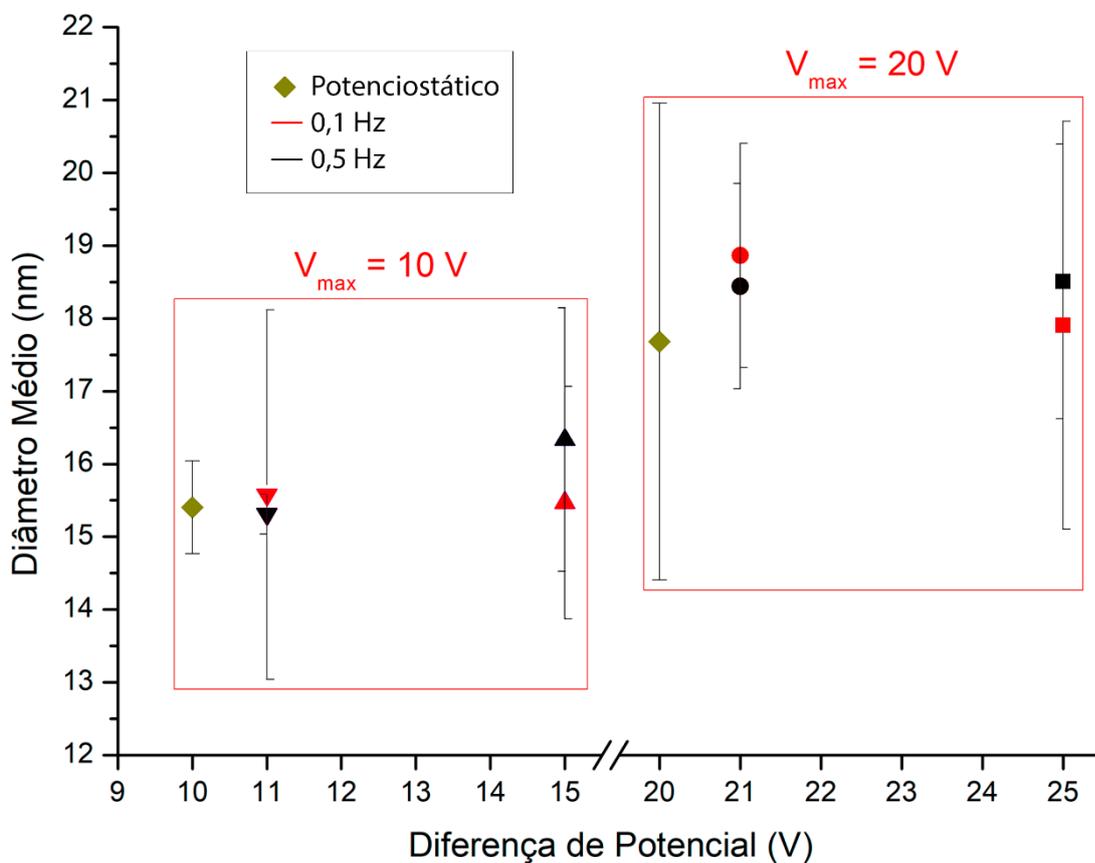
Fonte: Elaborada pelo autor

Os parâmetros morfológicos podem ser obtidos com o auxílio do software ImageJ que torna possível obter as informações com maior precisão. A Figura 29 apresenta a influência da diferença de potencial no tamanho do diâmetro médio das amostras. Como pode-se observar é dividida em dois grupos, um em que a tensão máxima V_{\max} é igual à 10 V e a outra em que V_{\max} é igual à 20 V. Como observado por Abd-Elnaiem e colaboradores^[6], o diâmetro médio dos poros é maior com o aumento da tensão aplicada durante a anodização para o método potenciostático. É possível notar que o mesmo ocorre para o método pulsado quando se compara o valor da tensão máxima aplicada.

Para as amostras anodizadas pelo método pulsado a densidade de poros variou mais, o que pode ter sido ocasionado pela alternância entre as tensões aplicadas durante o processo. Porém é possível observar que ao aplicar a tensão máxima de 20 V a densidade de poros é mais homogênea.

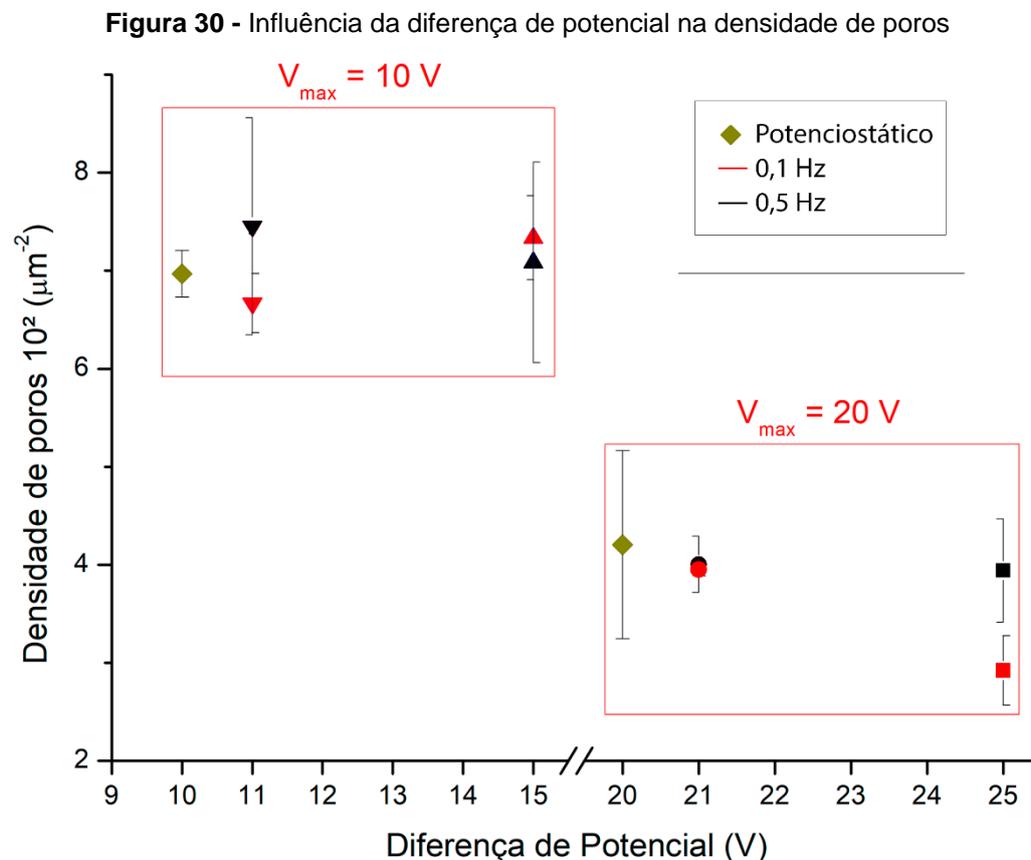
Como pode-se observar na Figura 29, os valores de diâmetro médio apresentados foram próximos, o que mostra que o diâmetro dos poros não é influenciado pelo pulso aplicado. Estes resultados obtidos foram semelhantes aos resultados obtidos por Chung e colaboradores^[95], porém é obtido em concentração menor de ácido oxálico (0,1 mol/L contra 0,5 mol/L), em temperatura mais elevada (20 °C contra 5 °C) e tensões mais brandas (20 V e – 5 V/-1 V contra 40 V e -2 V). Em outro trabalho Chung e colaboradores^[98] associam a uniformidade dos diâmetros de poros ao tempo de anodização, onde as amostras anodizadas por 3 horas têm uniformidade melhor quando comparadas às anodizações de 1 hora. As anodizações deste trabalho foram feitas com somente 30 minutos e, de acordo com Chung, seria possível conseguir melhor uniformidade dos diâmetros de poros se aumentar o período de anodização. Com os resultados obtidos não obtiveram variações visíveis entre as frequências utilizadas para os pulsos aplicados.

Figura 29 - Influência da diferença de potencial no diâmetro dos poros



Fonte: Elaborada pelo autor

Por sua vez, a densidade de poros varia inversamente proporcional ao aumento da tensão máxima, como pode ser visto na Figura 30, o que era de se esperar, pois segundo Losic e colaboradores^[1], a densidade de poros aumenta com a diminuição da densidade de corrente obtida, que é dependente da tensão aplicada ao processo, o que também pode ser explicado pelo aumento da tensão máxima que faz com que os diâmetros dos poros sejam maiores e a área disponível para a formação dos novos poros seja menor. Para efeito de comparação dos dados, as amostras foram, novamente, agrupadas a partir da tensão máxima V_{max} aplicada (10 V e 20 V). Para as amostras com diferença de potencial de 25 V nota-se que houve influência da frequência de pulso, onde uma frequência mostra uma tendência de densidade de poros maior.

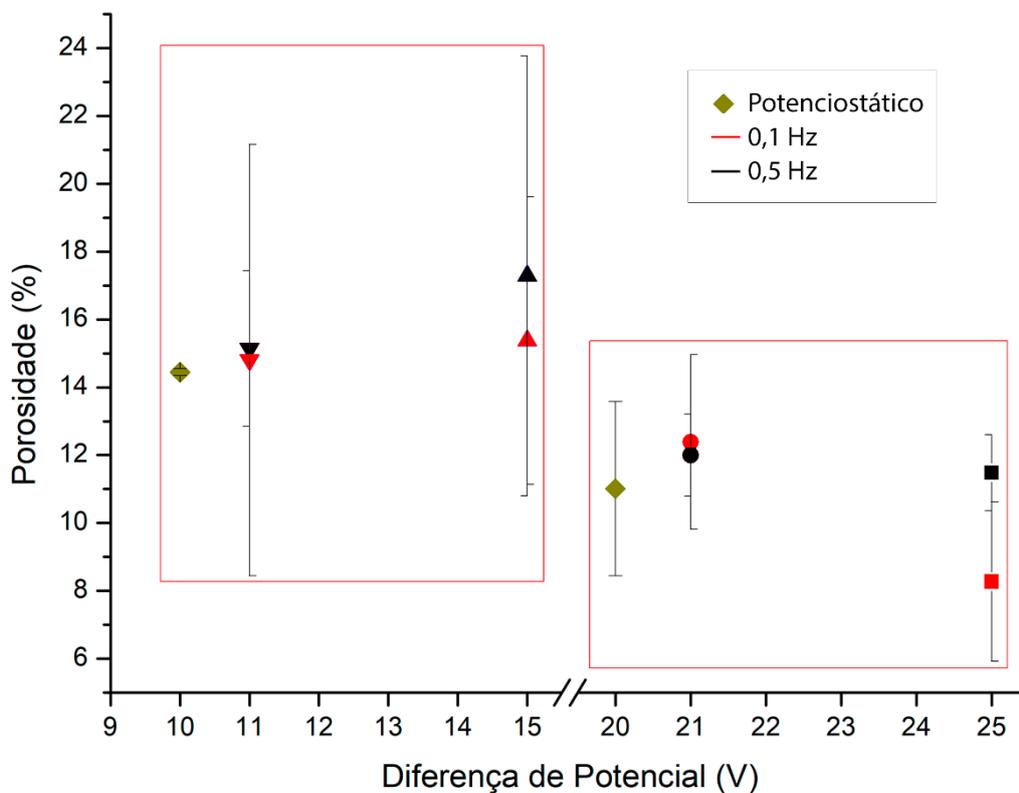


Fonte: Elaborada pelo autor

Para calcular a porosidade das amostras foi utilizado, primeiramente, um software desenvolvido para calcular a distância entre poros. Após adquirir a distância entre poros de todas as amostras foi utilizada a equação 6 para calcular a porosidade das amostras e os dados estão apresentados na Figura 31, mostrando a influência da

diferença de potencial. Como pode-se observar, a porosidade segue a mesma tendência do comportamento da densidade de poros, pois segundo Losic e colaboradores^[1], a porosidade é a porcentagem de poros distribuídos contidos no volume total da amostra e a densidade de poros é a quantidade de poros distribuídos por unidade de área. A diferença pode se dar ao fato de que na porosidade leva-se em conta também os poros que podem ser formados na direção do plano da amostra.

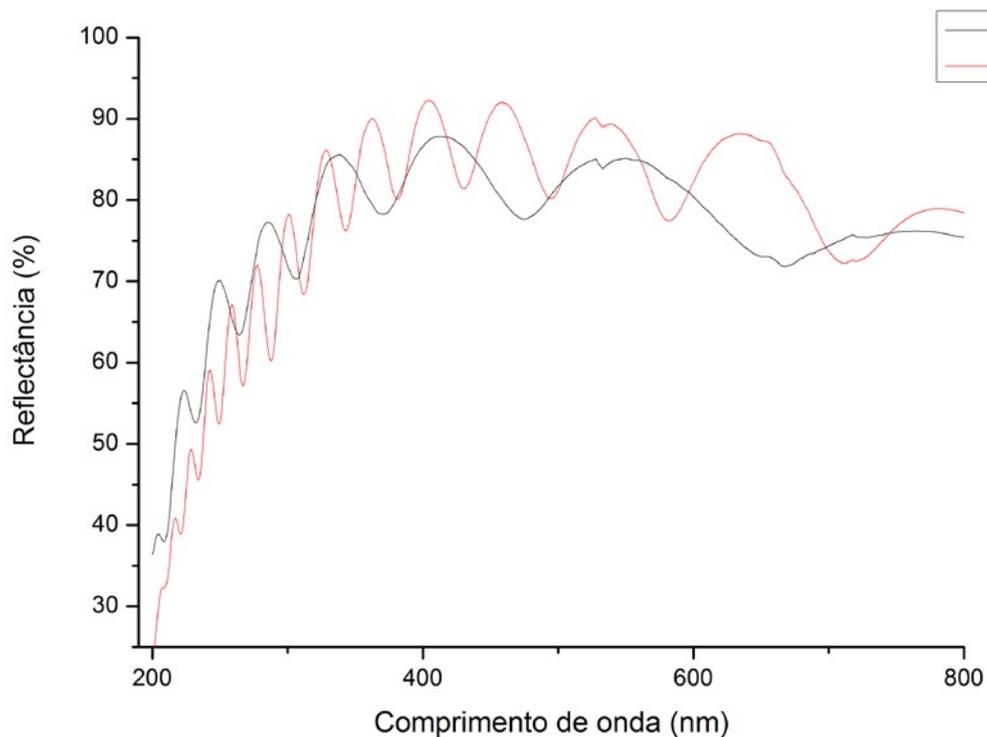
Figura 31 - Influência da diferença de potencial na porosidade



Fonte: Elaborada pelo autor

Os dados analisados a seguir são referentes à espessura da camada de alumina anódica obtida pela medida de reflectância de cada amostra. Serão analisadas as influências da frequência de pulso e diferença de potencial para os ciclos de trabalho analisados e, para comparação, as amostras do método potenciostático, ou seja, com ciclo de trabalho de 100 %. A Figura 32 apresenta os espectros de reflectância para as amostras anodizadas pelo método potenciostático de 10 V e 20 V. A Tabela 6 apresenta os dados de espessura das amostras obtidos a partir da reflectância e utilizando a equação de Fabry-Pérot, equação 7, para determiná-las.

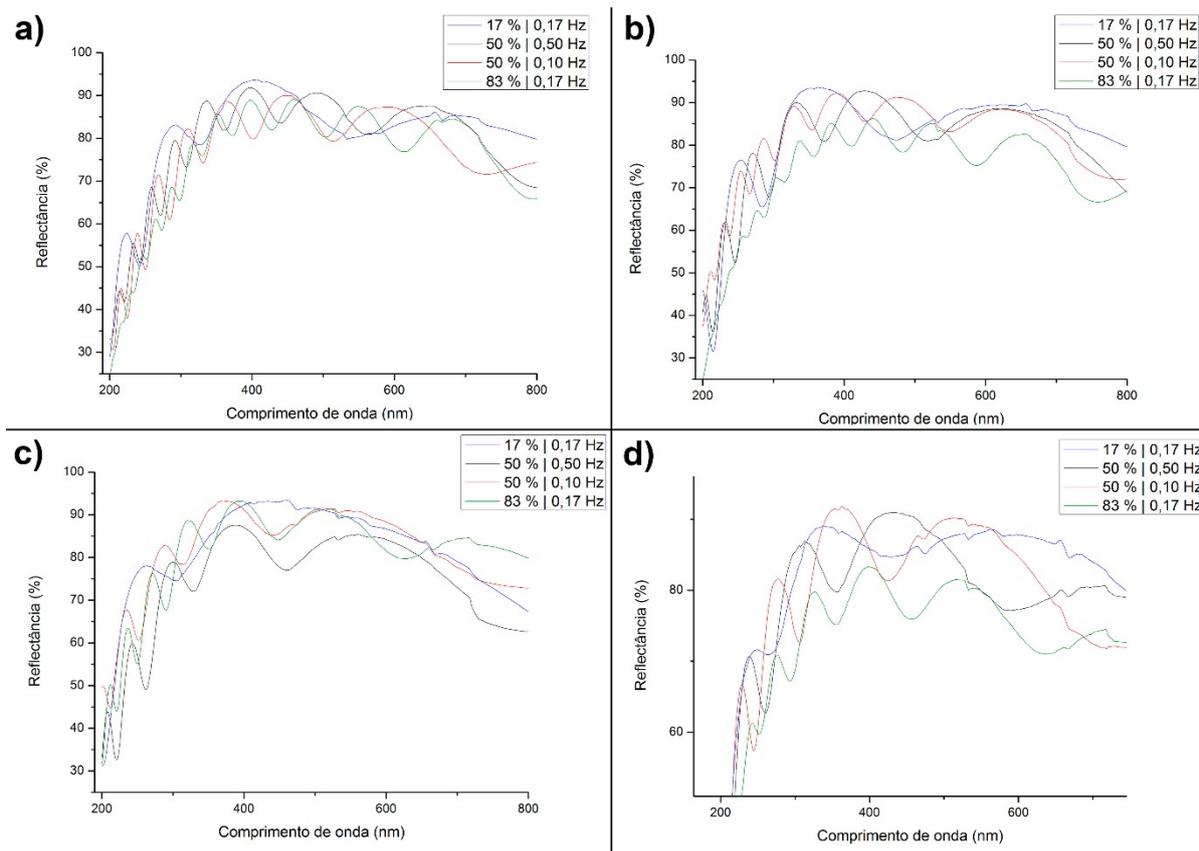
Figura 32 – Espectros de reflectância das amostras produzidas pelo método potencioestático de 10 V e 20 V



Fonte: Elaborada pelo autor

Os espectros de reflectância das amostras anodizadas pelo método potencioestático com pulso polarizado estão apresentadas na Figura 33. Na Figura 33a estão agrupadas as amostras anodizadas com diferença de potencial de 25 V, na Figura 33b as amostras anodizadas com 21 V, na Figura 33c as amostras com 15 V e na Figura 33d as amostras anodizadas com 11 V. Como pode-se observar, o aumento de ciclo de trabalho resulta, em geral, maior número de oscilações, o que implica em maior espessura do filme, como apresenta a equação de Fabry-Pérot^[1]. A partir da Figura 32 pode-se perceber que é aceito considerar o método potencioestático como ciclo de trabalho de 100 %, visto que com este aumento no ciclo de trabalho ocorrerão mais oscilações e, por consequência, a espessura do filme será maior, conforme apresentado na Tabela 7.

Figura 33 - Espectros de reflectância das amostras produzidas pelo método potenciostático com pulso polarizado e diferença de potencial de: a) 25 V, b) 21 V, c) 15 V e d) 11 V



Fonte: Elaborada pelo autor

Como pode-se observar na Tabela 7, a espessura da amostra depende da densidade de corrente aplicada durante a anodização. Para as amostras com a mesma frequência de pulso (linhas), a espessura aumenta com o valor referente à tensão superior, ou seja, as amostras com diferença de potencial de 25 V e 21 V tem espessura maior do que as amostras de 15 V e 11 V. A partir da diferença de potencial, para amostras com a mesma tensão máxima, em geral, aquelas com maior diferença de potencial terão maior espessura, diferença de potencial de 25 V e 15 V.

Para as amostras com a mesma diferença de potencial (colunas), quando se mantém o mesmo valor de ciclo de trabalho a espessura é maior para as amostras anodizadas com maior diferença de potencial (25 V e 15 V) e maior frequência de pulso. Já para as amostras com menor diferença de potencial (21 V e 11 V) a espessura é inversamente proporcional à frequência de pulso. Isto pode ocorrer por conta da mobilidade iônica que é influenciada pelo campo elétrico formado durante o processo de anodização. Quando ocorre a troca de polarização do pulso ocorre a

inversão do sentido do campo elétrico e para as amostras com maior diferença de potencial (25 V e 15 V) o deslocamento dos íons é maior fazendo com que o tempo para que possam anodizar o material seja maior.

Tabela 6 – Espessuras de todas as amostras a partir dos dados de reflectância

Ciclo de trabalho (%) Frequência de pulso (Hz)	Espessura (nm)			
	Diferença de potencial de 25 V	Diferença de potencial de 21 V	Diferença de potencial de 15 V	Diferença de potencial de 11 V
17 0,17	310,1	265,9	192,9	278,1
50 0,50	598,3 ± 78,3	521,2 ± 47,1	353,0 ± 47,0	297,9 ± 27,0
50 0,10	583,1 ± 42,8	591,1 ± 84,5	342,0 ± 44,7	331,2 ± 41,3
83 0,17	942,2	930,1	561,8	568,2
100	1070 ± 28,8		564,2 ± 14,5	

Fonte: Elaborada pelo autor

Comparando os dois conjuntos de diferença de potencial 15 V e 11 V, é possível notar que, para a tensão máxima de 10 V, as amostras anodizadas com diferença de potencial igual a 15 V tem, em geral, maior valor na taxa de formação da camada barreira e menor valor de corrente obtido durante a anodização. Quando se altera a diferença de potencial, geralmente, ocorre a diminuição da taxa de formação da camada barreira para as amostras com menor diferença de potencial. Ao se comparar a diferença de potencial, as amostras com menor valor (11 V) tendem a alcançar o menor valor de corrente em um tempo menor e, em geral, com o valor da corrente um pouco mais elevado.

A taxa de formação da camada barreira tende a aumentar com o aumento do ciclo de trabalho, para as diferenças de potencial de 25 V e 21 V da mesma forma que ocorreu para as amostras com diferenças de potencial de 15 V e 11 V, porém com valores mais elevados por conta da tensão máxima ser maior. Para o ciclo de trabalho de 50 %, o aumento da frequência de pulso eleva o valor da taxa de formação da camada barreira também. Quando se comparam as diferenças de potencial de 25 V e 21 V nota-se que a tensão inferior também tem uma pequena influência no valor da taxa de formação da camada barreira, pois a diferença de potencial de 25 V tem valores mais elevados do que a diferença de potencial de 21 V. Quando se comparam

as diferenças de potencial de 25 V e 21 V nota-se que a tensão inferior também tem uma pequena influência no valor da taxa de formação da camada barreira, pois a diferença de potencial de 25 V tem valores mais elevados do que a diferença de potencial de 21 V. Comparando as diferenças de potencial de 25 V e 21 V, pode-se notar que o tempo do início da nucleação dos poros tende a ser maior para as amostras em que a tensão inferior foi de -1 V (21 V).

Comparando os parâmetros eletroquímicos a partir dos ciclos de trabalho para os dois conjuntos de amostras, Tabela 3 e Tabela 4, pode-se notar que as taxas de formação da camada barreira e formação dos poros são mais elevadas para as amostras com diferença de potencial de 15 V, e este efeito pode estar associado por conta do maior salto durante a transição da tensão mínima para a tensão máxima, gerando tensões máximas locais de maior valor.

O diâmetro médio de poros para as amostras tende a aumentar com o aumento da tensão máxima, e o inverso ocorre para a densidade de poros. Maior frequência de pulso também gera poros com diâmetro médio maior, quando comparado com o mesmo valor de ciclo de trabalho. A porosidade aparenta ter menor variação para amostras com maior ciclo de trabalho, o que pode ocorrer por conta da maior estabilidade que a frequência de maior valor proporciona.

6. CONCLUSÃO

Com base nos dados obtidos foi possível apresentar novos parâmetros de pulso para a comparação mais eficiente dos resultados. A diferença de potencial facilita a forma de comparação para observar melhor a influência da tensão mínima utilizada durante as anodizações para o método potenciostático com pulso polarizado. O ciclo de trabalho, para a anodização potenciostática com pulso polarizado, é utilizado para descrever a influência da fração em que a tensão máxima é aplicada, ou seja, quando a tensão é positiva e a anodização está de fato ocorrendo, e a fração em que está na tensão mínima, em que por ser negativa é quando as reações que ocorrem assistida pelo campo elétrico cessam. Porém, não é o suficiente para descrever ciclos de trabalho com mesmos valores, como é o do ciclo de trabalho de 50 %, em que os períodos de pulso são simétricos e tem valores diferentes (1 s e 5 s). Por conta disso foi investigada a influência da frequência de pulso que é utilizada para obter melhores informações levando-se em conta o período de aplicação de cada tensão no pulso. Nas amostras estudadas pode-se observar que a frequência de pulso apresentou algumas tendências diferentes, mas a diferença de potencial baixa pode ter influenciado na menor observação destas variações.

A partir da anodização com pulso polarizado foi possível observar que a tensão negativa pode fazer com que ocorra maior estabilidade nas reações durante estes períodos, visto que não há as reações assistidas pelo campo elétrico e que também há influência da frequência de pulso para o diâmetro de poro. O relaxamento que ocorre durante a tensão negativa também pode fazer com que os poros tenham um crescimento mais organizado.

Em relação às amostras obtidas com condições diferentes ficou evidente que menores diferenças de potencial, tensão máxima com menor intensidade e tensão mínima mais próxima de zero, produz poros com menores diâmetros e maior densidade de poros. Para a porosidade, a tensão máxima influencia na uniformidade deste valor, visto que o conjunto de tensão máxima de 20 V obteve valores bem próximos de porosidade, mesmo ao comparar o método potenciostático e o método pulsado.

Com a espessura óptica efetiva (EOT), resultando na espessura do filme de alumina anódica, foi possível observar a influência da variação do índice de refração para as amostras anodizadas pelo método potenciostático com pulso polarizado. Com

a variação do ciclo de trabalho foi possível notar que a espessura aumenta com o aumento da fração em que é utilizado a tensão máxima positiva durante a anodização, o que mostra que a quantidade de carga fornecida ao sistema é proporcional ao ciclo de trabalho aplicado.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. Losic, D.; Santos, A. *Nanoporous Alumina: Fabrication, Structure, Properties and Applications*. Springer, **2015**.
2. Sulka, G.D. Highly ordered anodic porous alumina formation by self-organized anodizing. In *Nanostructured materials in electrochemistry*, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA: 2008; pp 1-116.
3. Diggle, J.W.; Downie, T.C.; Goulding, C.W. Anodic Oxide Films on Aluminum. *Chemical Reviews* 1969, 69, 365-405.
4. Masuda, H.; Fukuda, K. Ordered metal nanohole arrays made by a two-step replication of honeycomb structures of anodic alumina. *Science* **1995**, 268, 1466-1468.
5. Chung, C.K. et al. Enhancement of pore size distribution in one-step hybrid pulse anodization of aluminum thin films sputtered on Si substrates. *Thin Solid Films* **2013**, 544, 374-379.
6. Abd-Elnaiem, A.M. et al. Characterization of arrangement and geometry of porous anodic alumina formed by one-step anodization of Al-1 wt% Si thin films. *Surface and Coating Technology* **2016**, 307, 356-365.
7. Han, X.y.; Shen, W.Z. Improved two-step anodization technique for ordered porous anodic aluminum membranes. *Journal of Electroanalytical Chemistry* **2011**, 655, 56-64.
8. Zhou, J. et al. Alumina nanostructures prepared by two-step anodization process. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China* **2007**, 17, 82-86.
9. Konno, H.; Utaka, K.; Furuichi, R. A two step anodizing process of aluminium as a means for improving the chemical and physical properties of oxide films. *Corrosion Science* **1996**, 38, 2247-2256.
10. Zaraska, L. et al. The effect of electrolyte change on the morphology and degree of nanopore order of porous alumina formed by two-step anodization. *Electrochimica Acta* **2016**, 198, 259-267.
11. Vega, V. et al. Unveiling the Hard Anodization Regime of Aluminum: an Insight into the Nanopores Self-organization and Growth Mechanism. *ACS Applied Materials & Interfaces* **2015**, 7, 28682-28692.
12. Ono, S.; Saito, M.; Asoh, H. Self-ordering of anodic porous alumina formed in organic acid electrolytes. *Electrochimica Acta* **2005**, 51, 827-833.
13. Nazarkina, Y. et al. Features of Porous Anodic Alumina Growth in Galvanostatic Regime in Selenic Acid Based Electrolyte. *Electrochimica Acta* 2017, 231, 327-335.
14. Xu, Y. et al. A novel method for fabricating self-ordered porous anodic alumina with wide interpore distance using phosphoric/oxalic acid mixed electrolyte. *Materials Letters* **2015**, 151, 79-81.
15. Zaraska, L.; Jaskula, M.; Sulka, G.D. Porous anodic alumina layers with modulated pore diameters formed by sequential anodizing in different electrolytes. *Materials Letters* **2016**, 171, 315-318.
16. Song, Y. et al. High-field anodization of aluminum in concentrated acid solutions and at higher temperatures. *Journal of Electroanalytical Chemistry* **2012**, 673, 24-31.
17. Zhao, N. et al. Effects of anodizing conditions on anodic alumina structure. *Journal of Materials Science* **2007**, 42, 3878-3882.

18. Chung, C.K. et al. Effect of pulse voltage and aluminum purity on the characteristics of anodic aluminum oxide using hybrid pulse anodization at room temperature. *Thin Solid Films* **2011**, 519, 4754-4758.
19. Cantelli, L.; Santos, J.S.; Trivinho-Strixino, F. The effect of anodization temperature on optical properties of nanoporous anodic alumina (NAA) films. *Journal of Electroanalytical Chemistry* **2016**, 780, 386-390.
20. Sulka, G.D.; Stepniowski, W.J. Structural features of self-organized nanopore arrays formed by anodization of aluminum in oxalic acid at relatively high temperatures. *Electrochimica Acta* **2009**, 54, 3683-3691.
21. Stepniowski, W.J.; Bojar, Z. Synthesis of anodic aluminum oxide (AAO) at relatively high temperatures. Study of the influence of anodization conditions on the alumina structural features. *Surface & Coatings Technology* **2011**, 206, 265-272.
22. Liu, J. et al. Preparation of self-ordered nanoporous anodic aluminum oxide membranes by combination of hard anodization and mild anodization. *Thin Solid Films* **2014**, 552, 75-81.
23. Chung, C.K. et al. Improvement of pore distribution uniformity of nanoporous anodic aluminum oxide with pulse reverse voltage on low-and-high-purity aluminum foils. *Materials Letters* **2012**, 88, 104-107.
24. Santos, A. et al. Understanding Pore Rearrangement during Mild to Hard Transition in Bilayered Porous Anodic Alumina Membranes. *Applied Materials & Surfaces* **2011**, 3, 1925-1932.
25. Kashi, M. A.; Ramazani, A.; Raoufi, M.; Karimzadeh, A., Self-ordering of anodic nanoporous alumina fabricated by accelerated mild anodization method. *Thin Solid Films* **2010**, 518, 6767-6772.
26. Santos, A. et al. Nanoporous anodic alumina obtained without protective oxide layer by hard anodization. *Materials Letters* **2012**, 67, 296-299.
27. Schwirn, K.; Lee, W.; Hillebrand, R.; Steinhart, M.; Nielsch, K.; Gösele, U., Self-Ordered Anodic Aluminum Oxide Formed by H₂SO₄ Hard Anodization. *ACS Nano* **2008**, 2, 302-310.
28. Lee, W.; Ji, R.; Gösele, U.; Nielsch, K., Fast fabrication of long-range ordered porous alumina membranes by hard anodization. *Nature materials* **2006**, 5, 741-747.
29. Bograchev, D.A.; Volgin, V.M.; Davydov, A.D. Mass transfer during metal electrodeposition into the pores of anodic aluminum oxide from a binary electrolyte under the potentiostatic and galvanostatic conditions. *Electrochimica Acta* **2016**, 207, 247-256.
30. Patemarakis, 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* **2016**, 769, 97-117.
31. Yahalom, J.; Hoar, T.P. Galvanostatic Anodizing of Aluminium. *Electrochimica Acta* **1970**, 15, 877-884.
32. 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* **2015**, 174, 672-681.
33. Sharma, K.; Islam, S.S. Optimization of porous anodic alumina nanostructure for ultra high sensitive humidity sensor. *Sensors and Actuators B: Chemical* **2016**, 237, 443-451.

34. Santos, A. et al. Drug-releasing implants: current progress, challenges and perspectives. *Journal of Materials Chemistry B* **2014**, 2, 6157-6182.
35. Altuntas, S. et al. Protein-releasing conductive anodized alumina membranes for nerve-interface materials. *Materials Science and Engineering: C* **2016**, 67, 590-598.
36. Vrublevsky, I.; Jagminas, A.; Hemeltjen, S.; Goedel, W. A., Effect of heat treatment on the structure of incorporated oxalate species and photoluminescent properties of porous alumina films formed in oxalic acid. *Applied Surface Science* **2008**, 254, 7326-7330.
37. Yamamoto, Y.; Baba, N.; Tajima, S., Coloured materials and photoluminescence centres in anodic film on aluminium. *Nature* **1981**, 289, 572-574.
38. DeWitt, S.; Thornton, K., Model for Anodic Film Growth on Aluminum with Coupled Bulk Transport and Interfacial Reactions. *Langmuir* **2014**, 30, 5314-5325.
39. Jagminas, A.; Vrublevsky, I.; Kuzmarskytė, J.; Jasulaitienė, V., Composition, structure and electrical properties of alumina barrier layers grown in fluoridecontaining oxalic acid solutions. *Acta Materialia* **2008**, 56, 1390-1398.
40. Brevnov, D. A.; Rama Rao, G. V.; López, G. P.; Atanassov, P. B., Dynamics and temperature dependence of etching processes of porous and barrier aluminum oxide layers. *Electrochimica Acta* **2004**, 49, 2487-2494.
41. Wang, Y. et al. Bioinert Anodic Alumina Nanotubes for Targeting of Endoplasmic Reticulum Stress and Autophagic Signaling: A Combinatorial NanotubeBased Drug Delivery System for Enhancing Cancer Therapy. *Applied Materials & Interfaces* **2015**, 7, 27140-27151.
42. Rahman, S. et al. Nanoengineered drug-releasing aluminium wire implants - Comparative investigation of nanopore geometry drug release and osteoblast cell adhesion. *RSC Advances* **2015**, 5, 75004-75014.
43. Wang, Y. et al. An overview of nanotoxicity and nanomedicine research: principles, progress and implications for cancer therapy. *Journal of Materials Chemistry B* **2015**, 3, 7153-7172.
44. Coffer, J.L. Mesoporous nanotubes as biomaterials. *Mesoporous Biomaterials* **2015**, 2, 33-48.
45. Wang, Y. et al. Structurally engineered anodic alumina nanotubes as nanocarriers for delivery of anticancer therapeutics. *Biomaterials* **2014**, 35, 5517-5526.
46. Wang, Y. et al. Systematic *in vitro* nanotoxicity study on anodic alumina nanotubes with engineered aspect ratio: Understanding nanotoxicity by a nanomaterial model. *Biomaterials* **2015**, 46, 117-130.
47. Altuntas, S.; Buyukserin, F. Fabrication and characterization of conductive anodic aluminum oxide substrates. *Applied Surface Science* **2014**, 317, 290-296.
48. Nemati, M. et al. Label-free real-time quantification of enzyme levels by interferometric spectroscopy combined with gelatin-modified nanoporous anodic alumina photonic films. *Analytical Chemistry* **2015**, 87, 9016-9024.
49. Senbahavalli, R.; Mohanapriya, S.; Raj, V. Enhanced corrosion resistance of anodic non-porous alumina (ANPA) coatings on aluminium fabricated from mixed organic-inorganic electrolytes. *Materials Discovery* **2016**, 3, 29-37.
50. Zhang, G.; Zou, L.; Xu, H. Anodic alumina coating for extraction of volatile organic compounds in human exhaled breath vapor. *Talanta* **2015**, 132, 528-534.
51. Zechner, J. et al. Mechanical properties and interface toughness of metal filled nanoporous anodic aluminum oxide coatings on aluminum. *Surface and Coating Technology* **2014**, 260, 246-250.

52. Norek, M.; Krasinski, A. Controlling of water wettability by structural and chemical modification of porous anodic alumina (PAA): Towards super-hydrophobic surfaces. *Surface and Coatings Technology* **2015**, *276*, 464-470.
53. Fukutsuka, T. et al. Ion Transport in Organic Electrolyte Solution through the Pore Channels of Anodic Nanoporous Alumina Membranes. *Electrochimica Acta* **2016**, *199*, 380-387.
54. Hu, H.; He, D. Fabrication of Si nanodot arrays by plasma enhanced CVD using porous alumina templates. *Materials Letters* **2006**, *60*, 1019-1022.
55. Jeong, S.Y. et al. Preparation of anodic aluminum oxide templates on silicon substrates for growth of ordered nano-dot arrays. *Current Applied Physics* **2009**, *9*, S101-S103.
56. Sabzi, R.E.; Kant, K.; Losic, D. Electrochemical synthesis of nickel hexacyanoferrate nanoarrays with dots, rods and nanotubes morphology using a porous alumina template. *Electrochimica Acta* **2010**, *55*, 1829-1835.
57. Jakobsen, D. et al. Conceptual design and manufacture of spirally wound alumina tubes with improved thermal shock behavior for refractory applications. *Journal of Materials Processing Technology* **2016**, *229*, 623-632.
58. Chuang, H.C.; Hong, G.Y.; Sanchez, J. Fabrication of high aspect ratio copper nanowires using supercritical CO₂ fluids electroplating technique in AAO template. *Materials Science in Semiconductor Processing* **2016**, *45*, 17-26.
59. Dadras, S.; Aawani, E. Fabrication of high aspect ratio copper nanowires using supercritical CO₂ fluids electroplating technique in AAO template. *Physica B: Condensed Matter* **2015**, *475*, 27-31.
60. Xia, M. et al. AAO-assisted synthesis of CuI nanowires by vacuum melting and gas pressure injection. *Materials Letters* **2015**, *153*, 14-17.
61. Zhou, W. et al. Replication of mold for UV-nanoimprint lithography using AAO membrane. *Applied Surface Science* **2009**, *255*, 8019-8022.
62. Yang, W. et al. Fabrication and magnetic properties of Sm₂Co₁₇ and Sm₂Co₁₇/Fe₇Co₃ magnetic nanowires via AAO templates. *Journal of Crystal Growth* **2014**, *399*, 1-6.
63. Shi, W. Functionalized anodic aluminum oxide (AAO) membranes for affinity protein separation. *Journal of Membrane Science* **2008**, *325*, 801-808.
64. Mijangos, C.; Hernández, R.; Martín, J. A review on the progress of polymer nanostructures with modulated morphologies and properties, using nanoporous AAO templates. *Progress in Polymer Science* **2016**, *54-55*, 148-182.
65. Wang, Y. et al. High temperature sensors fabricated on Al₂O₃ ceramic and nickel-based superalloy substrates. *Sensors and Actuators A: Physical* **2016**, *247*, 7582.
66. Sharma, K.; Islam, S.S. Optimization of porous anodic alumina nanostructure for ultra high sensitive humidity sensor. *Sensors and Actuators B: Chemical* **2016**, *237*, 443-451.
67. Santos, A.; Kumeria, T.; Losic, D. Nanoporous anodic aluminum oxide for chemical sensing and biosensors. *Trends in Analytical Chemistry* **2013**, *44*, 25-38.
68. Triroj, N.; Jaroenapibal, P.; Beresford, R. Gas-assisted focused ion beam fabrication of gold nanoelectrode arrays in electron-beam evaporated alumina films for microfluidic electrochemical sensors. *Sensors and Actuators B: Chemical* **2013**, *187*, 455-460.

69. Li, X. et al. Reduced graphene oxide (rGO) decorated TiO₂ microspheres for selective room-temperature gas sensors. *Sensors and Actuators B: Chemical* **2016**, 230, 330-336.
70. Boss, C. et al. Size-selective diffusion in nanoporous alumina membranes for a glucose affinity sensor. *Journal of Membrane Science* **2012**, 401-402, 217-221.
71. Chahrour, K.M. et al. High Responsivity IR Photodetector Based on CuO Nanorod Arrays/AAO Assembly. *Procedia Chemistry* **2016**, 19, 311-318.
72. Rumiche, F. et al. Anodized aluminum oxide (AAO) nanowell sensors for hydrogen detection. *Sensors and Actuators B: Chemical* **2008**, 134, 869-877.
73. Wu, S. et al. Fast response hydrogen sensors based on anodic aluminum oxide with pore-widening treatment. *Applied Surface Science* **2016**, 380, 47-51.
74. Balde, M.; Vena, A.; Sorli, B. Fabrication of porous anodic aluminium oxide layers on paper for humidity sensors. *Sensors and Actuators B: Chemical* **2015**, 220, 829-839.
75. Liu, Y. et al. A colorimetric sensor based on anodized aluminum oxide (AAO) substrate for the detection of nitroaromatics. *Sensors and Actuators B: Chemical* **2011**, 160, 1149-1158.
76. Baron-Wiechec, A. et al. Tracer study of pore initiation in anodic alumina formed in phosphoric acid. *Electrochimica Acta* **2013**, 113, 302-312.
77. Dedavid, B.A.; Gomes, C.I.; Machado, G. *Microscopia Eletrônica de Varredura – Aplicações e preparações de amostras*. EDIPUCRS, **2007**.
78. Kay Geels, S., The True Microstructure of Materials. *Materialographic Preparation from Sorby to the Present* **1998**, 5-13.
79. G.S. Huang, X. L. W., G.G. Siu, Paul K. Chu. On the origin of light emission from porous anodic alumina formed in sulfuric acid. *Solid State Communications* **2006**, 137, 621–624.
80. Saenz de Miera, et al. Modelling the anodizing behaviour of aluminium alloys in sulphuric acid through alloy analogues. *Corrosion Science* **2008**, 50, 3410–3415.
81. Montero-Moreno, J.M.; Sarret, M.; Müller, C. Influence of the aluminum surface on the final results of a two-step anodizing. *Surface and Coatings Technology* **2007**, 201, 6352–6357.
82. Ashby, M.F. *Materials Selection in Mechanical Design*. Elsevier, **2005**.
83. Alam, K. M.; Singh, A. P.; Bodepudi, S. C.; Pramanik, S., Fabrication of hexagonally ordered nanopores in anodic alumina: An alternative pretreatment. *Surface Science* **2011**, 605, 441-449.
84. Gabe, D. R. Toward a universal electropolishing solution. *Metallography* **1972**, 5, 415-421.
85. Holló, M. G., A new interpretation of the substructure of electropolished aluminium surfaces. *Acta Metallurgica* **1960**, 8, 265-268.
86. Ma, D.; Li, S.; Liang, C., Electropolishing of high-purity aluminium in perchloric acid and ethanol solutions. *Corrosion Science* **2009**, 51, 713-718.
87. Ono, S.; Saito, M.; Asoh, H., Self-ordering of anodic porous alumina formed in organic acid electrolytes. *Electrochimica Acta* **2005**, 51, 827-833.
88. Rahimi, M. H.; Tabaian, S. H.; Marashi, S. P. H.; Amiri, M.; Dalaly, M. M.; Saramad, S.; Ramazani, A.; Zolfaghari, A., The effect of aluminum electropolishing on nano-pores arrangement in anodic alumina membranes. *International Journal of Modern Physics B* **2008**, 22, 3267-3277.

89. Wernick, S.; Pinner, R; Sheasby, P.G. *The Surface Treatment and Finishing of Aluminum and its Alloy*. Teddington, 1987.
90. Park, J.; Kim, K.; Choi, J. Formation of ZnO nanowires during short durations of potentiostatic and galvanostatic anodization. *Current Applied Physics* **2013**, 13, 1370-1375.
91. Moreno, J.M.M. et al. Constrained Order in Nanoporous Alumina with High Aspect Ratio: Smart Combination of Interference Lithography and Hard Anodization. *Advanced Functional Materials* **2014**, 24, 1857-1863.
92. Santos, A. et al. Hierarchical nanoporous anodic alumina templates by asymmetric two-step anodization. *Physica Status Solidi A* **2011**, 208, 668-674.
93. Nazemi, A.; Najafian, A.; Sadjadi, S.A.S. Aluminium oxide nanowires synthesis from high purity aluminium films via two-step anodization. *Superlattices and Microstructures* **2015**, 81, 1-6.
94. Li, A.P. et al. Hexagonal pore arrays with a 50–420 nm interpore distance formed by self-organization in anodic alumina. *Journal of Applied Physics* **1998**, 84, 6023-6026.
95. Chung, C.K. et al. Effects of temperature and voltage mode on nanoporous anodic aluminum oxide films by one-step anodization. *Thin Solid Films* **2011**, 520, 1554-1558.
96. Rahman, M.M. et al. Effect of the anodization voltage on the pore-widening rate of nanoporous anodic alumina. *Nanoscale Research Letters* **2012**, 7, 1-7.
97. Suchitra, S.M.; Reddy, P.R.; Udayashankar, N.K. Effect of pore widening time on the structural aspects of self-organized nanopore arrays formed by anodization of aluminum in chromic acid. *Materials Today: Proceedings* **2016**, 3, 2042-2051.
98. Chung, C.K. et al. Fabrication of enhanced anodic aluminum oxide performance at room temperatures using hybrid pulse anodization with effective cooling. *Electrochimica Acta* **2011**, 56, 6489-6497.
99. Santos, A. et al. Understanding and morphology control of pore modulations in nanoporous anodic alumina by discontinuous anodization. *Physica Status Solidi A* **2012**, 209, 2045-2048.
100. Santos, A. et al. Realisation and advanced engineering of true optical rugate filters based on nanoporous anodic alumina by sinusoidal pulse anodisation. *Nanoscale* **2016**, 8, 1360-1373.
101. Law, C.S.; et al. Structural Engineering of Nanoporous Anodic Alumina Photonic Crystals by Sawtooth-Like Pulse Anodization. *ACS Applied Materials & Interfaces* **2016**, 8, 13542-13554.
102. Kumeria, T. et al. Advanced Structural Engineering of Nanoporous Photonic Structures: Tailoring Nanopore Architecture to Enhance Sensing Properties. *ACS Photonics* **2014**, 1, 1298-1306.
103. Chen, Y. et al. Biomimetic Nanoporous Anodic Alumina Distributed Bragg Reflectors in the Form of Films and Microsized Particles for Sensing Applications. *ACS Applied Materials & Interfaces* **2015**, 7, 19816-19824.
104. Mirzaei, M.; Bahrololoom, M.E. Influence of pulse currents on the nanostructure and color absorption ability of colored anodized aluminum. *Vacuum* **2014**, 99, 277-283.
105. Li, S. et al. Fabrication of one-dimensional alumina photonic crystals by anodization using a modified pulse-voltage method. *Materials Research Bulletin* **2015**, 68, 42-48.

106. Hu, X. et al. Coloring of aluminum using photonic crystals of porous alumina with electrodeposited Ag. *Optical Materials* **2009**, 32, 382-386.
107. Brudzisz, A.; Brzózka, A.; Sulka, G.D. Effect of processing parameters on pore opening and mechanism of voltage pulse detachment of nanoporous anodic alumina. *Electrochimica Acta* 2015, 178, 374-384.
108. Zhao, G. et al. Patterning polycrystalline aluminum by electropolishing at low voltages. *Journal of Solid State Electrochemistry* 2006, 10, 266-269.
109. Nielsch, K. et al. Self-ordering Regimes of Porous Alumina: The 10 Porosity Rules. *Nano Letters* 2002, 2, 667-680.

APENDICE - A

Desenvolvimento do sistema para a anodização pulsada – Tutorial LabView

Durante o projeto foi necessário desenvolver um sistema para fornecer os parâmetros de pulso durante a anodização pulsada, visto que não havia nada implementado para este fim. Com isto, foi necessário um estudo mais aprofundado do ambiente virtual (LabView) utilizado para o controle das condições durante a anodização.

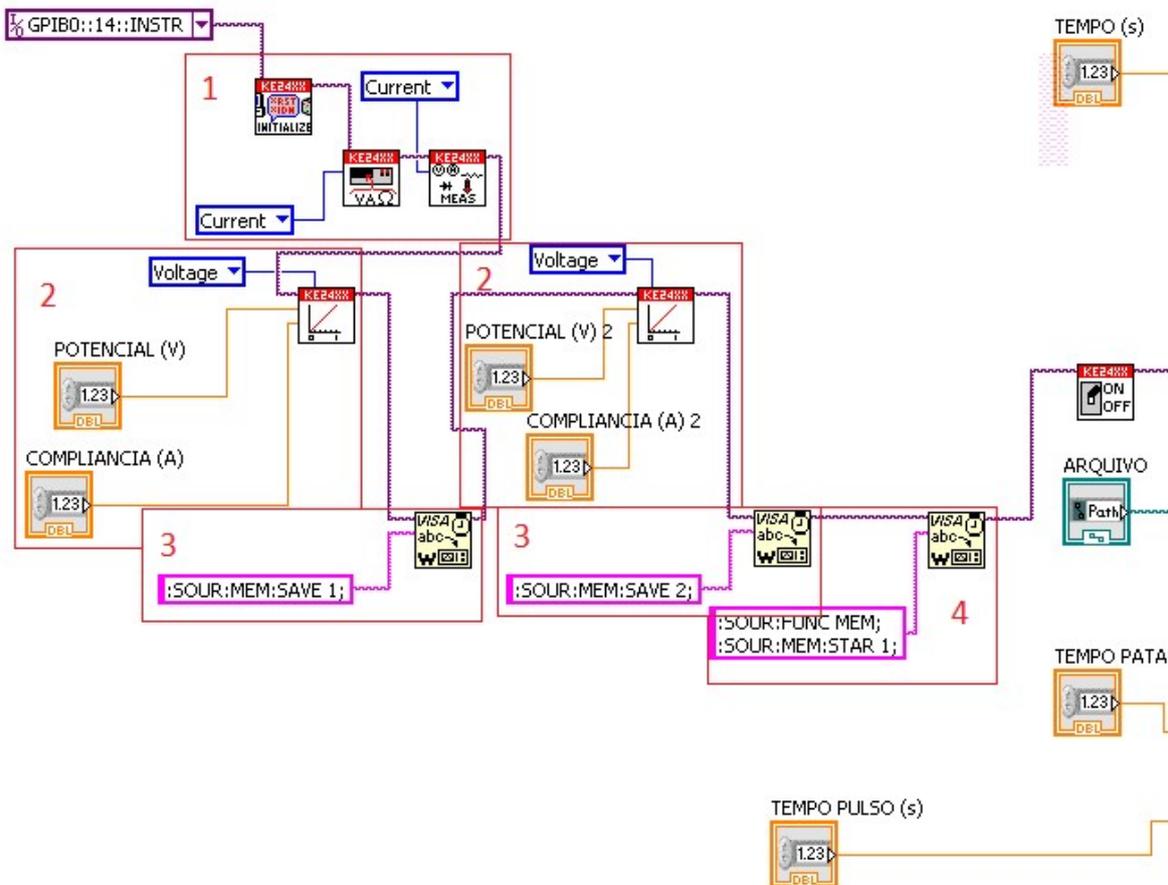
O LabView é um software utilizado para controlar parâmetros durante medições e, desta forma, ter processos reprodutivos com valores que podem ser analisados com maior precisão. Ele funciona a partir de um conjunto de *Strings* que contém os comandos necessários para o controle e a leitura, através de uma interface entre o equipamento de medição e o computador. De forma prática, *Strings* são conjuntos de caracteres que são utilizados para gerar comandos dentro do programa. Para a programação em LabView foi necessário entender o funcionamento de algumas funções, que são armazenadas em blocos.

A Figura 34 apresenta as informações de entrada para o sistema desenvolvido. As primeiras informações (Figura 34-1) são referentes às configurações de medições do Labview, neste caso ele está sendo configurado para receber medições de corrente. A próxima etapa é passar para o programa os valores dos parâmetros que serão controlados durante o processo. Neste caso foram definidos dois valores de entrada ajustados para aplicar a tensão (Figura 34-2). As variáveis Potencial e Compliance são do tipo *Double*, que é um valor decimal aceito pelo sistema, e representam, respectivamente, a tensão aplicada e a variação máxima de corrente aceita durante as medidas, e se repetem para os dois conjuntos de parâmetros de entrada. Após a obtenção de cada conjunto há um bloco de programação para memorizar os dados obtidos (Figura 34-3). Esta etapa é uma das mais importantes para trabalhar com os pulsos, pois é aqui que o sistema entende quais valores serão utilizados durante o processo. E, para finalizar foi utilizada uma função para definir em qual slot de memória inicia-se (Figura 34-4).

Com os dados salvos foi utilizado mais alguns parâmetros de controle: o Tempo total do processo, o Tempo em cada Patamar (Tempo Patamar) e o Tempo de cada pulso (Tempo Pulso), para auxiliar no controle. O Tempo total do processo é referente

ao tempo em que o processo permanecerá em loop, ou seja, em iteração, para aplicar as intensidades dos patamares e, simultaneamente, fará a leitura dos valores adquiridos. O Tempo em cada Patamar e o Tempo de cada pulso funcionam juntos para determinar os valores finais em cada patamar. A contagem dos dois tempos é iniciada juntas, mas o Tempo Patamar é referente ao intervalo de tempo em que a intensidade aplicada estará no primeiro patamar e o Tempo Pulso é a soma do Tempo Patamar mais o valor referente ao intervalo de tempo em que a intensidade aplicada estará no segundo patamar. Este ciclo irá se repetir até atingir um valor igual ao intervalo de tempo total do processo, que foi determinado antes de se iniciar o processo. Tendo os dados alocados inicia-se o processo.

Figura 34 – Parâmetros de entrada para a programação no LabView



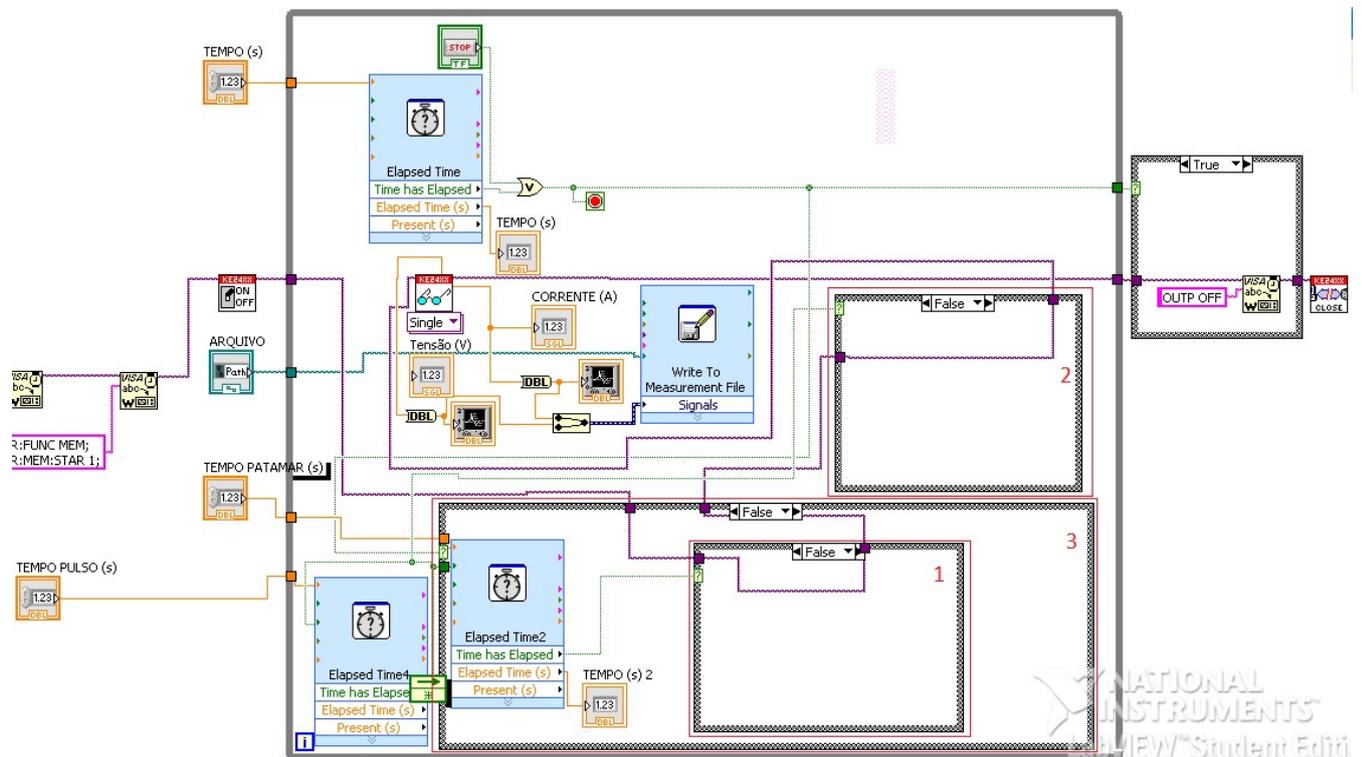
Fonte: Elaborada pelo autor

Ainda na Figura 34, na primeira etapa os modos de leitura e aplicação da fonte estão expressos pelas caixas azuis, onde neste caso pode-se decidir entre corrente e tensão. As caixas laranjas são referentes aos parâmetros em que se controla durante

os processos, apresentados por variáveis do tipo *Double*. E as caixas rosas são linhas de programação para incrementar o funcionamento do programa, neste caso para salvar e utilizar os dados da memória e são variáveis do tipo *String*.

Todo o processo ocorre em *loop*, acontecendo dentro deste retângulo maior a partir dos três contadores de tempo (Tempo, Tempo Patamar e Tempo Pulso). A Figura 35 ilustra todo este processo. No início do processo todas as três janelas estão com a caixa em *False* (Figura 35-1, Figura 35-2 e Figura 35-3), significando que as condições não são verdadeiras, ou seja, os valores ajustados antes do início do processo não foram atingidos. A Figura 35-1 é referente à variável Tempo Patamar e quando o valor de tempo ajustado antes do início do processo é alcançado a condição se torna verdadeira e o seu valor é alterado para *True*, conforme apresenta a Figura 36.

Figura 35 – LabView: Início do processo

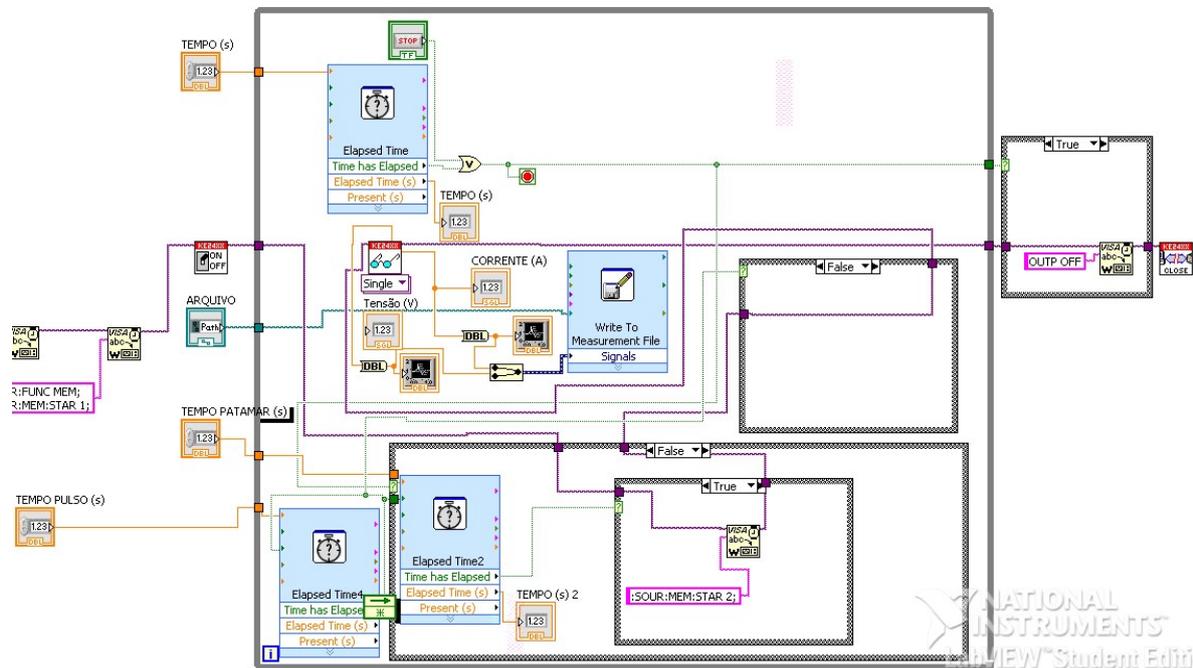


Fonte: Elaborada pelo autor

Pode-se notar que o bloco, antes na condição *False* (Figura 35-1), agora está na condição *True* (Figura 36). Nesta condição faz com que apareça um bloco de comando referente à troca de valor entre as tensões. O que estava ajustado para a condição salva com o valor de tensão no slot de memória 1, agora passa para o valor

de tensão contida no slot de memória 2. Isto faz com que a transição entre os dois valores ocorra de imediato formando um pulso quadrado, conforme apresentado na Figura 13.

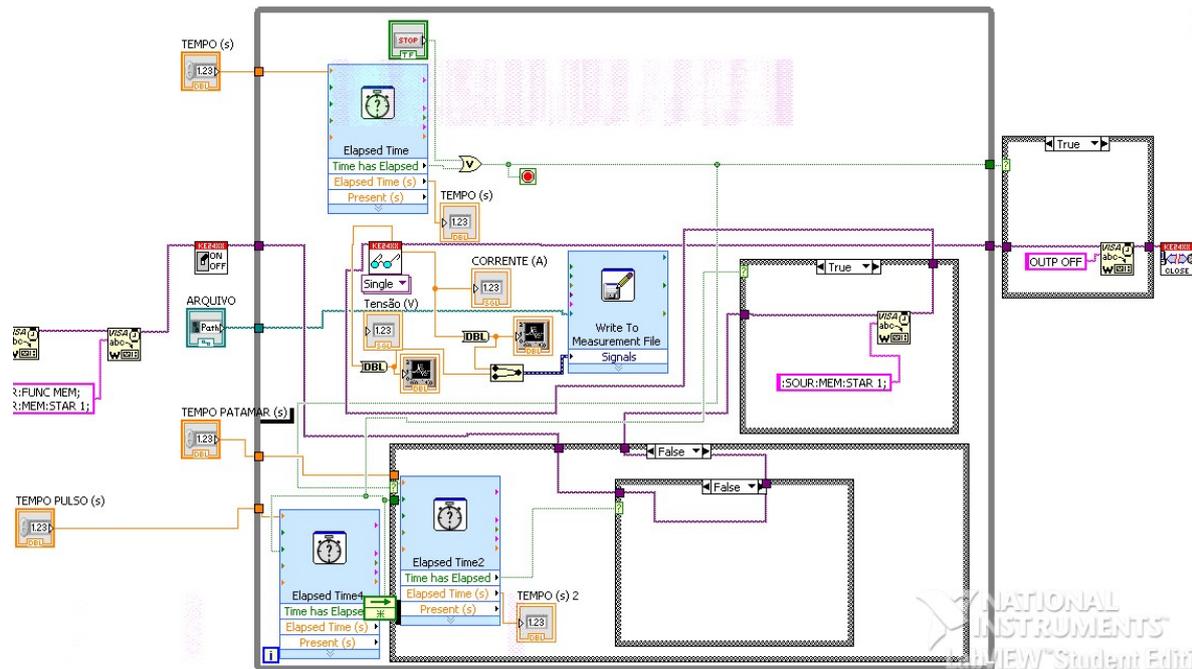
Figura 36 - LabView: Transição entre as tensões ajustadas no início do processo (Parte 1)



Fonte: Elaborada pelo autor

Após a troca de slots de memória, este tempo é reiniciado e a condição volta a ser *False* novamente, já que estará abaixo do valor limite ajustado antes do início do processo. O Tempo Pulso continua a correr até chegar no seu valor limite, que é o tempo total de pulso, utilizando os dados da tensão máxima t_{max} e tensão mínima t_{min} na Tabela 1. Assim que o valor ajustado é alcançado no contador de tempo, o bloco de comandos apresentado na Figura 35-2 torna-se agora verdadeiro, conforme apresentado na Figura 37. O comando que aparece faz com que ocorra a transição da tensão do slot de memória 2 para a tensão contida no slot de memória 1 e também reseta o tempo referente à variável Tempo Pulso.

Figura 37 - LabView: Transição entre as tensões ajustadas no início do processo (Parte 2)



Fonte: Elaborada pelo autor

A estrutura de repetição referente às variáveis Tempo Patamar e Tempo Pulso ocorreram enquanto o bloco de repetição referente à variável Tempo (Figura 35-3) não for verdadeiro, ou seja, enquanto o tempo não alcançar o limite definido antes do início do processo. Ao atingir o tempo, o bloco de repetição passará para a condição *True* e o loop não irá se repetir mais, fazendo com que o processo seja finalizado, conforme apresentado na Figura 38.

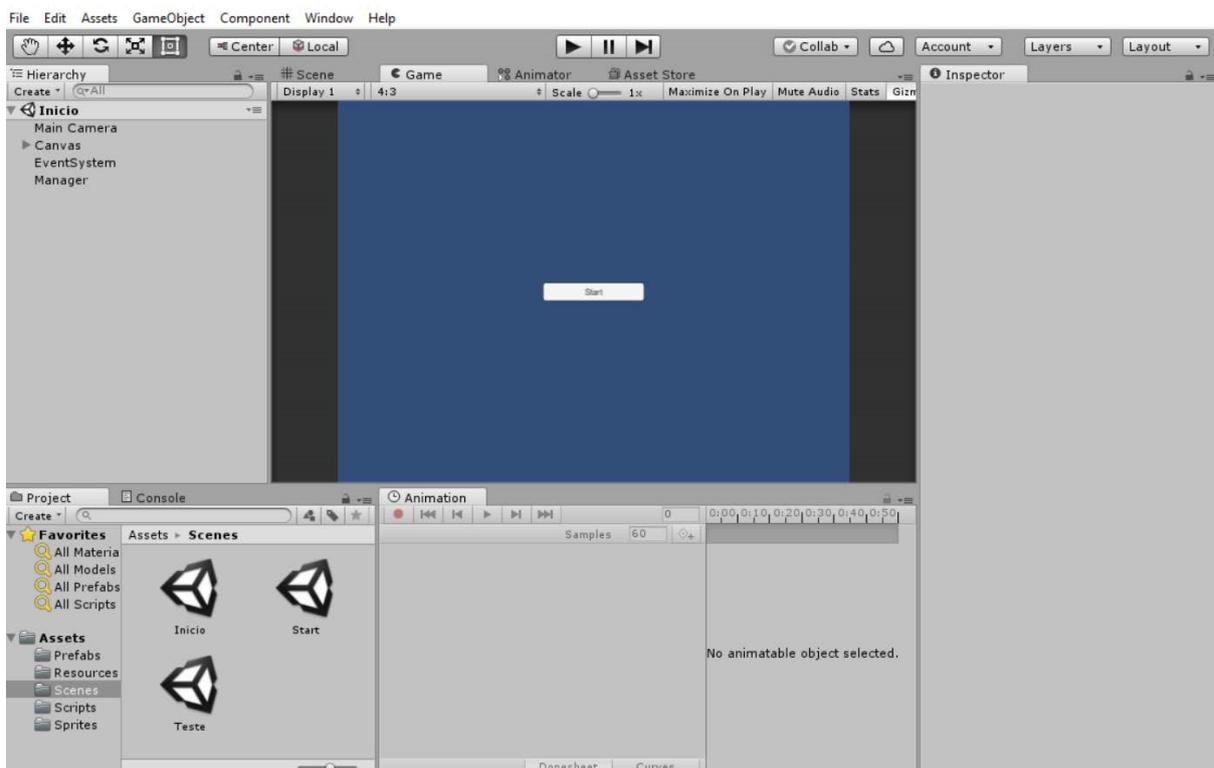
APENDICE - B

Desenvolvimento de aplicativo para calcular a distância entre poros – Tutorial Unity

Para calcular a distância entre poros foi desenvolvido um aplicativo simples onde recebe a localização de cada poro contido na superfície da imagem, após o processo de binarização, e produz a mesma considerando a interação com cada poro vizinho. Este processo será detalhado mais adiante. Para o desenvolvimento deste aplicativo foi utilizado o motor de jogos Unity 3D. Este motor de jogos está sendo muito utilizado atualmente para o desenvolvimento de aplicativos para jogos e também para simulações na área da saúde e da astronomia, por empresas como a NASA.

A partir da sua interface, pode-se montar o ambiente do aplicativo e adicionar objetos que irão interagir durante a execução do programa e *scripts* que são os algoritmos utilizados para programá-lo. A Figura 39 ilustra a interface principal do programa. No centro está apresentada a interface que o usuário irá ver, do lado esquerdo tem os objetos contidos na cena e na parte inferior esquerda tem os recursos disponíveis para utilizar durante o desenvolvimento do aplicativo.

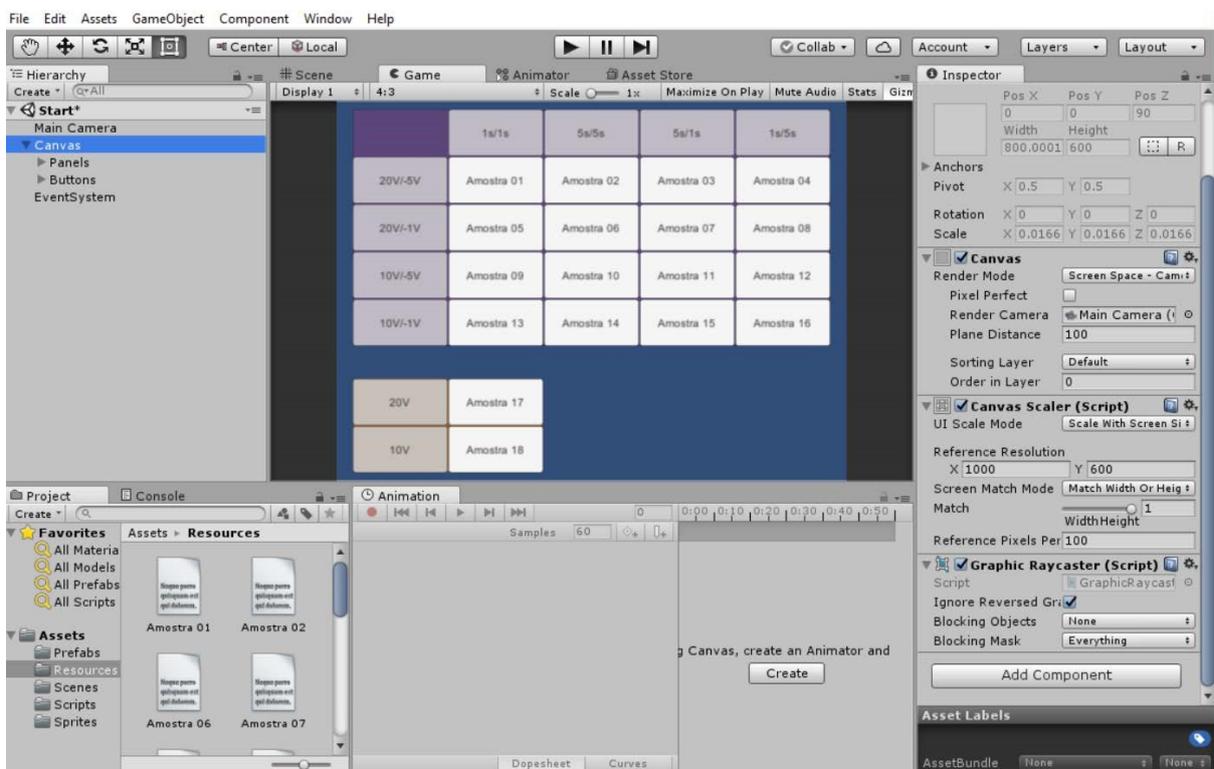
Figura 39 – Interface principal da Unity



Fonte: Elaborada pelo autor

A partir do programa ImageJ® foi feita a binarização das imagens, que é alterar somente para duas cores, o preto e o branco, onde a partir de uma escala de cinza faz a transição para o branco no caso de tons claros e preto para os tons mais escuros. Com a imagem binarizada foram localizadas as posições de todos os poros e salvos em um arquivo de texto. Este arquivo foi então adicionado na Unity e foram separados em conjuntos de acordo com os parâmetros utilizados durante o projeto, conforme demonstrado na Figura 40. Nesta tela o usuário pode selecionar a amostra para analisar, já sabendo quais foram as condições em que ocorreu a anodização. A primeira tabela apresenta os dados para as amostras anodizadas pelo método pulsado com pulso polarizada e a segunda tabela, com somente dois valores, são as amostras anodizadas pelo método potencioestático somente para comparações, como visto no trabalho.

Figura 40 – Tela de seleção de amostras

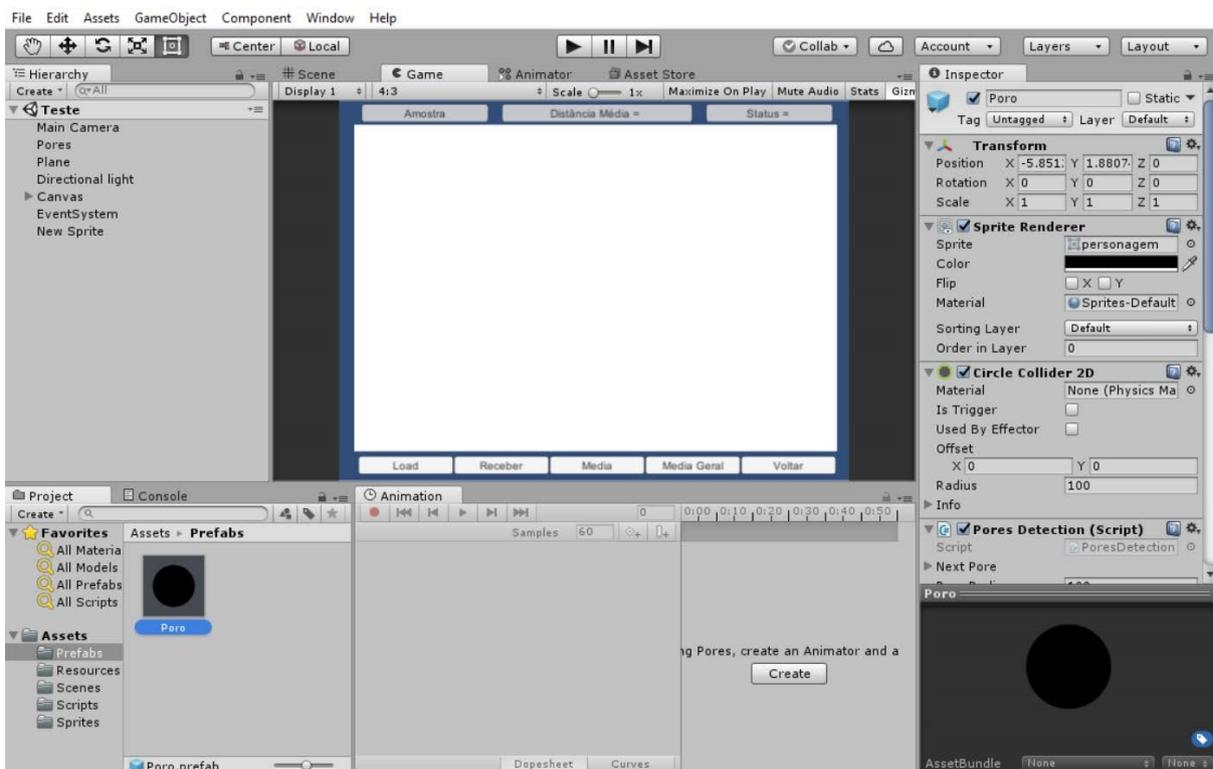


Fonte: Elaborada pelo autor

Após selecionar a amostra a ser analisada será apresentada a tela referente à esta análise, conforme demonstra a Figura 41. Nesta tela é possível ver do lado esquerdo um objeto com o nome de “*Poros*” que é onde recebe as coordenadas comentadas anteriormente. A partir disto o programa carrega os poros em cada

posição indicada no arquivo. Cada poro será referente ao objeto “Poro” apresentado na parte inferior esquerda da imagem. No lado direito da imagem tem as informações deste objeto, e dois componentes são importantes: o *Circle Collider 2D* e o *Script “Pores Detection”*. O *Circle Collider 2D* é o componente que torna possível a colisão entre os objetos e para este caso será utilizado para que um poro detecte a presença de outro poro próximo. A detecção será feita a partir do *script* e armazenada em um *Array* que é um componente capaz de armazenar diversos valores diferentes. Neste *Array* são armazenadas as distâncias entre cada um dos poros mais próximos que é calculada da forma convencional a partir das posições x e y de cada poro e aplicando o teorema de Pitágoras. Após o armazenamento de todos os poros próximos para cada um dos poros disponíveis na tela é feito uma organização em ordem crescente, de forma que os primeiros valores sejam referentes aos poros mais próximos. Com estas informações tira-se a média destes valores e deixa armazenado no próprio objeto a partir do botão “Média” na tela central da Figura 41. No fim da execução é feita a média geral entre as médias de cada poro a partir do botão “Média Geral” e este valor será a distância média entre poros.

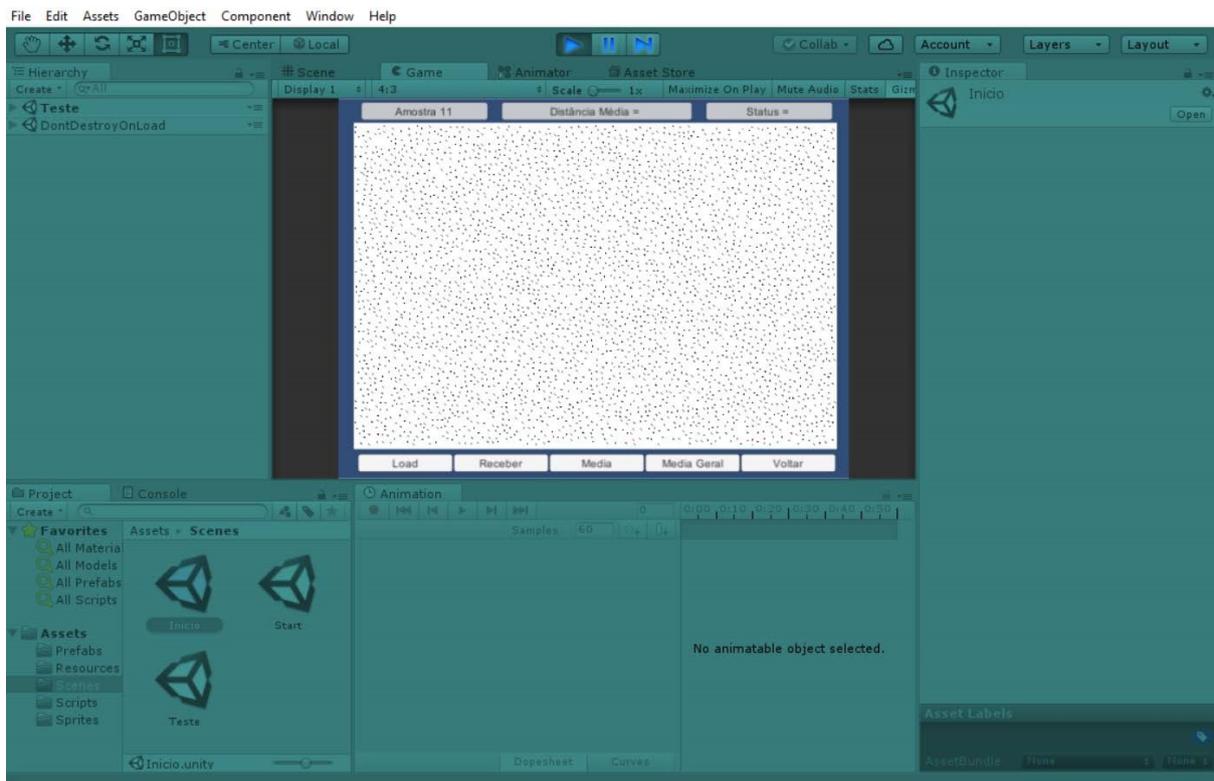
Figura 41 – Tela de análise da amostra selecionada



Fonte: Elaborada pelo autor

A Figura 42 apresenta um exemplo de imagem obtida pelo programa. É possível observar que a quantidade de poros é muito grande e, com isto, cada vez que o programa é utilizado existe um *delay* para serem feitos os cálculos para cada um dos poros da amostra. Na parte superior da tela do programa é possível observar o número da amostra, a distância média é calculada no final do processo, e o status que é a etapa em que está o processo. Para o status tem as situações de recebido, quando os dados são recebidos com sucesso; média, quando é calculado a média para cada poro; e média geral, quando o programa é finalizado.

Figura 42 – Exemplo da imagem produzida pelo programa, a partir dos dados da amostra 11, para o cálculo de distância entre poros

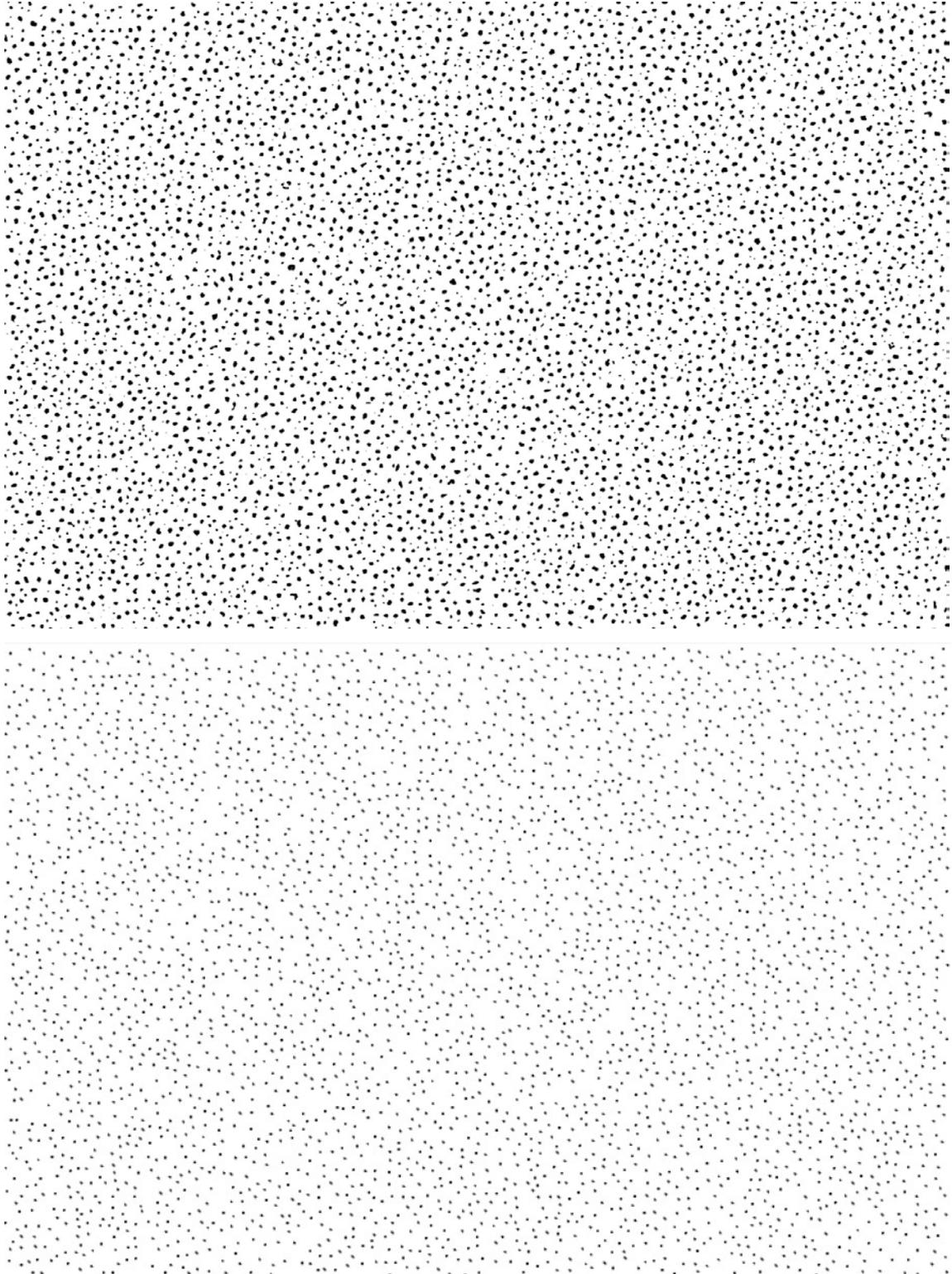


Fonte: Elaborada pelo autor

Para efeito de comparação, a Figura 43 apresenta uma comparação entre a imagem binária produzida pelo ImageJ®, em cima, e a imagem produzida pelo aplicativo embaixo. As diferenças visíveis entre as duas imagens é que no caso do aplicativo foi padronizado o tamanho de cada objeto, ou seja, os poros da imagem são considerados com o mesmo tamanho, isto foi feito para não interferir no cálculo das distâncias e também a imagem de baixo aparenta ter menos poros, pois durante

a análise com o ImageJ® houve a faixa de tamanhos do que é considerado poro a partir do limite de tamanho mínimo e máximo.

Figura 43 – Comparação entre a imagem obtida pelo ImageJ® e a imagem obtida pelo aplicativo



Fonte: Elaborada pelo autor