



INSTITUTO DE PESQUISAS ENERGÉTICAS E NUCLEARES
Autarquia Associada à Universidade de São Paulo

Obtenção de alumina anódica nanoporosa em liga AA 1050

LEANDRO DA SILVA OLIVEIRA

Dissertação apresentada como parte dos requisitos para obtenção do Grau de Mestre em Ciências na área de Tecnologia Nuclear – Materiais.

Orientadora:
Prof.^a Dr.^a Marina Fuser Pillis

São Paulo

2022



INSTITUTO DE PESQUISAS ENERGÉTICAS E NUCLEARES
Autarquia Associada à Universidade de São Paulo

Obtenção de alumina anódica nanoporosa em liga AA 1050

Versão Corrigida

Versão Original disponível no IPEN

LEANDRO DA SILVA OLIVEIRA

Dissertação apresentada como parte dos requisitos para obtenção do Grau de Mestre em Ciências na área de Tecnologia Nuclear – Materiais.

Orientadora:

Prof.^a Dr.^a Marina Fuser Pillis

São Paulo

2022

Autorizo a reprodução e divulgação total ou parcial deste trabalho,
Para fins de estudo e pesquisa, desde que citada a fonte

Como citar:

OLIVEIRA, L. S. **Obtenção de alumina anódica nanoporosa em liga AA 1050**. 2022. 91 p. Dissertação (Mestrado em Tecnologia Nuclear), Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, IPEN-CNEN/SP, São Paulo. Disponível em: <www.teses.usp.br> (data de consulta no formato: dd/mm/aaaa).

Ficha catalográfica elaborada pelo Sistema de geração automática da Biblioteca IPEN,
com os dados fornecidos pelo(a) autor(a).

Oliveira, Leandro da Silva
Obtenção de alumina anódica nanoporosa em liga AA 1050 /
Leandro da Silva Oliveira; orientador Marina Fuser Pillis. --
São Paulo, 2022.
91 p.

Dissertação (Mestrado) - Programa de Pós-Graduação em
Tecnologia Nuclear (Materiais) -- Instituto de Pesquisas
Energéticas e Nucleares, São Paulo, 2022.

1. anodização. 2. alumina anódica nanoporosa. 3. nanotubos.
I. Fuser Pillis, Marina, orient. II. Título.

FOLHA DE APROVAÇÃO

Autor: Leandro da Silva Oliveira

Título: Obtenção de alumina anódica nanoporosa em liga AA 1050.

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Tecnologia Nuclear da Universidade de São Paulo para obtenção do título de Mestre em Ciências.

Data: 14/12/2022

Banca Examinadora

Prof.^a Dr.^a: _Marina Fuser Pillis

Instituição: IPEN-CNEN/SP – USP

Julgamento: Aprovado

Prof. Dr.: Carlos Triveño Rios

Instituição: Universidade Federal do ABC

Julgamento: Aprovado

Prof. Dr.: César Roberto Kiral Santaella

Instituição: _Innovante Consulting

Julgamento: Aprovado

AGRADECIMENTOS

Agradeço primeiramente a Deus, pela força a mim dada nesta jornada árdua. Dedico este trabalho à minha mãe e aos meus filhos, que me apoiaram incondicionalmente, pelo carinho, esforço, dedicação e compreensão ao longo desta caminhada.

Agradeço à minha orientadora, Prof.^a Dr.^a Marina Fuser Pillis, pela contribuição científica, amizade, oportunidade e, principalmente, pela confiança, paciência e incentivo a pesquisa, ajudando-me a organizar as ideias com coerência.

Agradeço aos meus colegas de laboratório quanto as palavras de incentivo que não foram poucas, a equipe proporcionou discussões relevantes para a conclusão deste trabalho, especialmente à duas pessoas ao Olandir Vercino Correa, pelo apoio, companhia e pelo conhecimento compartilhado durante todo o projeto e ao Rodrigo Teixeira Bento pelas experiências compartilhadas no caminho desta jornada e pela realização das análises de AFM.

Agradeço aos colaboradores do CCTM-IPEN Rene Ramos de Oliveira e Marcos Yovanovich, pela realização das análises de DRX; a Glauson Aparecido Ferreira Machado pela realização das análises de MEV-FEG.

Agradeço a Prof.^a Dr.^a Denise Freitas Siqueira Petri do Instituto de Química da USP, pelo auxílio na realização das medidas de ângulo de contato em conjunto Victor Basile Astuto e Alfredo Duarte pela realização das análises de MEV-FEG.

Agradeço, por fim, aos professores, funcionários e ao Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares (IPEN-CNEN/SP) da USP como um todo pela oportunidade proporcionada, estimulando o meu desenvolvimento intelectual, profissional e humano.

“Diante de uma larga frente de batalha, procure o ponto mais fraco e, ali, ataque com a sua maior força”

- Sun Tsu (*A arte da guerra*)

RESUMO

OLIVEIRA, L. d. S. **Obtenção de alumina anódica nanoporosa em liga AA 1050.** 2022. 91 p. Dissertação (Mestrado em Tecnologia Nuclear), Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, IPEN-CNEN/SP, São Paulo. Disponível em: <www.teses.usp.br> (data de consulta no formato: dd/mm/aaaa).

O ramo da nanotecnologia tem sido o foco de desenvolvimento em diversas áreas, tendo como finalidade melhorar as propriedades de materiais. Aplicações para materiais na escala nanométrica têm sido buscadas pelas indústrias de microeletrônica, revestimentos de ferramentas, aplicações biomédicas e na indústria aeronáutica, entre outras. Alumina anódica nanoporosa (AAN) tem atraído muito interesse devido ao arranjo regular de nanoporos e têm sido utilizadas, por exemplo, em aplicações como processos de filtração, biossensores, biomateriais, catálise, fotocatálise e sensores de umidade, ou ainda como molde para componentes, tais como nanotubos e nanofios. O presente trabalho teve como objetivos a obtenção de uma camada de AAN e a análise da influência dos parâmetros de processo durante a anodização da liga de alumínio AA 1050 fazendo uso do ácido sulfúrico como eletrólito. Foram estudadas as variáveis relacionadas a tempo-concentração, onde as amostras foram anodizadas por tempos de 2, 4, 5, 6 e 8 h em eletrólitos de 0,35 M H₂SO₄, 0,40 M H₂SO₄ e 0,45 M H₂SO₄. Observou-se que a camada de AAN é amorfa e cresce perpendicularmente à superfície da amostra e que o aumento do tempo de anodização resultou em superfícies de maior molhabilidade, independente da concentração do eletrólito. Para uma dada concentração, a espessura da camada de alumina anódica aumenta com o aumento do tempo de anodização até 5 h de processo. O diâmetro médio de nanoporos variou entre 38 e 54 nm e a espessura da camada oxidada variou entre 42 e 200 µm.

Palavras-chave: anodização, alumina anódica nanoporosa, nanotubos

ABSTRACT

OLIVEIRA, L. d. S. **Obtention of nanoporous anodic alumina on AA 1050 alloy.** 2022. 91 p. Dissertação (Mestrado em Tecnologia Nuclear), Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, IPEN-CNEN/SP, São Paulo.

The field of nanotechnology has been the focus of development in several areas, with the aim of improving the properties of materials. Applications for materials on the nanometric scale have been search by the microelectronics, tool coatings, biomedical applications and aeronautics industries, among others. Nanoporous anodic alumina (NAA) has attracted much interest due to the regular arrangement of nanopores and has been used, for example, in applications such as filtration processes, biosensors, biomaterials, catalysis, photocatalysis and humidity sensors, or even as a mould for components, such as nanotubes and nanowires. The objective of this work was to obtain an AAN layer and analyze the influence of process parameters during the anodization of aluminum alloy AA 1050 using sulfuric acid as electrolyte. The variables related to time-concentration were studied, where the samples were anodized for times of 2, 4, 5, 6 and 8 h in electrolytes of 0.35 M H₂SO₄, 0.40 M H₂SO₄ and 0.45 M H₂SO₄. It was observed that the AAN layer is amorphous and grows perpendicularly to the surface of the sample and that increasing the anodizing time resulted in surfaces with greater wettability, regardless of the electrolyte concentration. For a given concentration, the thickness of the anodic alumina layer increases with increasing anodizing time up to 5 h of process. The average diameter of nanopores varied between 38 and 54 nm and the thickness of the oxidized layer varied between 42 and 200 μm.

Keywords: anodizing, anodic aluminium oxide, nanotubes.

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Análise química semiquantitativa, obtida por EDS, da amostra anodizada por 2 h em solução aquosa 0,45 M de H ₂ SO ₄	79
Tabela 2 – Análise da espessura do óxido perante a concentração e o tempo de processo	87

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Representação esquemática da alumina anódica.	23
Figura 2 - Topografia obtida no processo de eletropolimento com solução ácida e solução básica.	25
Figura 3 - Representação esquemática da anodização em duas etapas, partindo de uma amostra eletropolida com a realização da 1ª. etapa de anodização, seguido da remoção química e por fim, o crescimento da camada porosa na 2ª. etapa.	27
Figura 4 - Desenvolvimento da alumina nanoporosa na 1ª etapa do processo de anodização.	27
Figura 5 - Estrutura resultante da alumina anódica nanoporosa com modulação da tensão.	29
Figura 6 - Comportamento da densidade de corrente e da morfologia da anodização cíclica.	30
Figura 7 – Ciclo do processo de anodização cíclica	30
Figura 8 - Morfologia da superfície com diferentes tempos de anodização moderada	32
Figura 9 - Representação esquemática da formação de diferentes tipos de camadas de alumina perante o tipo de eletrólito.	33
Figura 10 - Densidade de corrente versus tempo na 2ª anodização.	34
Figura 11 - Anodização. Imagem de microscópio eletrônico de varredura	35
Figura 12 - Esquema do fluxo das bolhas de oxigênio para a formação camada porosa.	36
Figura 13 - Influência do material na circularidade dos nanoporos	37
Figura 14 - Distribuição de impurezas residuais do eletrólito	38
Figura 15 - Representação esquemática do crescimento do filme.	40
Figura 16 - Morfologia com diferentes tensões durante o processo de anodização.	41
Figura 17 - Esquema do processo de eletropolimento	42
Figura 18 - Esquema do processo de remoção da 1ª. camada de óxido	43
Figura 19 - Esquema do processo de anodização	44

Figura 20 - Ilustração da relação ângulo de contato e superfície.....	45
Figura 21 - Análise do ângulo de contato.....	47
Figura 22 - Imagem da superfície da amostra após o processo de eletropolimento, obtida por microscopia de força atômica.....	48
Figura 23 – Monitoramento da temperatura no processo na 2ª etapa de anodização sem a utilização de banho termostático.	49
Figura 24 - Imagens de ângulo de contato das amostras anodizadas em solução aquosa de 0,35 M H ₂ SO ₄ (a) 2 h (b) 4 h (c) 5 h (d) 6 h e (e) 8 h	50
Figura 25 – Imagem por microscopia eletrônica de varredura da superfície das amostras anodizadas em solução aquosa de 0,35 M H ₂ SO ₄ , e análise dimensional de diâmetro dos nanoporos obtidos no processo de anodização de (a) 2 h (b) 4 h	51
Figura 26 – Imagem por microscopia eletrônica de varredura da superfície das amostras anodizadas em solução aquosa de 0,35 M H ₂ SO ₄ , e análise dimensional de diâmetro dos nanoporos obtidos com processo de anodização de (a) 5 h (b) 6 h	52
Figura 27 - Análise dimensional de diâmetro dos nanoporos obtidos em solução aquosa de 0,35 M H ₂ SO ₄	53
Figura 28 - Análise dimensional da média e do desvio padrão dos diâmetros nanoporos obtidos em solução aquosa de 0,35 M H ₂ SO ₄ com os tempos de 2, 4, 5 e 6 horas	54
Figura 29 - Análise dimensional de circularidade dos nanoporos obtidos em solução aquosa de 0,35 M H ₂ SO ₄	55
Figura 30 - Análise da espessura do filme anodizado em solução aquosa 0,35 M H ₂ SO ₄ por 2 h	56
Figura 31 Análise da espessura dos filmes anodizados em solução aquosa 0,35 M H ₂ SO ₄ com.....	56
Figura 32 - Análise da espessura do filme anodizados em solução aquosa 0,35 M H ₂ SO ₄ por 6 horas.....	57
Figura 33 - Diagrama de difração de raios X (condição de Bragg) das amostras da liga AA1050 anodizadas por 5 e 6 h em solução aquosa 0,35 M H ₂ SO ₄	58

Figura 34 - Imagens da análise de ângulo de contato de amostras anodizadas em solução aquosa 0,40 M H ₂ SO ₄ por: (a) 2 h (b) 4 h (c) 5 h (d) 6 h	59
Figura 35- Imagem da análise de contato da amostra anodizada em solução aquosa 0,40 M H ₂ SO ₄ por 8 h.....	59
Figura 36 - Imagem por microscopia eletrônica de varredura da superfície da amostra anodizada em solução aquosa 0,40 M H ₂ SO ₄ , e análise dimensional de diâmetro dos nanoporos obtidos no processo de anodização de 2 h.	60
Figura 37 – Imagem por microscopia eletrônica de varredura da superfície da amostra anodizada em solução aquosa a 0,40 M H ₂ SO ₄ , e análise dimensional de diâmetro dos nanoporos obtidos no processo de anodização de 4 h.	60
Figura 38 - Imagem por microscopia eletrônica de varredura da superfície da amostra anodizada em solução aquosa a 0,40 M H ₂ SO ₄ , e análise dimensional de diâmetro dos nanoporos obtidos no processo de anodização com (a) 5 h (b) 6 h	61
Figura 39 - Imagem por microscopia eletrônica de varredura da superfície da amostra anodizada em solução aquosa a 0,40 M H ₂ SO ₄ em 8 h	62
Figura 40 - Análise dimensional de diâmetro dos nanoporos obtidos em solução aquosa de 0,40 M H ₂ SO ₄	62
Figura 41 - Análise dimensional da média e do desvio padrão dos diâmetros nanoporos obtidos em solução aquosa de 0,40 M H ₂ SO ₄ com os tempos de 2, 4, 5 e 6 horas	63
Figura 42 – Análise dimensional de circularidade dos nanoporos obtidos em solução aquosa de 0,40 M H ₂ SO ₄	64
Figura 43 - Imagem por AFM da superfície da amostra anodizada por 2 h em solução aquosa 0,40 M H ₂ SO ₄ (a) 3D; (b) topografia.....	64
Figura 44 – Seção transversal da amostra anodizada em solução aquosa a 0,40 M H ₂ SO ₄ por 6 h.	65
Figura 45 – Seção transversal da amostra anodizada em solução aquosa 0,40 M H ₂ SO ₄ com.....	65
Figura 46 - Análise da espessura do filme em solução aquosa 0,40 M H ₂ SO ₄ com (a) 5 h (b) 6 h	66

Figura 47 - Diagrama de difração de raios X (condição de Bragg) das amostras da liga AA1050 anodizadas por 5 e 6 h em solução aquosa 0,40 M H ₂ SO ₄	67
Figura 48 - Imagens de ângulo de contato das amostras anodizadas em solução aquosa 0,45 M H ₂ SO ₄ por (a) 2 h (b) 4 h	68
Figura 49 - Imagens da análise de contato das amostras anodizada em solução aquosa 0,45 M H ₂ SO ₄ por (a) 5 h (b) 6 h (c) 8 h	68
Figura 50 - Imagem por microscopia eletrônica de varredura da superfície da amostra anodizada em solução aquosa a 0,45 M H ₂ SO ₄ , e análise dimensional de diâmetro dos nanoporos obtidos no processo de anodização com (a) 2 h (b) 4 h	69
Figura 51 - Imagem por microscopia eletrônica de varredura da superfície da amostra anodizada em solução aquosa a 0,45 M H ₂ SO ₄ , e análise dimensional de diâmetro dos nanoporos obtidos no processo de anodização por (a) 5 h (b) 6 h .	70
Figura 52 - Análise dimensional de diâmetro dos nanoporos obtidos em solução aquosa de 0,45 M H ₂ SO ₄	71
Figura 53 - Análise dimensional da média e do desvio padrão dos diâmetros nanoporos obtidos em solução aquosa de 0,45 M H ₂ SO ₄ com os tempos de 2, 4, 5 e 6 horas	72
Figura 54 - Análise dimensional de circularidade dos nanoporos obtidos em solução aquosa de 0,45 M H ₂ SO ₄	72
Figura 55 – Imagem por AFM da superfície da amostra anodizada por 2h em solução aquosa 0,45 M H ₂ SO ₄ (a) 3D; (b) topografia.....	73
Figura 56 - Imagem por AFM da superfície da amostra anodizada por 4h em solução aquosa 0,45 M H ₂ SO ₄ (a) 3D; (b) topografia.....	73
Figura 57 - Imagem por AFM da superfície da amostra anodizada por 5h em solução aquosa 0,45 M H ₂ SO ₄ (a) 3D; (b) topografia.....	74
Figura 58 - Imagem por AFM da superfície da amostra anodizada por 6h em solução aquosa 0,45 M H ₂ SO ₄ (a) 3D; (b) topografia.....	74
Figura 59 - Imagens de AFM da amostra anodizada por 8 h em solução aquosa a 0,45 M H ₂ SO ₄	75
Figura 60 – Superfície de fratura da amostra após 2 h de anodização em solução aquosa 0,45 M H ₂ SO ₄ Mostrada em diversas ampliações.....	75

Figura 61 - Seção transversal da amostra após 2 h de anodização em solução aquosa 0,45 M H ₂ SO ₄ Mostrada em diversas ampliações.....	76
Figura 62 – Secção transversal da amostra anodizada em solução aquosa 0,45 M H ₂ SO ₄	76
Figura 63 - Análise da espessura do filme em solução aquosa 0,45 M H ₂ SO ₄ (a) 5 h (b) 6 h.....	77
Figura 64 - Diagramas de difração de raios X (condição de Bragg) das amostras da liga AA1050 anodizada por 5 e 6 h em solução aquosa 0,45 M H ₂ SO ₄	78
Figura 65 – Diagramas de difração de raios X (condição de Bragg) das amostras anodizadas com 0,45 M H ₂ SO ₄ (a) 5 h (b) 6 h.....	78
Figura 66 - Espectro de EDS da amostra anodizada por 2 h.....	79
Figura 67 - Análise do ângulo de contato mediante a concentração vs. tempo de anodização.....	80
Figura 68 - Análise dimensional de diâmetro dos nanoporos obtidos conforme a concentração do eletrólito no tempo de 2 h.....	81
Figura 69 – Análise dimensional quanto a distribuição de diâmetro dos nanoporos obtidos conforme a concentração do eletrólito com um tempo de 2 h.....	81
Figura 70 - Análise dimensional de circularidade dos nanoporos conforme a concentração do eletrólito com um tempo de 4 h.....	82
Figura 71 - Análise dimensional de diâmetro dos nanoporos obtidos conforme a concentração do eletrólito no tempo de 4 h.....	82
Figura 72 - Análise dimensional quanto a distribuição dos nanoporos conforme a concentração do eletrólito com um tempo de 4 h.....	83
Figura 73 – Análise dimensional de circularidade dos nanoporos conforme a concentração do eletrólito com um tempo de 4 h.....	84
Figura 74 - Análise dimensional de diâmetro dos nanoporos obtidos conforme a concentração do eletrólito no tempo de 5 h.....	84
Figura 75 – Análise dos nanoporos conforme a concentração do eletrólito com um tempo de 5 horas (a) Análise dimensional quanto a distribuição de diâmetro dos nanoporos obtidos.....	85

Figura 76 - Análise dimensional de diâmetro dos nanoporos obtidos conforme a concentração do eletrólito no tempo de 6 h	86
Figura 77 - Análise dimensional quanto a distribuição dos diâmetros dos nanoporos obtidos conforme a concentração do eletrólito com um tempo de 6 h	86
Figura 78 - Análise dimensional da circularidade dos nanoporos com um tempo de 6 h	87

LISTA DE SIGLAS

AFM – Atomic Force Microscopy (Microscopia de Força Atômica)

JCPDS - Joint Committee on Powder Diffraction Standards (Comitê Conjunto de Padrões de Difração de Pó)

MEV-FEG – Microscopia Eletrônica de Varredura com Canhão de Emissão de Campo

EDS – Energy-dispersive X-ray spectroscopy (Espectroscopia por energia dispersiva)

AAN – Alumina anódica nanoporosa

RMS – Root Mean Square (Raiz Quadrada Média)

DRX – Difração de raios-X

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	20
2 OBJETIVOS.....	22
3 REVISÃO DA LITERATURA	23
3.1 Aplicações da alumina anódica nanoporosa.....	23
3.2 Eletropolimento.....	24
3.3 Processo de anodização	26
3.3.1 Tipos de anodização	28
3.3.1.1 Anodização moderada.....	28
3.3.1.2 Anodização intensa.....	28
3.3.1.3 Anodização pulsante	28
3.3.1.4 Anodização cíclica.....	29
3.3.2 Tempo de anodização	31
3.3.3 Tipos de eletrólito	33
3.3.4 Influência da concentração do eletrólito	38
3.3.5 Influência da temperatura	39
3.3.6 Influência da tensão e da densidade de corrente.....	39
4 MATERIAIS E MÉTODOS.....	42
4.1 Substratos	42
4.2 Processo de eletropolimento	42
4.3 Processo de anodização	43
4.4 Caracterização dos filmes.....	44
4.4.1 Microscopia eletrônica de varredura com canhão de emissão de campo (MEV-FEG).....	44
4.4.2 Microscopia eletrônica de varredura (MEV).....	44
4.4.3 Microscopia de força atômica (AFM).....	45
4.4.4 Difração de raios X (DRX)	45
4.4.5 Análise de molhabilidade.....	45

4.4.6 Análise de Imagens	46
5 RESULTADOS E DISCUSSÃO	47
5.1 Análise da superfície do substrato antes da anodização	47
5.1.1 Análise de molhabilidade	47
5.1.2 Análise da rugosidade	48
5.2 Monitoramento da temperatura durante o processo de anodização	49
5.3 Análise do filme - concentração do eletrólito	49
5.3.1 Solução aquosa com concentração de 0,35 M H ₂ SO ₄	49
5.3.1.1 Análise da molhabilidade	49
5.3.1.2 Análise da morfologia	50
5.3.1.2.1 Superfície	50
5.3.1.2.2 Seção transversal	55
5.3.1.3 Análise estrutural da camada oxidada	57
5.3.2 Solução aquosa com concentração de 0,40 M H ₂ SO ₄	58
5.3.2.1 Análise da molhabilidade	58
5.3.2.2 Análise da morfologia	60
5.3.2.2.1 Superfície	60
5.3.2.2.2 Seção transversal	65
5.3.2.3 Análise estrutural da camada oxidada	66
5.3.3 – Solução aquosa com concentração de 0,45 M H ₂ SO ₄	67
5.3.3.1 Análise da molhabilidade	67
5.3.3.2 Análise da morfologia	69
5.3.3.2.1 Superfície	69
5.3.3.2.2 Seção transversal	75
5.3.3.3 Análise estrutural da camada oxidada	77
5.4 Análise global	80
5.4.1 Análise de molhabilidade	80
5.4.2 Análise da morfologia	81

5.4.2.1 Superfície	81
5.4.2.1 Seção transversal	87
6 CONCLUSÕES	89
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	91

1 INTRODUÇÃO

As ligas de alumínio são usadas extensivamente para confecção de componentes estruturais leves como, por exemplo, na indústria automotiva e aeroespacial, onde é necessária uma combinação de resistência mecânica e resistência à corrosão. O alumínio deve sua resistência à corrosão à presença de um óxido que se forma naturalmente em sua superfície quando o metal é exposto à atmosfera (1). Este óxido tem espessura nanométrica, o que limita seu uso em situações mais extremas de solicitação mecânica e ataque químico (2). O processo de anodização é utilizado para aumentar essa camada de óxido por meio de reações eletroquímicas em eletrólitos ácidos, principalmente nos meios contendo os ácidos sulfúrico, fosfórico ou oxálico.

A anodização é um processo eletroquímico de oxidação utilizado para aumentar a espessura da camada de óxido nativo na superfície de metais como Al, Ti, Nb, Zr, entre outros, ou de semicondutores como Si, InP, GaAs (3–6).

O filme obtido por meio da anodização do alumínio é composto de duas camadas, a camada mais interna trata-se de uma camada compacta denominada camada barreira e sobre esta camada encontra-se uma camada porosa, na qual o crescimento ocorre perpendicularmente à camada do tipo barreira (7)

Alumina anódica nanoporosa (AAN) tem atraído muito interesse devido ao arranjo regular de nanoporos, facilidade de controle do diâmetro dos nanoporos, grande área de superfície específica, baixo custo, boa estabilidade térmica, ausência de toxicidade e biocompatibilidade (8,9). Devido a essas características, as estruturas AAN têm sido utilizadas em aplicações como processos de filtração, biossensores, biomateriais (10–12), catálise (13,14), fotocatálise (15) e sensores de umidade (16,17), entre outras.

Além disso, o arranjo geométrico dos nanoporos torna possível utilizar a AAN como molde para a síntese de várias nanoestruturas (18,19), como nanotubos, nanobastões e nanofios, que apresentam muitas vantagens em áreas de aplicação avançadas devido a suas propriedades químicas, físicas, mecânicas e ópticas únicas (20–25).

Nesse contexto, esta pesquisa destinou-se ao estudo do crescimento de uma camada nanoporosa de óxido de alumínio, onde foram analisados os parâmetros de concentração do eletrólito e os tempos do processo de anodização

com suas respectivas influências no crescimento do filme e na regularidade da morfologia.

O presente trabalho está dividido em 6 capítulos. O capítulo 2 exhibe os objetivos do trabalho. No capítulo 3 é apresentada a revisão da literatura referente às aplicações da alumina anódica nanoporosa, agregando os processos de eletropolimento e o de anodização do alumínio com seus respectivos parâmetros e influências na obtenção do filme. O capítulo 4 aborda o procedimento experimental utilizado para o crescimento e caracterização dos filmes, bem como a descrição dos métodos empregados para a realização dos processos de eletropolimento e anodização. No capítulo 5 são apresentados e discutidos os resultados obtidos, encerrando, no capítulo 6, com as conclusões desta pesquisa.

2 OBJETIVOS

Este trabalho teve por objetivos produzir uma camada de alumina anódica nanoporosa sobre a liga AA 1050 e estudar a influência do tempo de anodização e da concentração do eletrólito na distribuição e morfologia dos nanoporos na 2^a. etapa de anodização. Foram utilizadas soluções aquosas de ácido sulfúrico nas concentrações de 0,35, 0,40 e 0,45 M e tempos de anodização variando entre 2 e 8 h.

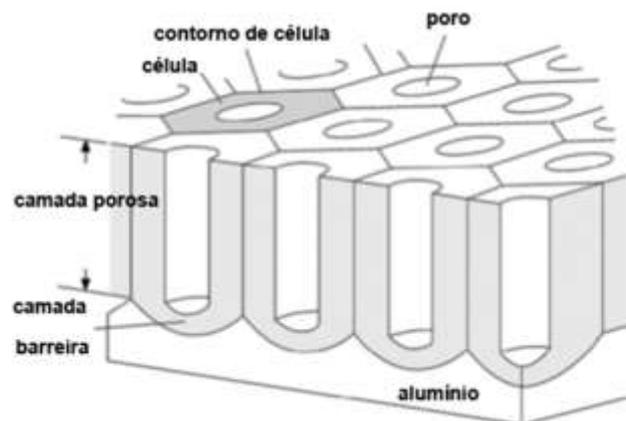
3 REVISÃO DA LITERATURA

3.1 Aplicações da alumina anódica nanoporosa

A alumina apresenta polimorfismo, o que proporciona uma grande variedade de aplicações na indústria de microeletrônica e em revestimentos de ferramentas para aumento da resistência ao desgaste, entre outras. A estrutura porosa é um arranjo de células hexagonais auto-organizadas com poros cilíndricos de tamanhos variáveis, com diâmetros entre 25-250 nm e com profundidades de até 100 μm , dependendo das condições de anodização empregadas. Esses poros se estendem através do filme desde a superfície do óxido até a camada barreira na interface óxido/metal. A camada superficial porosa apresenta menos defeitos que a camada barreira. Este processo eletroquímico renovou as pesquisas acadêmicas no tema, especialmente no campo da nanotecnologia (3,5,22,23,26).

A Figura 1 ilustra esquematicamente a estrutura de uma camada de AAN.

Figura 1 - Representação esquemática da alumina anódica.



Fonte: adaptada da referência (22).

Em aplicações biomédicas a AAN pode ser usada para o revestimento de metais como os utilizados em próteses para que se obtenha maior resistência à corrosão, baixo coeficiente de atrito e bioatividade (27,28). O coeficiente de atrito pode ser alterado por injeção de nanopartículas de ativos com o objetivo de aumentar a abrasividade do material. Contudo, há uma redução da resistência à

fadiga e ao desgaste, devido à intensa redução da coesão do filme após a injeção dessas nanopartículas (29) .

Na indústria aeronáutica, a AAN tem sido aplicada na superfície das aeronaves visando um comportamento hidrofóbico, resultando num melhor desempenho aerodinâmico. A melhoria na aerodinâmica também é o objetivo da indústria automobilística, perante a redução de consumo de combustível gerada pelo aprimoramento na superfície dos materiais. (30–32).

Para tanto, para proceder à anodização é necessário que o material apresente uma superfície com bom acabamento, o que pode ser conseguido por meio de um polimento eletroquímico (33,34) . Tishkevich et al. (35) sugeriram que para a obtenção de uma superfície menos hidrofílica é necessário que se tenha uma rugosidade superficial maior. Dessa forma, é necessário que o líquido tenha uma baixa tensão superficial para minimizar a presença de ar entre os picos e vales da superfície, conforme observado no modelo de Cassie-Baxter. Tal fenômeno interfere na molhabilidade da superfície (36).

3.2 Eletropolimento

O eletropolimento é um processo eletroquímico no qual se utiliza um cátodo e a peça a ser polida é um ânodo. A solução aquosa pode ter um caráter ácido ou básico, dependendo do metal a ser eletropolido. A aplicação dessa técnica tem sido ampliada no transcorrer dos anos, pois possibilita um bom acabamento superficial, além de poder ser aplicada tanto em peças de formato simples quanto complexo. A peça é imersa na solução aquosa onde não há limitações de acesso a nenhuma cavidade (37).

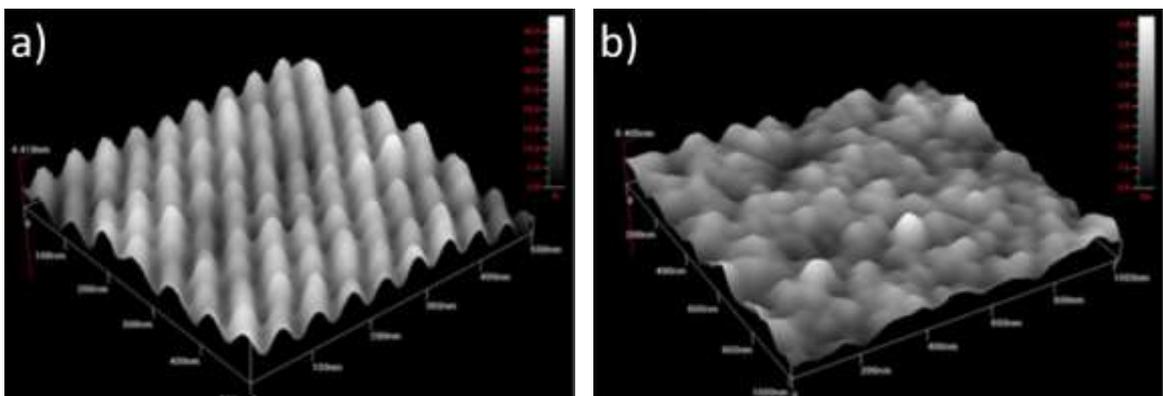
Nesse processo, a remoção de material da superfície ocorre em condições em que a temperatura e a concentração da solução aquosa, bem como a densidade de corrente, afetam a taxa de remoção do material. A solução aquosa selecionada e sua concentração dependem do metal que será eletropolido. Sobre a superfície é gerado um filme compacto da ordem de poucos nanômetros. O controle da temperatura se faz necessário, pois se houver a elevação da temperatura haverá o aumento da densidade de corrente, o que gera uma maior dissolução do metal, comprometendo o acabamento superficial.

Para que haja uma redução da rugosidade das peças de formato complexo, em geral se faz a utilização de uma solução aquosa de caráter ácido para que haja uma maior remoção de material, gerando assim uma superfície mais homogênea. Para que se tenha essa eficiência é primordial que o processo de limpeza anterior ao eletropolimento remova as impurezas indesejadas sobre a superfície. Um parâmetro que justifica a sua aplicabilidade é o fato de o tempo de processo ser pequeno devido a ter uma única etapa e por este motivo não se faz necessário o controle de temperatura (38,39).

Sepúlveda et al. (40) buscaram uma solução aquosa que fosse ambientalmente amigável. Perante essa necessidade desenvolveram uma solução Brytal, que consiste em uma solução aquosa de carbonato de sódio e fosfato de sódio com pH de 13. Valores inferiores de pH impossibilitam a realização do processo, devido à menor presença de compostos iônicos, pois alteram a condutividade elétrica da solução.

Utilizando-se a solução Brytal aplica-se uma tensão elétrica superior na 1ª. etapa para que ocorra o desbaste e na 2ª. etapa trabalha-se com uma tensão elétrica inferior para que ocorra o acabamento. Neste processo, é necessário que haja o controle da temperatura e do tempo. Neste caso, o eletropolimento é realizado em duas etapas distintas, o que resulta num tempo maior de processo. Em contrapartida, o processo de eletropolimento realizado numa solução aquosa ácida ocorre em uma única etapa com um tempo inferior ao ser comparado com a solução Brytal. Contudo, os processos resultam em topografias diferentes conforme ilustrado na Figura 2.

Figura 2 - Topografia obtida no processo de eletropolimento com solução ácida e solução básica. (a) Ácido perclórico e etanol (b) Solução Brytal.



Fonte: adaptada da referência (37).

Os processos resultam em superfícies macroscopicamente homogêneas, entretanto, a topografia obtida no processo com solução Brytal apresenta maior irregularidade ao se comparar com a topografia obtida utilizando-se uma solução aquosa ácida (37).

Aspart et al. (41) relataram que no eletropolimento realizado com uma solução ácida as impurezas presentes no eletrólito ficaram encrustadas na superfície da amostra e comprometeram quaisquer processos posteriores a serem realizados. A superfície apresentou uma rugosidade maior ao ser comparada com o processo realizado com uma solução aquosa básica, o que se deve à amplitude maior entre picos e vales obtidos com a solução aquosa ácida.

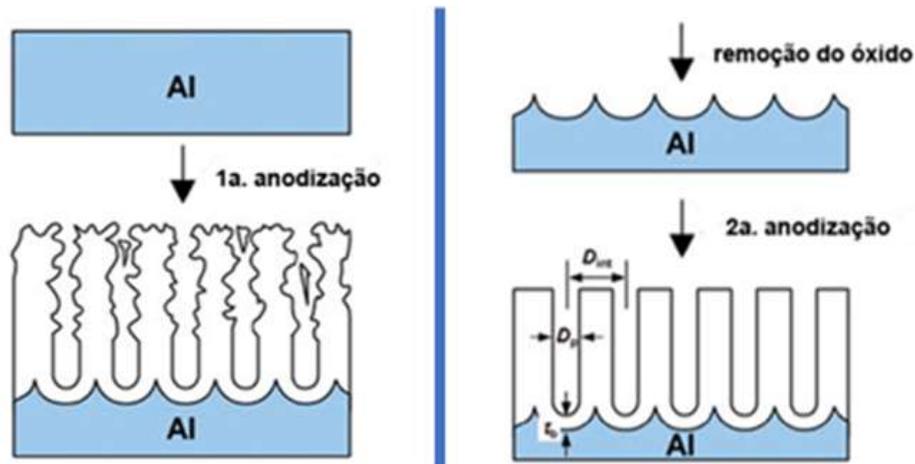
3.3 Processo de anodização

O alumínio na sua forma nativa, possui uma camada de óxido de pequena espessura na sua superfície. Entretanto, se faz necessário que tal espessura seja aumentada por um processo de anodização para a obtenção do incremento da camada de óxido responsável por melhorar, por exemplo, a resistência à corrosão. O processo de anodização é um processo eletroquímico em que a peça de alumínio é imersa num eletrólito ácido ou neutro. Neste processo, a peça em geral é o ânodo e o eletrodo se comporta como cátodo, feito de outro metal, podendo haver uma alternância de polaridade entre ambos. A alternância é regida pelo eletrólito a ser utilizado (3).

Para a obtenção de filmes com regularidade de morfologia se faz necessário que haja o controle da tensão ou densidade de corrente, do pH do eletrólito, da concentração do eletrólito, temperatura do eletrólito e da duração do processo de anodização, pois o controle dessas variáveis permitirá a obtenção de filmes homogêneos. Este processo é dividido em duas etapas distintas. Na 1ª. etapa há o crescimento de um óxido de morfologia irregular na superfície e por este motivo é necessário que haja a sua remoção química. A remoção do óxido irregular resulta na formação de nanoconcauidades sobre a superfície da camada barreira. Na 2ª. etapa mantém-se todas as variáveis de processo, com exceção do tempo de anodização. Nesta etapa ocorre o crescimento regular da AAN sobre a camada barreira, e é observado o escoamento do óxido perpendicularmente à superfície, o que resulta na geração dos nanotubos (42).

A Figura 3 ilustra esquematicamente as transições do processo de anodização para a obtenção do AAN.

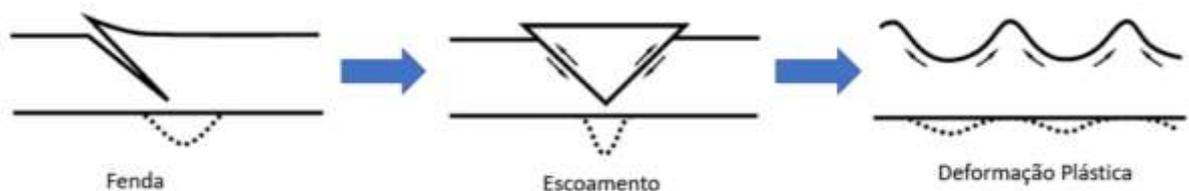
Figura 3 - Representação esquemática da anodização em duas etapas, partindo de uma amostra eletropolida com a realização da 1ª. etapa de anodização, seguido da remoção química e por fim, o crescimento da camada porosa na 2ª. etapa.



Fonte: adaptada da referência (22).

Na 2ª. etapa, há a manutenção das variáveis da etapa anterior, devido ao fator de expansão volumétrica influenciar o crescimento do filme. Inicialmente, o acúmulo de tensões de compressão proporcionado pela elevação da densidade de corrente permite que haja o avanço do eletrólito no substrato, ocasionando assim a formação de uma fenda. A fenda gerada permite que haja o fluxo de massa contínuo, que resulta na deformação plástica proporcionado nanoconcavidades. A regularidade das nanoconcavidades formadas na 1ª. etapa, conforme a Figura 4, garantem a regularidade do crescimento do filme (3,22).

Figura 4 - Desenvolvimento da alumina nanoporosa na 1ª etapa do processo de anodização.



Fonte: adaptada da referência (22).

3.3.1 Tipos de anodização

3.3.1.1 Anodização moderada

Este tipo de processo possibilita maior controle das nanoestruturas por ser realizado em duas etapas distintas utilizando-se baixa tensão. O fato de ser realizado em duas etapas, minimiza a presença de impurezas devido à remoção química intermediária entre as etapas. Para tanto, se faz necessário que haja um controle rígido dos parâmetros de processo para que ocorra o equilíbrio dinâmico entre o fluxo de massa de óxido de alumínio e o avanço do eletrólito no substrato, pois o descontrole gera o colapso da estrutura (3,22).

3.3.1.2 Anodização intensa

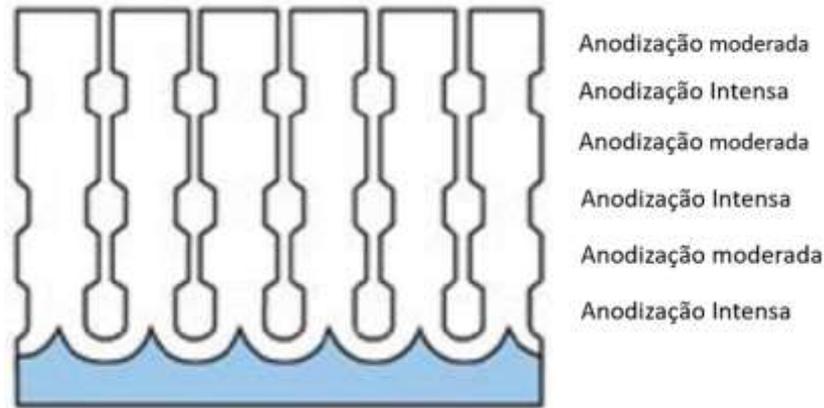
Este tipo de processo é muito utilizado na indústria com a aplicação de alta tensão para que rapidamente ocorra o crescimento do óxido de alumínio na superfície, e tem como objetivo o aumento da resistência à corrosão sem, no entanto, possibilitar um controle de nanoestruturas. Ao se comparar com um processo de anodização moderada pode-se dizer que é cerca de 30 vezes mais rápido e, por este motivo, há a dificuldade de controle dos parâmetros de processo. Neste caso, há maior presença de impurezas oriundas do eletrólito utilizado (3,22). Observa-se um menor custo operacional deste processo, que é desenvolvido em apenas uma etapa (43).

3.3.1.3 Anodização pulsante

Neste processo aplica-se uma combinação dos processos de anodização moderada e anodização intensa por meio da modulação da tensão. A alta tensão aplicada por um período de tempo maior resulta em um aumento no comprimento dos nanotubos, e a modulação do valor da tensão proporciona uma estrutura com diâmetros distintos. A integração dos dois tipos de anodização ocorre devido ao fato de que a reação do alumínio comporta-se de forma exotérmica, enquanto no eletrólito observa-se um comportamento endotérmico. Desta forma,

há a contribuição dos processos para a geração de calor, que resulta em um fluxo de massa da camada barreira, conforme ilustrado na Figura 5 (3,22,44).

Figura 5 - Estrutura resultante da alumina anódica nanoporosa com modulação da tensão.



Fonte: adaptada da referência (3).

Este processo permitiu, por exemplo, que as espumas de alumínio utilizadas em aplicações aeroespaciais, automotivas e outras, pudessem aumentar a sua resistência à corrosão por meio da utilização de anodização moderada e anodização pulsante, apesar de proporcionar uma camada com espessura irregular (45). A obtenção da espuma de alumínio é feita pela injeção de gás no metal, numa temperatura acima do ponto de fusão, resultando assim em uma baixa densidade de massa e alta resistência mecânica. Entretanto, a resistência à corrosão é baixa e por este motivo se faz necessária a anodização (46).

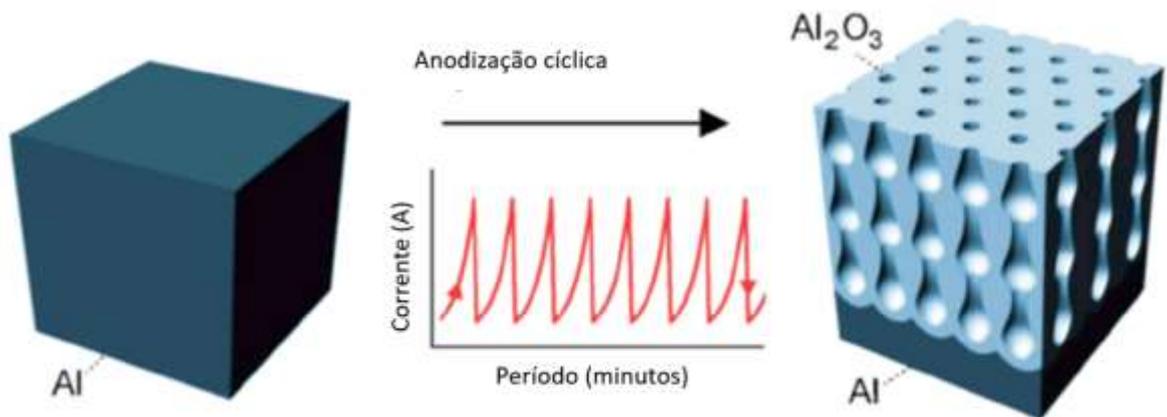
O comportamento da tensão neste processo possibilita que se obtenha filmes com diferentes cores, devido à modulação da tensão, e com espessuras maiores ao ser comparado com o processo de anodização moderada e anodização intensa (47).

3.3.1.4 Anodização cíclica

Neste processo é observado que a oscilação da densidade de corrente acompanhada de períodos pré-determinados com elevação e redução de seu valor proporciona uma variação dimensional entre comprimento e diâmetro, podendo gerar um perfil no formato de gota, ou seja, esse processo é uma junção de características dos processos de anodização moderada, intensa e pulsante. A

combinação dos três processos possibilita que o formato gerado seja similar ao comportamento da densidade de corrente, conforme pode-se visualizar na Figura 6 (22).

Figura 6 - Comportamento da densidade de corrente e da morfologia da anodização cíclica.

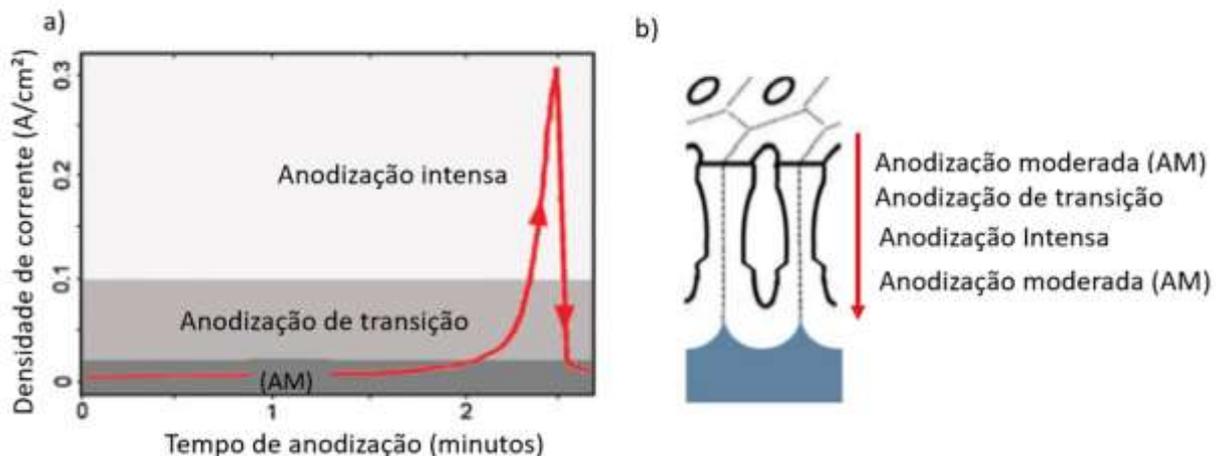


Fonte: adaptada da referência (22).

Na anodização de transição, que está presente entre a anodização moderada e a anodização intensa, há alteração na densidade de corrente, o que ocasiona mudanças na morfologia, conforme a Figura 7 (44).

Figura 7 – Ciclo do processo de anodização cíclica

a) Comportamento da densidade de corrente b) Morfologia do processo de anodização



Fonte: adaptada da referência (44).

Também há estudos que propõem que este processo de anodização cíclica é uma variação do processo de anodização pulsante resultando no processo de anodização pulsante híbrido (48).

Yang et al. (49) sugeriram que o tipo de anodização influencia a morfologia, de modo que, se for utilizada uma anodização intensa por um menor tempo, seguida de uma anodização mais branda, ocorre a formação de nanotubos com uniformidade nos diâmetros e de comprimentos maiores. Se for utilizada uma anodização pulsante, em que se intercala o pulso de tensão elétrica, conforme o período há a geração de um poro em zigue-zague, sem a necessidade da substituição do eletrólito, mas sim a alternância de tempo e pulso de tensão. Há estudos que apresentam uma anodização cíclica onde a corrente apresenta oscilações durante o processo gerando assim poros cônicos (3,22).

3.3.2 Tempo de anodização

Após a realização do processo de eletropolimento, constata-se que a superfície resultante é menos hidrofílica. Entretanto, após a primeira etapa do processo de anodização ocorre uma redução no ângulo de contato. Vale ressaltar que após a retirada da alumina irregular formada na 1ª. etapa há um aumento no ângulo de contato com o aumento do tempo de processo de anodização.

O período da 2ª. etapa do processo de anodização moderada interfere no diâmetro dos nanoporos e resulta em um maior distanciamento entre eles. Aumentando-se o tempo de anodização, o escoamento do material proporciona maior profundidade dos nanoporos. Em contrapartida, há um estreitamento da parede que resulta em diâmetros maiores. O escoamento do material é limitado pela quantidade de massa de alumina que foi obtido na 1ª. etapa. Nessa 1ª. etapa do processo de anodização a camada presente é do tipo barreira e, posteriormente, a partir dela, se obtém a camada porosa.

. O aumento do tempo de processo de anodização na 2ª. etapa também é responsável pelo aumento na microdureza do material (25,35,50–52). Com uma maior dureza em conjunto das nanoestruturas é gerada uma superfície que proporciona a formação de nanoporos que podem ser aplicados, por exemplo, no armazenamento de lubrificantes tendo como objetivo um aumento da vida útil do componente anodizado (53)

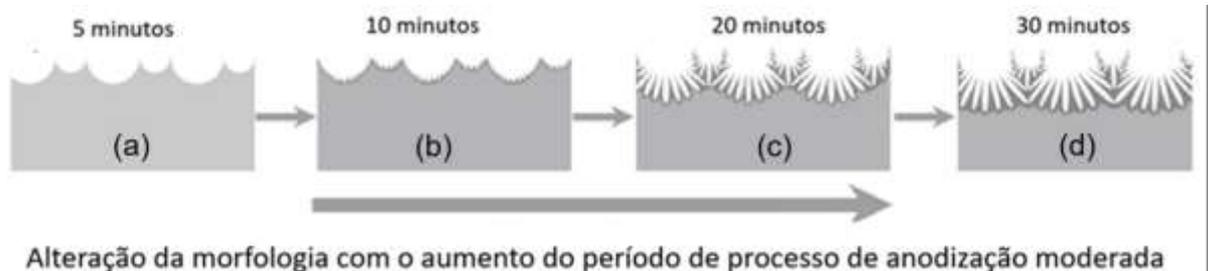
Apesar do incremento no escoamento de massa de alumina com o aumento do tempo da 2ª. etapa, há uma limitação de massa disponível para que ocorra o crescimento do filme. Perante este fato é observada a limitação do

crescimento do filme e, por consequência, a camada porosa fica comprometida por causa do desprendimento da camada barreira do substrato por ter excedido o limite de massa de alumina disponível (54,55).

Os estudos realizados por Chahrour et al. (56) evidenciaram o aumento do diâmetro do nanoporo aplicando tempos maiores de processo de anodização, o que possibilitou a obtenção de nanobastões de cobre. Contudo, para que se tenha um processo com um menor tempo se faz necessária a aplicação de uma densidade de corrente maior (57).

A Figura 8a ilustra que com o tempo de 5 minutos há a geração inicial de nanoconcavidades que aumentam até o tempo de 10 minutos, representado na Figura 8b. Decorrida essa etapa inicial de 20 minutos inicia-se a geração de nanoconcavidades menores no interior das obtidas anteriormente nos tempos de 5 e 10 minutos, conforme a Figura 8c. Vale destacar que a geração de nanoconcavidades menores no interior das obtidas anteriormente se intensifica com o passar do tempo, conforme a Figura 8d (58).

Figura 8 - Morfologia da superfície com diferentes tempos de anodização moderada



Fonte: adaptada da referência (58).

Conforme os estudos de Ma et al. (58), as nanoconcavidades formadas no interior das concavidades pré-existentes geram defeitos na superfície, descaracterizando o crescimento uniforme do filme de AAN. Dessa forma, o tempo da 1ª. etapa do processo de anodização é um parâmetro a ser controlado, para que não haja um número excessivo de nanoconcavidades que possa comprometer o crescimento regular do filme de alumina.

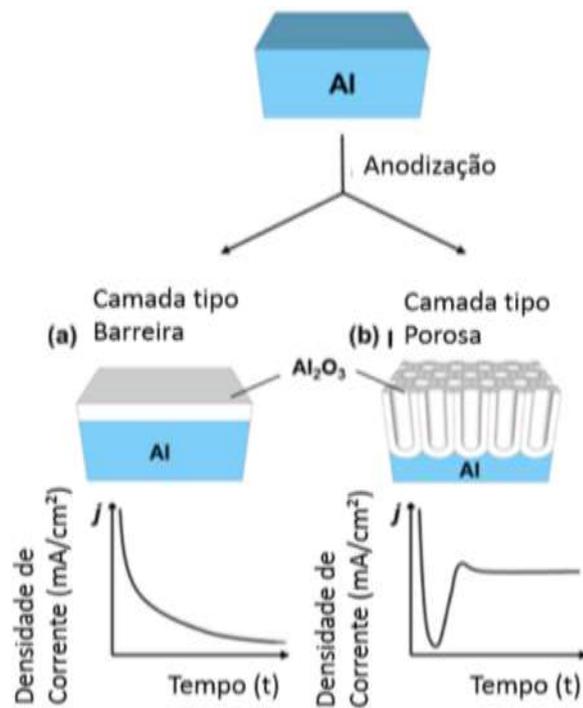
Uma variável que infere no tempo de processo é a composição do metal, pois estudos realizados sugerem que outras ligas de alumínio com menor grau de pureza necessitam de um tempo de processo maior para que se obtenha um

resultado similar. Contudo, na liga AA 1050 foi observada uma maior regularidade quanto a morfologia do filme, pois em ligas AA 2023 T3 e AA 2024 T3 o filme apresentou tortuosidades que resultam num aspecto esponjoso da superfície (59).

3.3.3 Tipos de eletrólito

Os eletrólitos utilizados no processo de anodização podem ter um pH neutro ou ácido, o qual influencia a morfologia dos nanoporos. Na Figura 9a observa-se que a utilização do eletrólito do tipo neutro proporciona o aparecimento de uma camada barreira. Conforme a Figura 9b, o eletrólito do tipo ácido proporciona a formação de uma camada porosa sobre a camada barreira (26).

Figura 9 - Representação esquemática da formação de diferentes tipos de camadas de alumina perante o tipo de eletrólito.



Fonte: adaptada da referência (22).

A cinética de obtenção dos óxidos nestes dois tipos de camada é totalmente diferente para cada tipo de eletrólito. Na realização do processo com um eletrólito neutro é constatado que a densidade de corrente diminui com o tempo e há um menor crescimento do filme. Com isso, a espessura do filme é diretamente proporcional à densidade de corrente aplicada. Na realização do processo com um

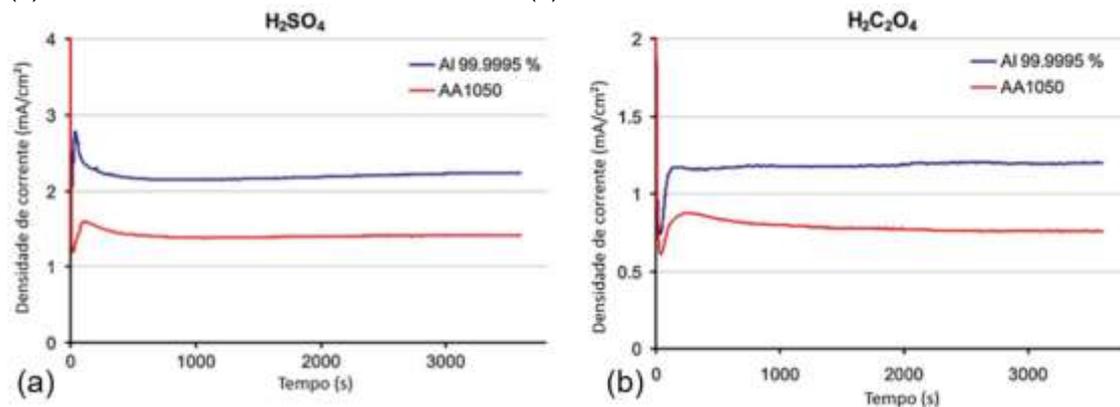
eletrólito ácido, fica evidenciado que a densidade de corrente se mantém constante após um aumento no início do processo.

Inicialmente, há formação da camada barreira com um óxido irregular onde posteriormente é removido de forma química. Na superfície forma-se uma camada porosa sobreposta à camada barreira, que cresce proporcionalmente ao tempo de anodização (3,22,25,54).

Quando são utilizados os eletrólitos de ácidos sulfúrico e oxálico e utilizadas tensões distintas para a anodização do alumínio de alta pureza (99,9%) e da liga AA 1050, a densidade de corrente permanece constante no transcorrer do processo. No alumínio de alta pureza a densidade de corrente é superior e a AAN obtida apresenta maior regularidade (23,50,60). Contudo, essa regularidade é reduzida quanto há presença de outros elementos na composição da liga, pois a taxa de oxidação é diferente entre eles (61), como mostra a Figura 10.

Figura 10 - Densidade de corrente versus tempo na 2ª anodização

(a) Processo realizado com ácido sulfúrico (b) Processo realizado com ácido oxálico.



Fonte: adaptada da referência (23).

No início do processo de anodização realizado com o ácido sulfúrico, como pode ser observado na Figura 10a, há um pico no valor da densidade de corrente e após esse pico ocorre uma estabilização (3,23,50,60). O pico da densidade de corrente ocorre devido à formação do entalhe, que resulta na fenda para o crescimento do filme. O comportamento da densidade de corrente não é similar em ambos os ácidos, conforme a Figura 10b, pois inicialmente há uma queda para posterior elevação. Quanto à diferença de porosidade entre filmes obtidos nos dois eletrólitos, a amostra anodizada em ácido sulfúrico apresentou um

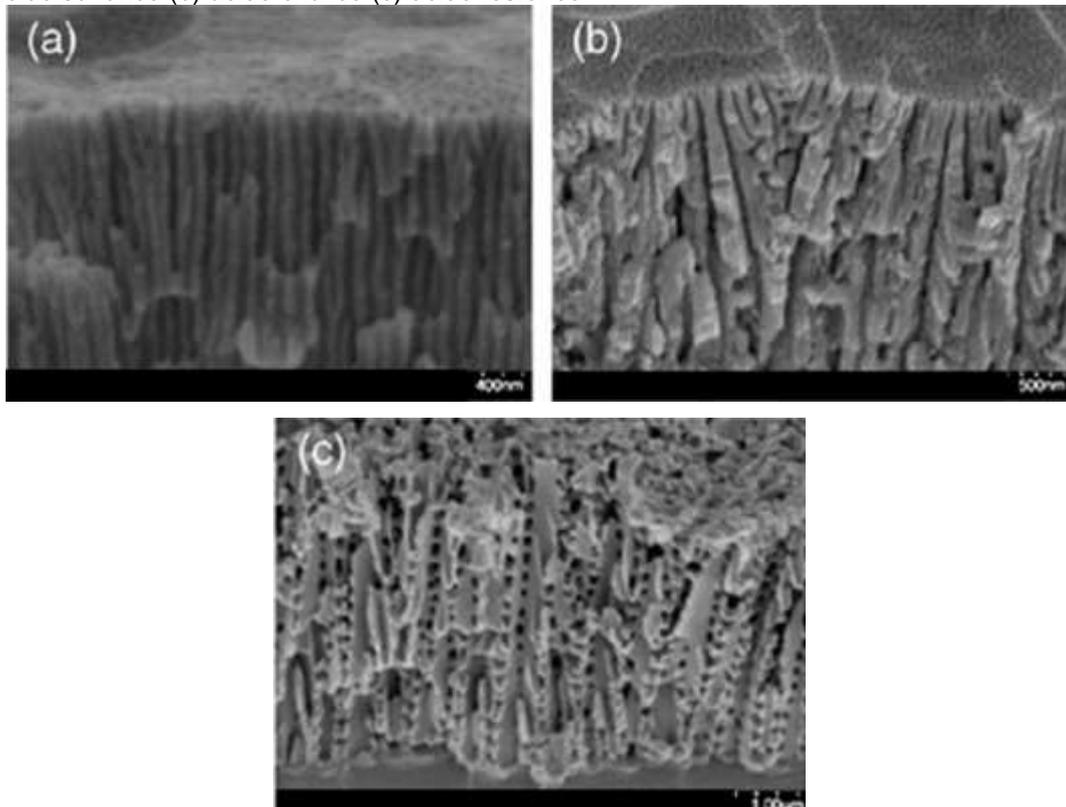
nível de porosidade de 10 a 15% maior que a amostra anodizada em ácido oxálico (49,50).

Ates et al. (25) estudaram o efeito do tipo de eletrólito (ácido oxálico e ácido oxálico + etileno glicol) e do tempo de anodização, num processo em duas etapas, sobre o diâmetro de poros e propriedades estruturais formados sobre a liga AA 1050. Obtiveram AAN com diâmetros entre 31 e 113 nm e espessura de camada anódica entre 3,4 e 33 μm .

Os principais eletrólitos utilizados em processos de anodização são os ácidos sulfúrico, oxálico e fosfórico (62–64) e os potenciais de regime auto-organizáveis são, respectivamente, 25 V, 40 V e 195 V (23).

A Figura 11, ilustra as diferentes morfologias de AAN obtidas em eletrólitos contendo ácido sulfúrico, oxálico e fosfórico. Na Figura 11c, ficou evidente que há uma maior irregularidade da morfologia do nanotubo ao se comparar com as demais imagens realizadas com outras soluções. O aumento dessa irregularidade se deve à elevação da temperatura do eletrólito utilizado que, por ser fraco, exige a utilização de alta tensão elétrica (65).

Figura 11 - Anodização. Imagem de microscópio eletrônico de varredura (a) ácido sulfúrico (b) ácido oxálico (c) ácido fosfórico

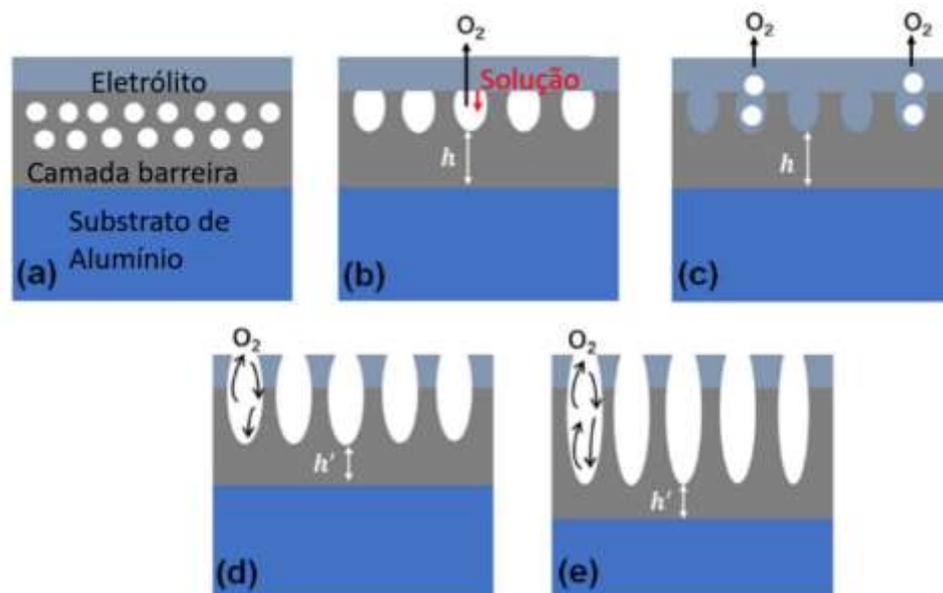


Fonte: adaptada da referência (2).

Durante o processo de anodização há formação de bolhas de oxigênio devido à agitação necessária do eletrólito. A formação destas bolhas resulta em uma inclinação nos nanotubos, em relação à superfície da amostra, se houver alteração na intensidade da agitação da solução durante o processo (18,58). Estudos de Santos et al. (67) sugerem que as bolhas geradas promovem também uma flutuação do campo elétrico através da camada barreira no fundo do poro alterando assim a morfologia do filme. Este comportamento fica mais evidente no processo de anodização pulsante (59).

O escoamento da alumina por deformação plástica se dá por influência do fluxo de bolhas de oxigênio na camada barreira em conjunto com o avanço do eletrólito no substrato. Na Figura 12a, observa-se que há o aparecimento das bolhas na camada barreira que, após atingirem um determinado tamanho rompem filme, conforme a Figura 12b. A abertura gerada possibilita que haja um fluxo de bolhas que permite o crescimento da camada nanoporosa conforme visto nas Figuras 12c-e (57). O aumento da tensão durante o processo, gera um maior fluxo de bolhas perpendicular à superfície (68).

Figura 12 - Esquema do fluxo das bolhas de oxigênio para a formação camada porosa.



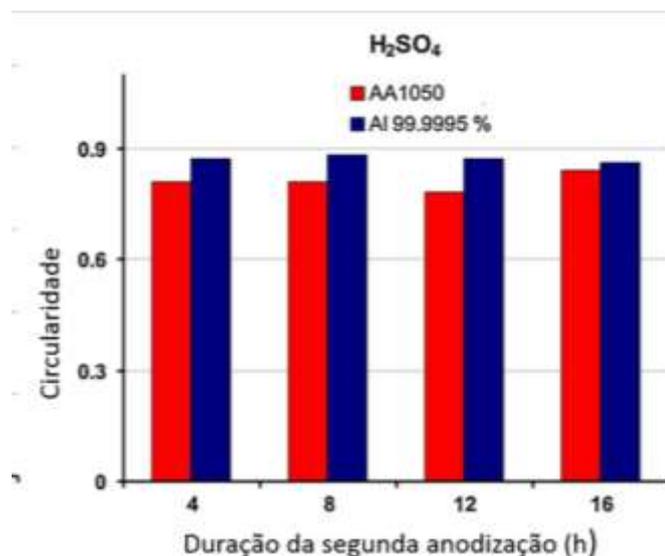
Fonte: adaptada da referência (57).

Chung et al. (48) mostraram que a anodização em alumínio com alta pureza (99,997%) apresentou densidade superficial de nanoporos da ordem de

85,2%, enquanto no alumínio de baixa pureza (99%) a densidade superficial de nanoporos foi da ordem de 62,6%. Esta diferença deve-se ao fato que o alumínio com uma pureza menor possibilitou que os diâmetros fossem maiores ao ser comparado com o alumínio de alta pureza, devido às diferentes taxas de oxidação das impurezas presentes no alumínio com pureza menor.

No gráfico apresentado na Figura 13 pode-se observar que ocorre alteração na circularidade dos nanoporos em função da liga utilizada na anodização. A circularidade são as diferenças do círculo real para o círculo teórico que são genericamente denominadas ovalizações (69). Durante o processo de anodização, há uma redução da regularidade dos nanoporos, pois ocorre a transformação de fase de γAl_2O_3 , δAl_2O_3 , θAl_2O_3 para αAl_2O_3 . Contudo, há uma melhoria das propriedades mecânicas, térmicas e estabilidade química (65). A orientação cristalográfica do material interfere no crescimento do filme, podendo destruir o arranjo hexagonal, pois o alumínio apresenta uma discreta isotropia e o avanço do filme atravessando os grãos possibilita o aparecimento de irregularidades geradas pelos defeitos inicialmente presentes (70).

Figura 13 - Influência do material na circularidade dos nanoporos



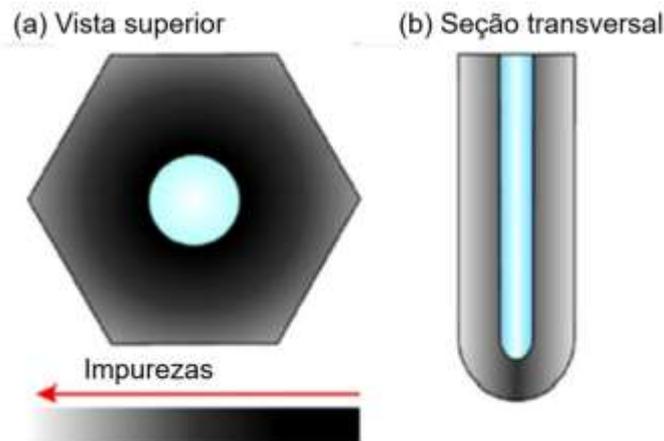
Fonte: adaptada da referência (23).

Nos estudos realizados por Parkhutik et al. (54,55), a camada tipo porosa somente foi obtida para valores de densidade de corrente inferiores a 5 mA/cm², pois valores maiores resultaram na formação de uma camada colapsada.

O ácido sulfúrico, por ser um ácido forte, proporciona um aumento na dissociação de íons que possibilita uma mobilidade iônica maior, conseqüentemente reduzindo a resistividade do eletrólito. Contudo, essa redução da resistividade do eletrólito causa um aumento no coeficiente de difusão do metal e isso ocasiona o aumento do fornecimento de íons de oxigênio e hidróxido gerando assim a liberação de íons de alumínio (24,50).

Conforme estudos de Santos et al. (12), o filme obtido durante o processo de anodização possui impurezas residuais do eletrólito utilizado. Estas impurezas encontram-se na periferia do hexágono, conforme ilustrado na Figura 14.

Figura 14 - Distribuição de impurezas residuais do eletrólito



Fonte: adaptada da referência (12).

3.3.4 Influência da concentração do eletrólito

Quando há o aumento na concentração do eletrólito altera-se a faixa de dissolução do óxido, gerando assim aumento na densidade de corrente (19,60). O comportamento da resistividade elétrica versus o diâmetro não é linear no período da 2ª. etapa do processo de anodização, devido à massa de alumina formada na 1ª. etapa de processo ser limitada. A relação tempo-concentração determina se haverá o colapso da camada tipo porosa devido ao rompimento da camada barreira do substrato ao término do processo (48,49,61).

Estudos realizados por Barzegar et al. (61) sugerem que com o aumento da concentração do eletrólito, há um aumento na tensão elétrica, o que possibilita

um melhor controle das dimensões dos nanoporos, principalmente nos processos de anodização intensa, objetivando-se um menor tempo de processo. Contudo, esse aumento de concentração pode atingir um limite máximo que ocasiona a redução do diâmetro da AAN e que pode levar ao colapso do filme devido à convecção térmica gerada pelo efeito Joule no eletrólito (61,62).

3.3.5 Influência da temperatura

O controle da temperatura em torno de 20°C inibe o crescimento da camada compacta barreira e se não houver o controle haverá o desprendimento da camada barreira comprometendo a regularidade da estrutura obtida. Porém, permite o crescimento uniforme de camadas porosas (19,40,48,49,64).

Com o aumento da temperatura há um aumento no tamanho médio do diâmetro do nanoporo. Esse aumento de temperatura resulta no superaquecimento no interior do poro que ocasiona o rompimento da estrutura da alumina anódica (60).

Em estudos realizados por Bruera et al. (74), com temperaturas superiores a 20°C, foi observado que o aumento da taxa de crescimento do filme deve-se à grande mobilidade iônica e à condutividade elétrica do eletrólito, podendo assim reduzir o tempo processo.

Os estudos de Chung et al. (75) sugerem que as ligas de alumínio com baixa pureza necessitam de uma temperatura maior de processo, para que se possa aumentar as dimensões dos nanoporos durante o processo de anodização cíclica. O aumento de temperatura é necessário porque as taxas de oxidação dos elementos de liga não são as mesmas (65).

3.3.6 Influência da tensão e da densidade de corrente

O fluxo de íons de oxigênio e alumínio é influenciado pela densidade de corrente aplicada. Um valor acima da densidade de corrente crítica resultará na formação de uma camada barreira colapsada e desprendida do substrato. Entretanto, com a utilização de uma densidade de corrente inferior à crítica, haverá a formação de uma estrutura nanoporosa. O escoamento do material deve ocorrer de forma que proporcione o crescimento dos nanotubos e se houver um

escoamento excessivo gerado pela alta densidade de corrente, haverá o desprendimento da camada barreira (49).

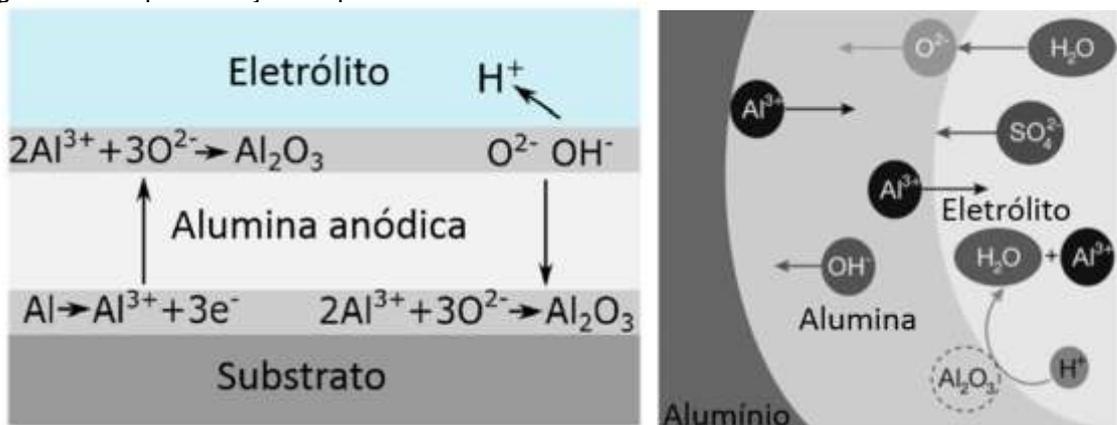
O controle da tensão se faz necessário para que não ocorra dissolução elevada, que ocasiona a formação de uma morfologia irregular na camada. Embora haja um aumento da densidade de corrente, esta possibilita o aumento na espessura gerando uma competição entre o crescimento da AAN e a dissolução do material.

A alteração na tensão elétrica numa temperatura estável resulta em um aumento da densidade de corrente, ocasionando alterações na morfologia da alumina. O aumento inicial da densidade de corrente possibilita a ocorrência de expansão volumétrica na superfície gerando assim entalhes que proporcionam o crescimento dos nanoporos (22,60).

Os estudos de Noormohammadi et al. (67) sugerem que a aplicação de uma tensão elétrica mais baixa proporciona um crescimento regular de AAN que é obtida por meio do processo de anodização moderada. Entretanto, se for utilizado o processo de anodização intensa com o uso de uma tensão elétrica mais elevada o filme obtido deve colapsar.

É observado que durante o crescimento do filme as interfaces alumínio/alumina e alumina/eletrólito interferem na espessura do filme, conforme ilustrado na Figura 15.

Figura 15 - Representação esquemática do crescimento do filme



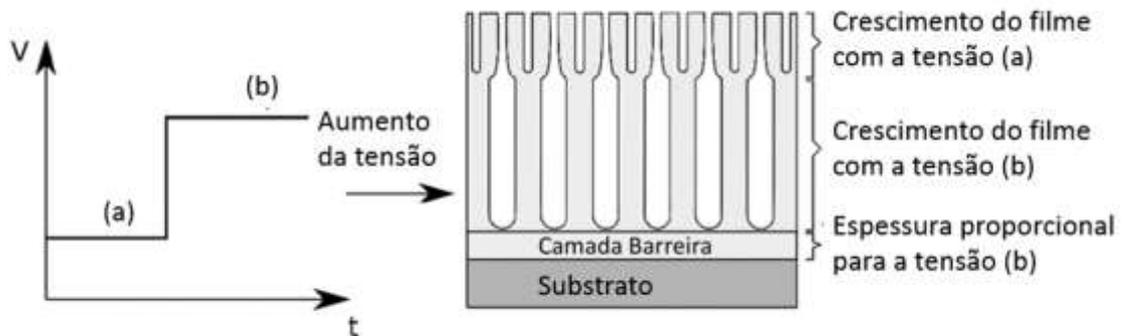
Fonte: adaptada da referência (7).

A interface alumínio/alumina representa 60% do crescimento dos nanoporos e o restante deve-se à interface alumina/eletrólito, conforme Figura 15. Este fenômeno é resultado de descargas elétricas que ocasionam a instabilidade

durante o processo de anodização (24,68).

Um outro fator a ser considerado é que com o aumento da tensão elétrica ocorre aumento do ângulo de contato. A obtenção de uma superfície seja hidrofóbica ou hidrofílica é função do par tempo versus tensão elétrica aplicada (51). Por outro lado, se há um aumento da tensão elétrica durante o processo de anodização ocorre um crescimento secundário da estrutura nanoporosa devido ao aumento da densidade de corrente que anteriormente estava em equilíbrio, conforme ilustrado na Figura 16 (7).

Figura 16 - Morfologia com diferentes tensões durante o processo de anodização.



Fonte: adaptada da referência (7).

Estudos realizados por Chelliah et al. (78) relatam que a utilização de corrente alternada no processo de anodização minimiza a necessidade de um pré-tratamento superficial no substrato e no processo de agitação do eletrólito, o que tornaria este processo economicamente viável. Constataram também que a morfologia é similar fazendo o uso de corrente alternada ou de corrente contínua (69).

Por fim, tensão elétrica e densidade de corrente apresentam um comportamento linear, ou seja, se há um aumento de uma dessas variáveis a outra também aumenta. Quando se faz o uso de molaridade e temperatura menores, se faz necessário que se aumente a tensão, mas há o risco do desprendimento da camada tipo barreira e o aumento da densidade de corrente gera o colapso do filme de alumina. Mediante o comportamento das variáveis apresentadas recomenda-se o uso de molaridades mais elevadas seguidas de maiores temperaturas (70).

4 MATERIAIS E MÉTODOS

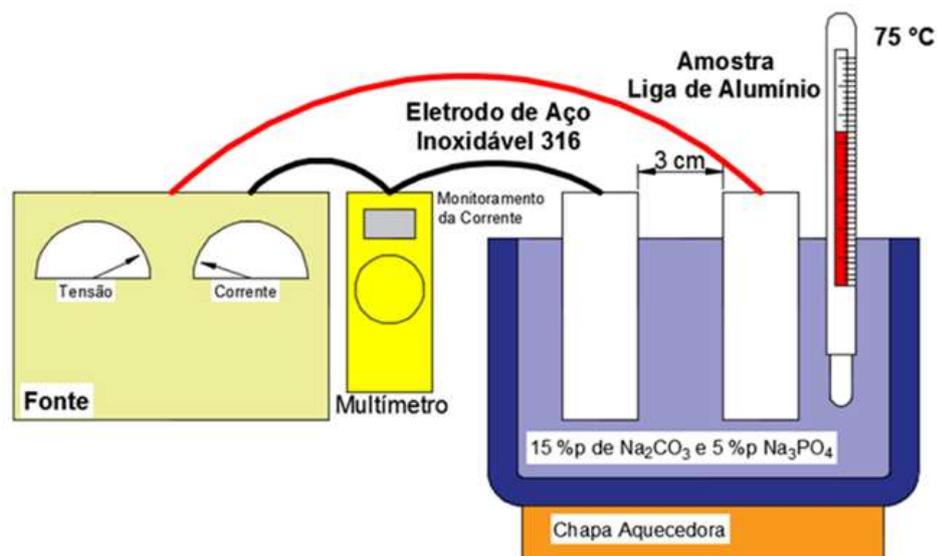
4.1 Substratos

Amostras da liga de alumínio AA1050, de composição química nominal em %p 0,25 Si; 0,40 Fe; 0,05 Cu; 0,05 Mn; 0,05 Mg; 0,05 Zn; 0,05 Ti e 99,5 mín Al, de dimensões 50 x 20 x 2 mm foram lavadas em banho ultrassônico por 6 minutos em água deionizada para remover impurezas da superfície. A seguir, as amostras foram polidas eletroliticamente.

4.2 Processo de eletropolimento

Para o polimento eletrolítico foi utilizada uma solução aquosa de 15 %p de Na_2CO_3 e 5 %p Na_3PO_4 a 75°C e o pH foi mantido em 13. O processo foi executado em duas etapas de 30 minutos cada, com agitação constante em ambas as etapas. Na 1ª. etapa de processo utilizou-se tensão de 5 V e na 2ª. etapa a tensão foi de 1 V. A amostra foi utilizada como ânodo e como cátodo foi utilizado um eletrodo de aço inoxidável AISI 316. Os valores de corrente foram monitorados durante todo o experimento. Concluído o eletropolimento, as amostras foram lavadas em água deionizada em banho ultrassônico por 6 min e secas. Na Figura 17 está mostrado esquematicamente o processo de eletropolimento.

Figura 17 - Esquema do processo de eletropolimento



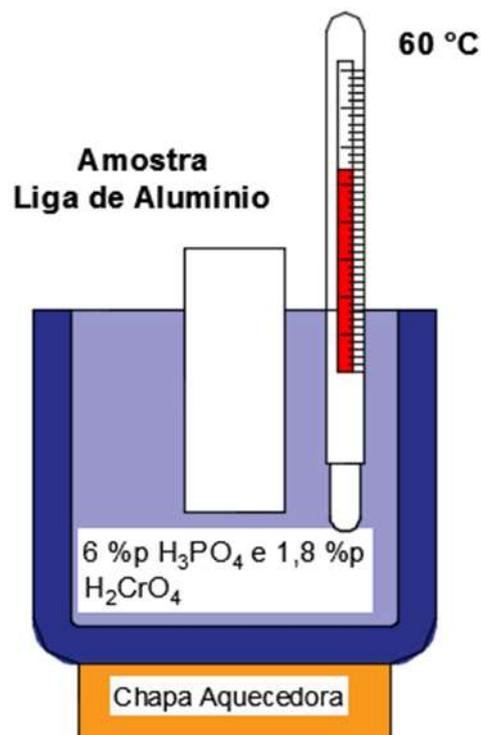
Fonte: autor

4.3 Processo de anodização

O processo de anodização foi realizado em duas etapas. As amostras da liga AA1050 previamente polidas foram utilizadas como ânodo e o eletrodo de chumbo como cátodo. Foi aplicada uma tensão constante de 25 V tanto na 1ª. quanto na 2ª. etapa. Como eletrólito foram utilizadas soluções aquosas de 0,35 M, 0,40 M ou 0,45 M de ácido sulfúrico a 20°C.

Na 1ª. etapa do processo de anodização, as amostras foram anodizadas por 60 minutos. A seguir, a camada de óxido irregular foi removida quimicamente em uma solução aquosa de 6 %p H_3PO_4 e 1,8 %p H_2CrO_4 a 60 °C por 30 minutos, conforme o esquema ilustrado na Figura 18. Posteriormente, a amostra foi lavada em água deionizada no banho ultrassônico por 6 min e seca.

Figura 18 - Esquema do processo de remoção da 1ª. camada de óxido



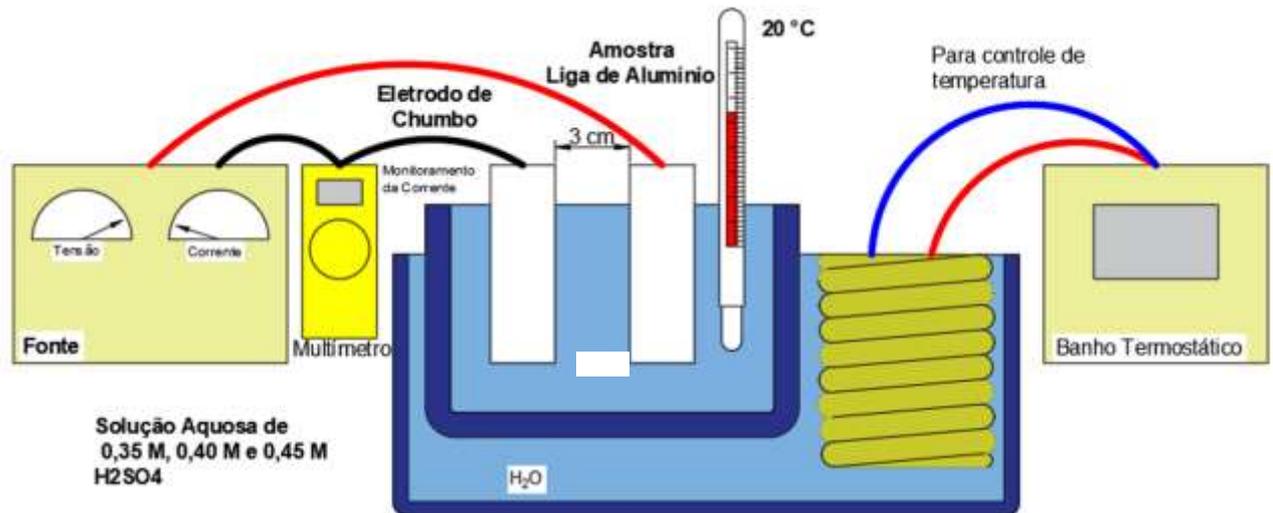
Fonte: autor.

Na 2ª. etapa do processo de anodização, as amostras foram anodizadas por 2, 4, 5, 6 e 8 h. Foram mantidos os demais parâmetros adotados na 1ª. etapa de anodização. A seguir, as amostras foram lavadas em água deionizada em banho

ultrassônico por 6 minutos e secas. Durante ambas as etapas, a corrente foi monitorada.

Na Figura 19 está ilustrado esquematicamente o processo de anodização utilizado nas duas etapas.

Figura 19 - Esquema do processo de anodização



Fonte: autor.

4.4 Caracterização dos filmes

4.4.1 Microscopia eletrônica de varredura com canhão de emissão de campo (MEV-FEG)

Para caracterização da morfologia e o diâmetro médio da AAN foi utilizado um microscópio eletrônico de varredura com canhão de emissão de campo (MEV-FEG), modelo JSM6701F, onde foram obtidas imagens por elétrons secundários.

4.4.2 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

Para caracterização da espessura foi utilizado um microscópio eletrônico de varredura, modelo TM3000, onde foram obtidas imagens por elétrons retroespalhados.

4.4.3 Microscopia de força atômica (AFM)

Para caracterização da morfologia e rugosidade da AAN foi empregada a técnica de microscopia de força atômica (AFM) em modo de contato intermitente, utilizando-se um equipamento *SPM Bruker*, modelo *Nanoscope IIIA*, a partir do uso de uma ponta de silício com raio de curvatura de 15 nm. A análise das imagens foi realizada por meio do software de processamento de imagens *ImageJ*[®].

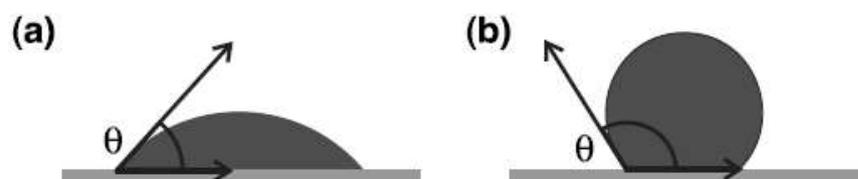
4.4.4 Difração de raios X (DRX)

Para a caracterização estrutural foi utilizada a técnica de difração de raios X (DRX) na configuração de Bragg. Perante o fato que não houve a identificação de fases cristalinas referentes à alumina, foram também realizadas análises em modo de ângulo rasante de 2, 3, 4 e 5°. Foi utilizado o equipamento *Rigaku Multiflex*, fonte de radiação monocromática $\text{CuK}\alpha$ ($\lambda = 1,54148 \text{ \AA}$), passo de contagem em $0,02^\circ$, e intervalo angular compreendido entre 5° e 90° . A identificação das fases foi realizada com o auxílio do banco de dados JCPDS (*Joint Committee on Powder Diffraction Standards*).

4.4.5 Análise de molhabilidade

A molhabilidade é uma propriedade que avalia a tendência de um líquido de se espalhar ou não sobre a superfície. A caracterização ocorre pelo intermédio do ângulo de contato relacionado às tensões interfaciais do filme (80). Foi utilizado o método de gota séssil, conforme ilustrado na Figura 20.

Figura 20 - Ilustração da relação ângulo de contato e superfície
(a) superfície hidrofílica (b) superfície hidrofóbica



Fonte: adaptada da referência (80)

Esta técnica consiste em depositar uma gota de um líquido, geralmente água, em virtude de seu caráter polar, sobre uma superfície sólida com o auxílio de uma pipeta. A imagem da gota é ampliada com uma lente e o ângulo de contato é medido entre a linha que tangencia a gota nas imediações da superfície e a linha horizontal que compreende a superfície.

Foram realizadas medidas de ângulo de contato à temperatura ambiente, por meio do emprego de um medidor de ângulo de contato portátil *SEO*, modelo *Phoenix-i*. Foi utilizado o método da gota sésil, e uma gota de 5 μL de água deionizada depositada na superfície do filme com auxílio de uma micropipeta. As medidas foram determinadas pela média dos ângulos direito e esquerdo. As imagens foram captadas por uma câmera digital, e os ângulos de contato foram calculados automaticamente pelo software *Surfaceware*.

4.4.6 Análise de Imagens

As imagens foram analisadas pelo software *ImageJ* que possibilitou o processamento de imagens por meio de medições parametrizadas e filtragens de imagem. As técnicas utilizadas tiveram como objetivo a suavização de imagem e seleção, detecção de bordas, tratamento de contraste e por fim com os dados coletados se fez possível a análise estatística do diâmetro dos nanoporos.

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

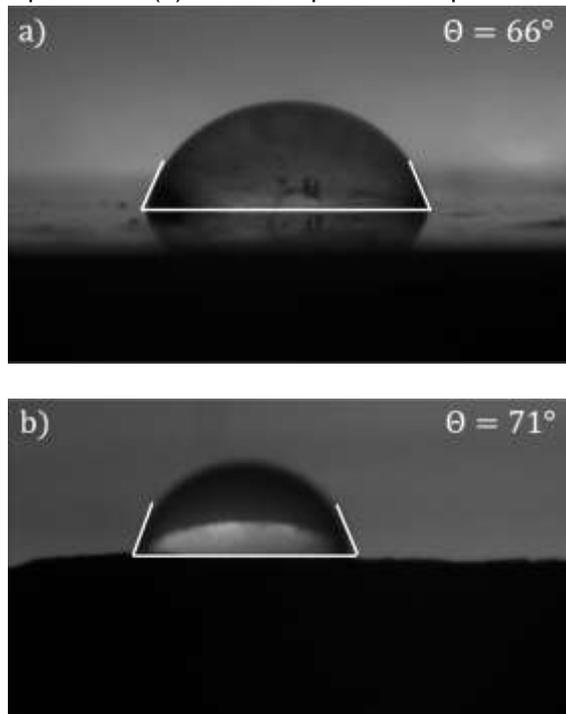
5.1 Análise da superfície do substrato antes da anodização

5.1.1 Análise de molhabilidade

Realizada a análise do ângulo de contato na superfície da amostra constatou-se que houve uma elevação do ângulo de contato após o processo de eletropolimento onde constata-se que a superfície obtida se tornou menos hidrofílica que a analisada inicialmente e evidenciada na Figura 21a. Este fato ocorreu devido à dissolução do material durante o processo de eletropolimento, que resultou numa rugosidade inferior (37), conforme proposto pelo modelo de Cassie-Baxter, que identifica que a presença de ar entre os picos e vales numa superfície com maior regularidade interfere na molhabilidade e, de acordo com os estudos realizados por Chang et al.(52), que com a redução da rugosidade a superfície torna-se menos hidrofílica devido à menor presença de ar decorrente da baixa rugosidade.

Figura 21 - Análise do ângulo de contato.

(a) amostra antes do eletropolimento (b) amostra após o eletropolimento

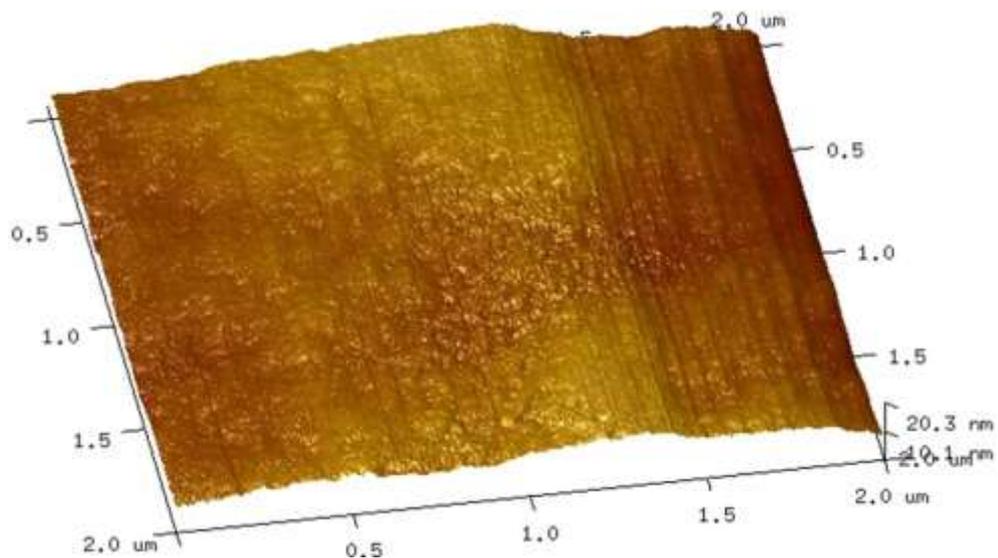


Fonte: autor

5.1.2 Análise da rugosidade

Após o eletropolimento com a utilização da solução Brytal, a amostra foi analisada por microscopia de força atômica, conforme Figura 22. O valor de rugosidade RMS encontrado foi de 2 nm, suficiente para assegurar a qualidade da superfície, conforme os estudos realizados por Yang e Aguilar-Sierra (38,39), mediante a redução da rugosidade e remoção de impurezas que são necessárias para o processo de anodização.

Figura 22 - Imagem da superfície da amostra após o processo de eletropolimento, obtida por microscopia de força atômica



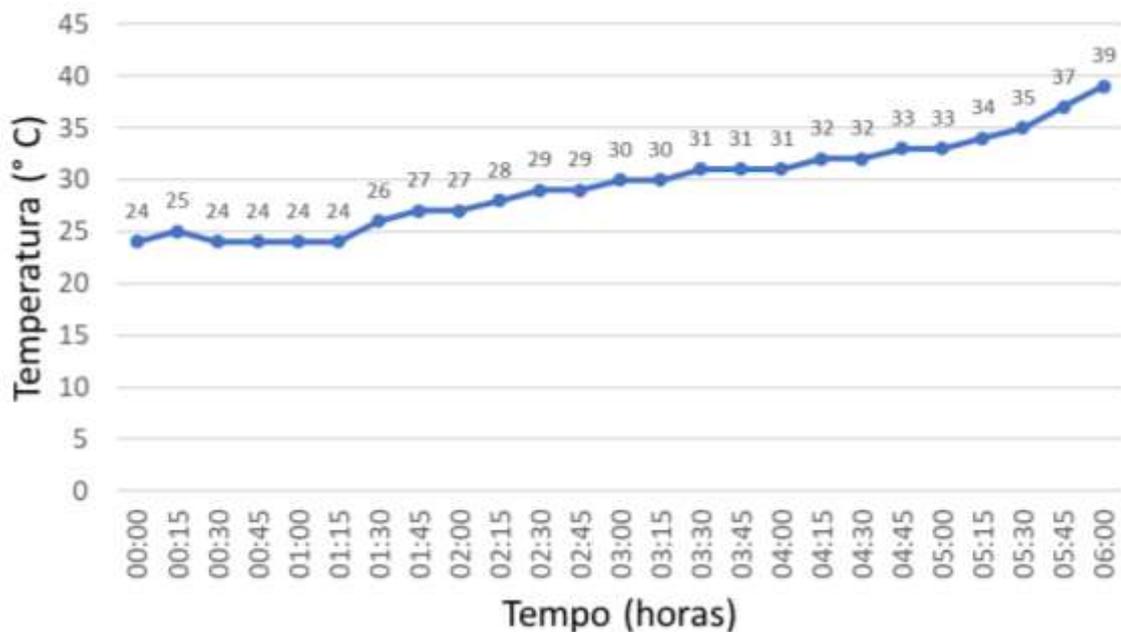
Fonte: autor.

Nos estudos de Sepúlveda et al.(40), a rugosidade média foi de 20 nm, sendo que a obtida neste estudo foi de aproximadamente 2 nm. Vale ressaltar que os parâmetros de processo (tensão elétrica e corrente) sugeridos foram adaptados mediante ao equipamento utilizado, e a composição da solução Brytal foi mantida. Ao processo foi acrescida a limpeza com água deionizada entre as duas etapas do processo com posterior secagem para que a água residual do processo de limpeza não alterasse a composição da solução aquosa básica.

5.2 Monitoramento da temperatura durante o processo de anodização

No desenvolvimento do processo de anodização foi observada a elevação da temperatura da solução. A Figura 23 ilustra o monitoramento da temperatura do eletrólito, acompanhado durante 6 h. A partir da evidência do aumento da temperatura durante o processo, se fez necessária a utilização de banho termostático pois, conforme a literatura disponível, é necessário o controle durante todo o processo para que não ocorram alterações na morfologia do AAN.

Figura 23 – Monitoramento da temperatura no processo na 2ª etapa de anodização sem a utilização de banho termostático.



Fonte: autor.

5.3 Análise do filme - concentração do eletrólito

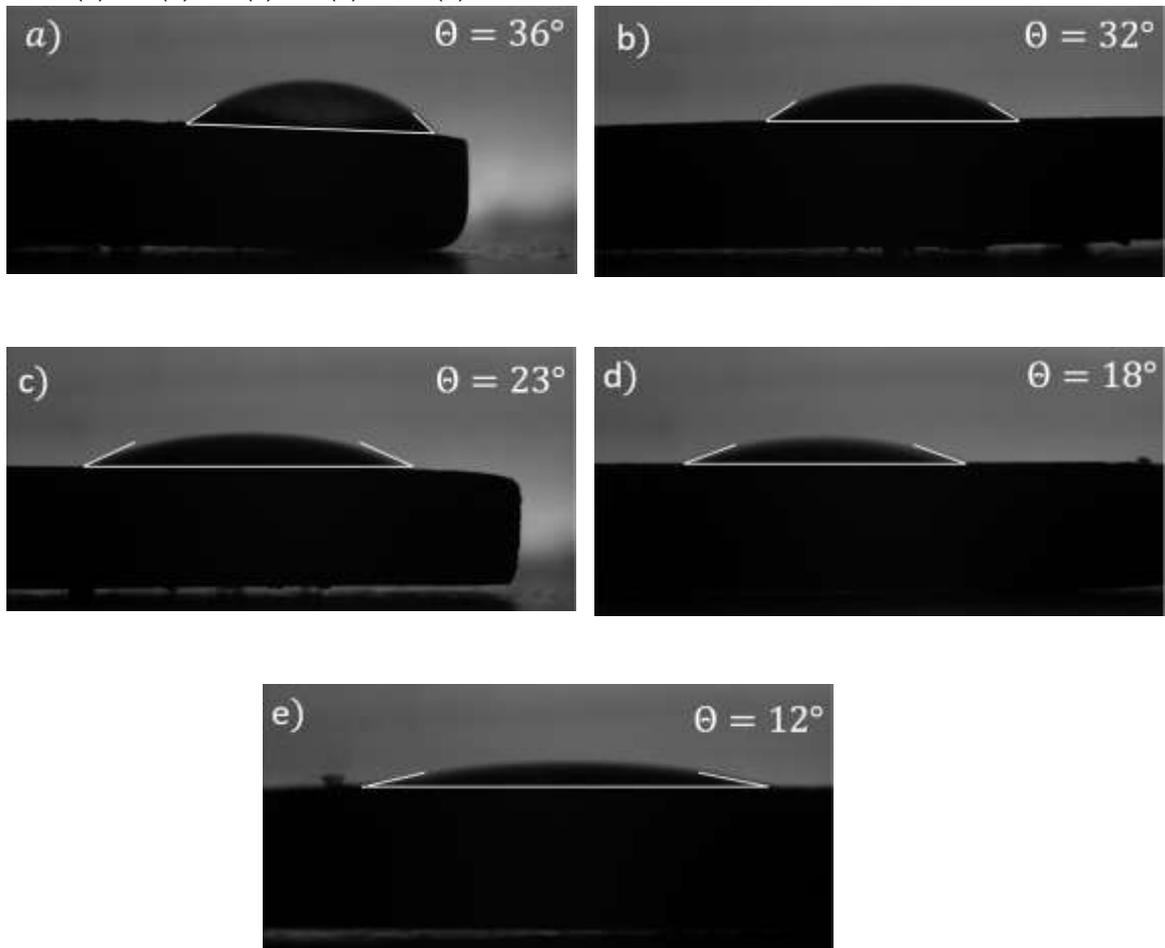
5.3.1 Solução aquosa com concentração de 0,35 M H₂SO₄

5.3.1.1 Análise da molhabilidade

Conforme os estudos realizados por Ates et al.(25), a superfície anodizada deve apresentar uma redução no ângulo de contato conforme eleva-se

o tempo de processo. Resultados semelhantes foram encontrados neste estudo conforme as Figuras 24a-e.

Figura 24 - Imagens de ângulo de contato das amostras anodizadas em solução aquosa de 0,35 M H_2SO_4 (a) 2 h (b) 4 h (c) 5 h (d) 6 h e (e) 8 h



Fonte: autor

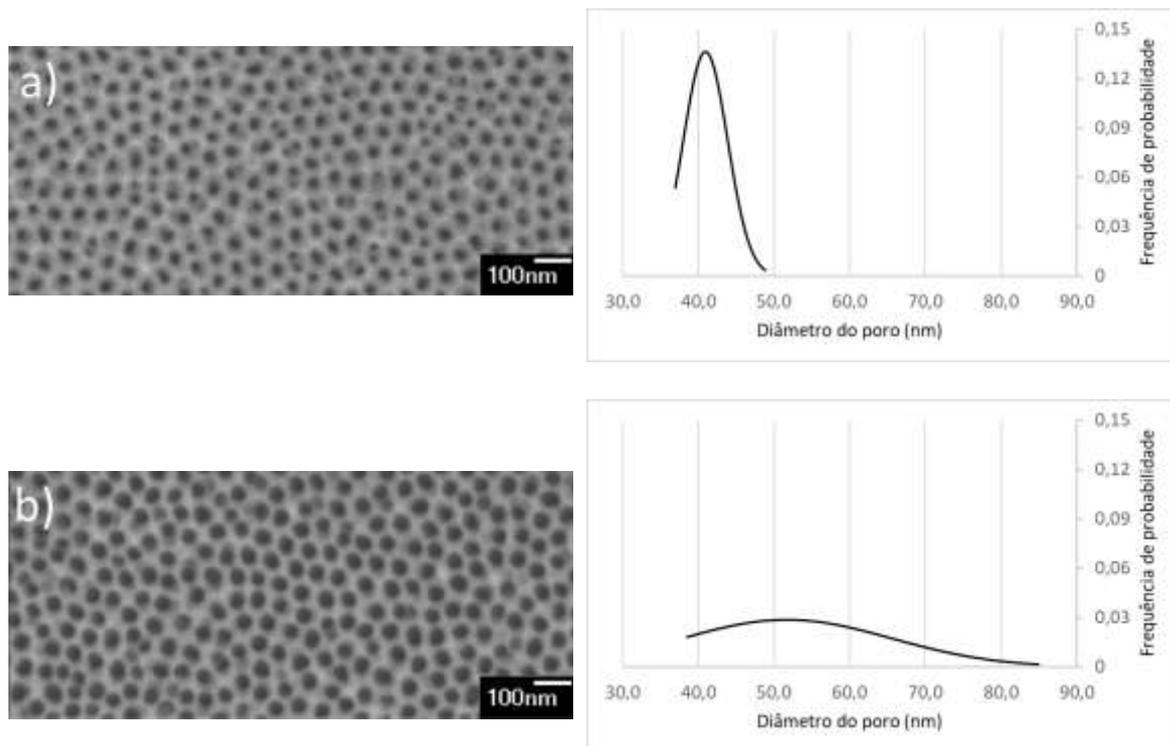
5.3.1.2 Análise da morfologia

5.3.1.2.1 Superfície

Na Figura 25 estão apresentadas as micrografias da superfície da amostra após a 2^a. etapa do processo de anodização nos tempos de 2 e 4 horas bem como a análise de distribuição dos diâmetros dos poros da AAN. Na Figura 25a, para o tempo de 2 h de anodização, a amostra apresenta nanoporos de diâmetro médio $41 \pm 3 \text{ nm}$. Constata-se que a distribuição de tamanho é bem uniforme, ou seja, a estabilidade do processo é maior ao se comparar com os

demaís tempos. Com o aumento do tempo de anodização para 4 h, ocorre um aumento no diâmetro médio da AAN, que passa para $51 \pm 13 \text{ nm}$, como mostra a Figura 25b, porém a sua distribuição mostrou-se no formato achatado que infere que não houve uma estabilidade dimensional.

Figura 25 – Imagem por microscopia eletrônica de varredura da superfície das amostras anodizadas em solução aquosa de 0,35 M H_2SO_4 , e análise dimensional de diâmetro dos nanoporos obtidos no processo de anodização de (a) 2 h (b) 4 h

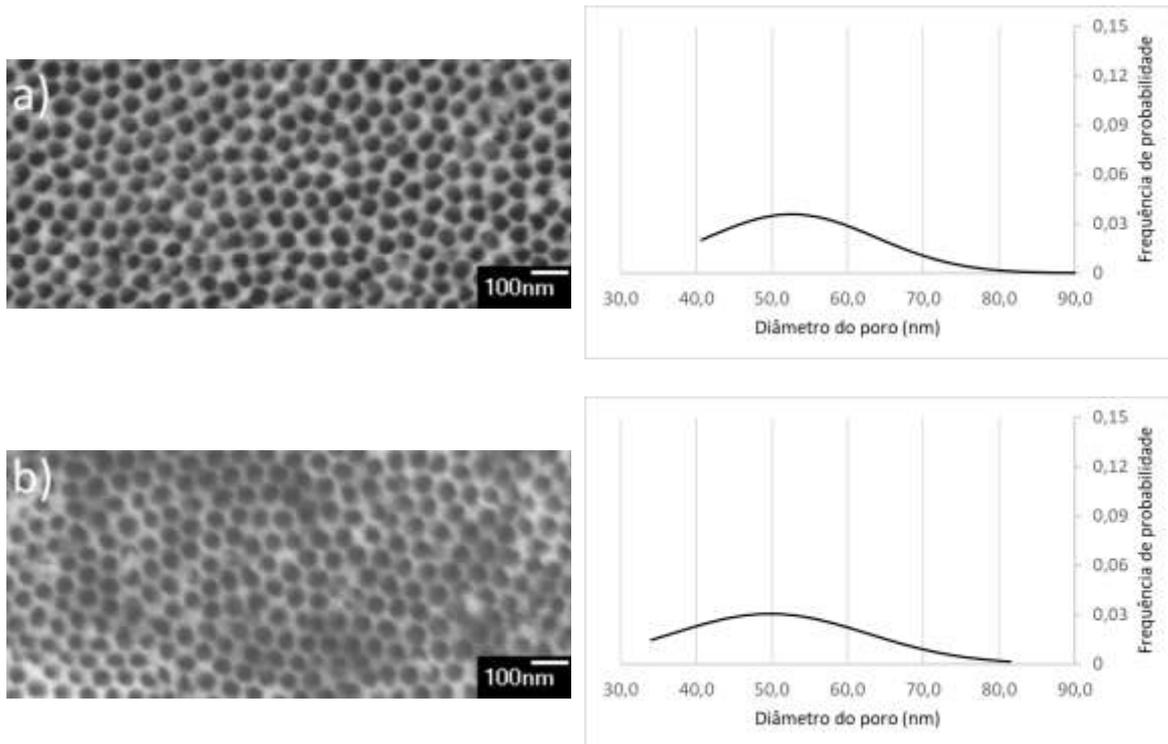


Fonte: autor.

Perante os valores obtidos dos diâmetros com os tempos de 2 e 4 horas ficou evidenciado que o comportamento achatado da distribuição com 4 h resultou no alto valor do desvio padrão apresentado pela amostra. Esse valor foi de 3 μm para 14 μm , na ordem de quatro vezes.

Na Figura 26a, após 5 h de anodização, o diâmetro médio dos AAN passou para $53 \pm 11 \text{ nm}$. Na Figura 26b, após 6 h de anodização, observa-se uma discreta redução no diâmetro médio da AAN para $50 \pm 12 \text{ nm}$.

Figura 26 – Imagem por microscopia eletrônica de varredura da superfície das amostras anodizadas em solução aquosa de 0,35 M H_2SO_4 , e análise dimensional de diâmetro dos nanoporos obtidos com processo de anodização de (a) 5 h (b) 6 h



Fonte: autor

Quanto à distribuição de tamanho nos tempos de 5 e 6 horas observa-se o mesmo comportamento do processo de 4 h. Desta forma, há pouca estabilidade dimensional do diâmetro dos poros até porque a curva de distribuição assume um formato achatado que sugere que foram identificados poros de tamanhos pequenos e outros bem maiores nas amostras.

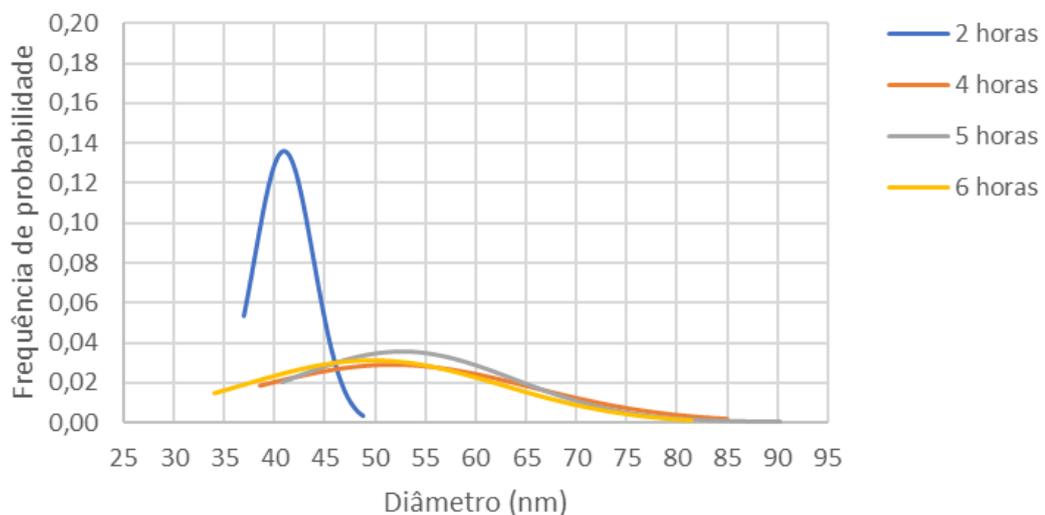
Os resultados obtidos evidenciam que com o aumento do tempo do processo de anodização houve o aumento do diâmetro dos poros. Os parâmetros de processo foram mantidos na 1^a. e na 2^a. etapa. Contudo, destaca-se que a densidade de corrente apresentava um intenso aumento nos segundos iniciais com valor máximo de 1 mA/cm^2 e a estabilização ocorria entre $0,7$ e $0,9 \text{ mA/cm}^2$ com um tempo aproximado de 3 minutos em ambas as etapas e a tensão se mantinha

inalterada em 25 V. O comportamento da corrente está de acordo com os estudos realizados por Zaraska et al. (21,50,60) e por Lee et al. (3,22).

Essa elevação momentânea da densidade de corrente deve-se à abertura da fenda para que se inicie o escoamento do metal. Foi observado que na 2ª. etapa de processo, a densidade de corrente apresentava uma leve redução até o término do processo. Tal comportamento é citado por Lee et al. (3,22) e foi comprovado durante o ensaio. Destaca-se que no momento do pico da densidade de corrente, foi observada geração intensa de bolhas de oxigênio na direção perpendicular à amostra, conforme foi descrito na literatura (66,68).

Ao realizar a análise dimensional dos poros, ilustrada na Figura 27, fica evidente que a morfologia obtida com um tempo de 2 h se mostrou mais estável que as demais, porém com dimensões menores conforme os estudos realizados para o tipo de anodização moderada (22) .,

Figura 27 - Análise dimensional de diâmetro dos nanoporos obtidos em solução aquosa de 0,35 M H_2SO_4



Fonte: autor

É importante reforçar a regulação da agitação da solução aquosa foi mantida em todos os ensaios, caso ocorresse quaisquer alterações, a geração de bolhas de oxigênio comprometia a amostra ao ponto de ter que ser descartada independentemente da concentração do eletrólito utilizada. Tal fenômeno destaca

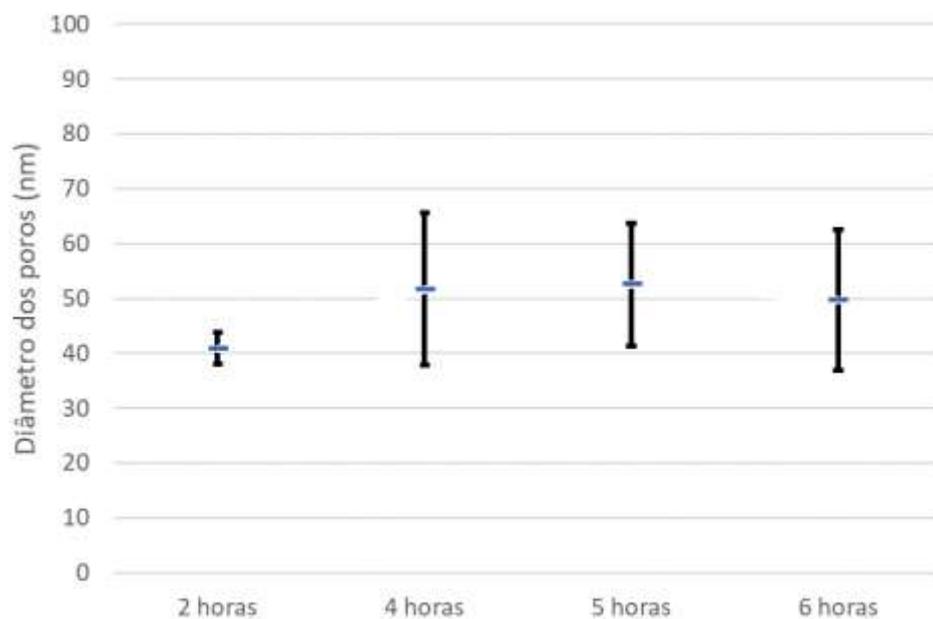
a importância do fluxo de bolhas durante todo o processo, conforme descrito por Li et al.(57).

Outro fenômeno observado durante os ensaios foi que se houvesse redução da agitação da solução aquosa resultava na elevação de temperatura. Desta forma, ficou evidente que havia maior dissolução do óxido, com subsequente aumento da densidade de corrente, resultando na inutilização da amostra após o ocorrido. Esses fatos estão de acordo com a literatura disponível (24,49,73).

Por fim, o equilíbrio dinâmico entre o fluxo de massa de alumina e o avanço do eletrólito na camada barreira permite o crescimento regular dos nanotubo e a dissolução do material é de vital importância para a formação da camada tipo porosa. Resultado semelhante foi observado por Schneider et al.(81)

Na Figura 28, são apresentados os diâmetros médios dos nanoporos com o desvio padrão conforme o tempo de ensaio. No processo de anodização realizado por 2 h foi obtido o diâmetro de $40,9 \pm 2,93 \text{ nm}$ com uma boa estabilidade dimensional. Os diâmetros médios dos nanoporos obtidos no processo realizado com 4 h foi de $51,7 \pm 13,86 \text{ nm}$, com 5 h foi de $52,6 \pm 11,20 \text{ nm}$ e com 6 h foi de $49,7 \pm 12,90 \text{ nm}$. Observa-se que o desvio padrão dos diâmetros obtidos nos tempos de 4, 5 e 6 horas foram similares e de valores mais elevados que o de 2 h, ou seja, nestes tempos há variabilidade dimensional quanto aos diâmetros obtidos.

Figura 28 - Análise dimensional da média e do desvio padrão dos diâmetros nanoporos obtidos em solução aquosa de 0,35 M H_2SO_4 com os tempos de 2, 4, 5 e 6 horas

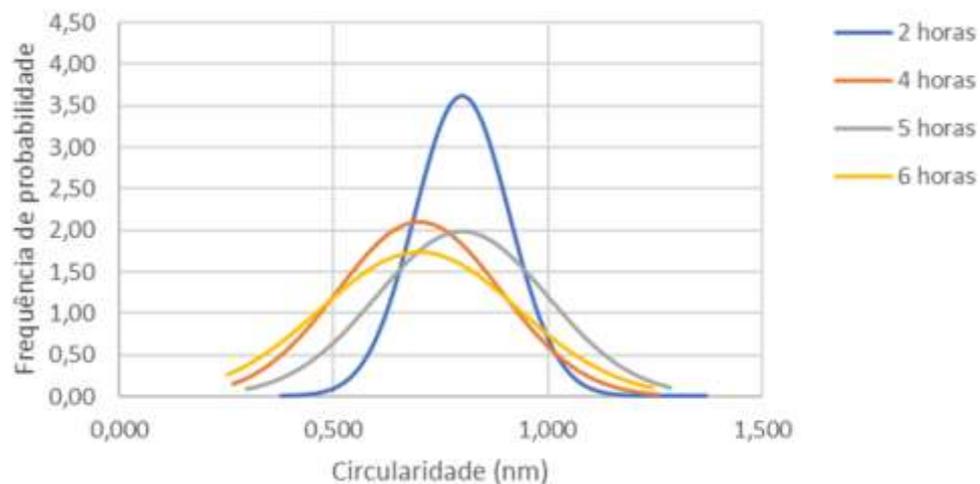


Fonte: autor

Neste tipo de análise é importante observar que quanto maior o desvio padrão evidencia-se que a morfologia é irregular, ou seja, provavelmente ocorre o término do equilíbrio dinâmico das camadas do tipo barreira e do tipo porosa, sugerindo o início do colapso da estrutura de nanoporos. Evidencia-se que no tempo de 2 h de processo houve uma morfologia regular. Esse comportamento das amostras está de acordo com a literatura disponível (3,22,54,55).

Os valores de circularidade encontrados nos ensaios com a concentração de 0,35 M H_2SO_4 está de acordo com os estudos de Zaraska et al.(23,64). Porém, com o ensaio realizado com um tempo de 6 h há uma grande variabilidade, o que sugere o início para o colapso do filme. A mesma estabilidade constatada no diâmetro do poro é evidenciada na circularidade, conforme ilustrado na Figura 29.

Figura 29 - Análise dimensional de circularidade dos nanoporos obtidos em solução aquosa de 0,35 M H_2SO_4



Fonte: autor.

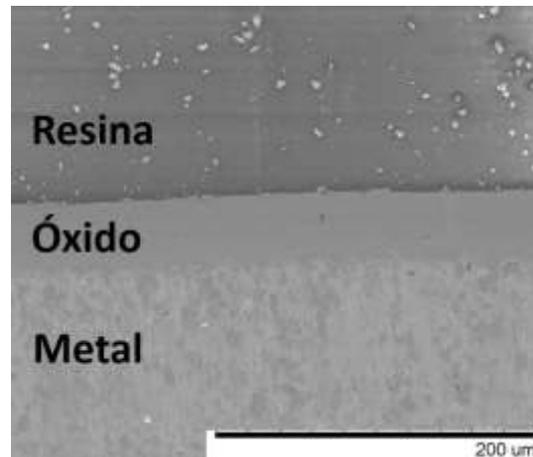
5.3.1.2.2 Seção transversal

As análises de seção transversal tiveram como objetivo a análise da espessura da camada anodizada e a sua regularidade na interface entre óxido/metal.

Ao se analisar a micrografia da seção transversal da amostra após a 2ª etapa do processo de anodização com um tempo de 2 h, constata-se que a

espessura média da camada de óxido é de $42 \pm 1,2 \mu\text{m}$, e que há uniformidade da espessura, conforme ilustrado na Figura 30.

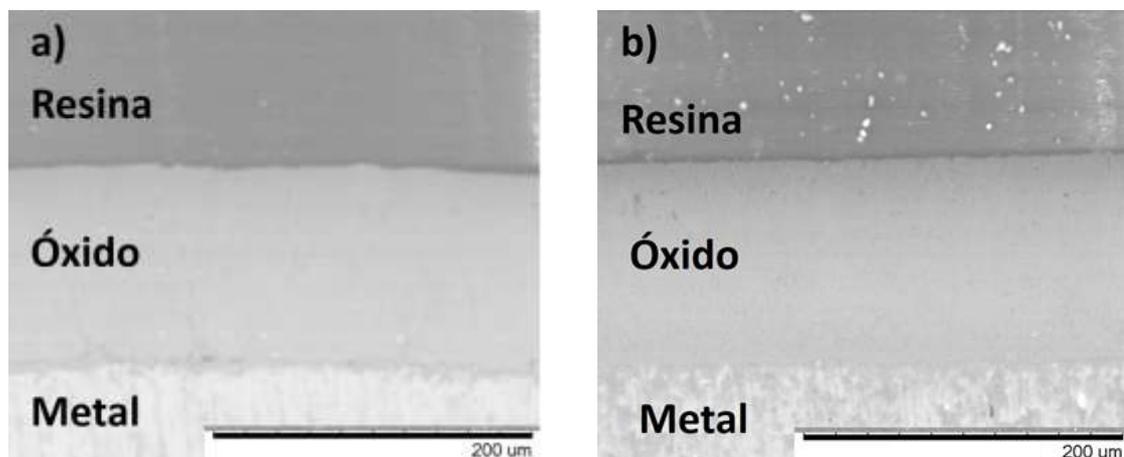
Figura 30 - Análise da espessura do filme anodizado em solução aquosa 0,35 M H_2SO_4 por 2 h



Fonte: autor

Na Figura 31 estão apresentadas as micrografias da seção transversal das amostras, após a 2ª etapa do processo de anodização, com os tempos de 4 e 5 horas de processo. Na Figura 31a, com um processo de 4 h foi obtida uma camada uniforme de óxido de $125 \pm 1,4 \mu\text{m}$. Na Figura 31b com o processo de 5 horas houve um discreto aumento dimensional para $130 \pm 1,3 \mu\text{m}$.

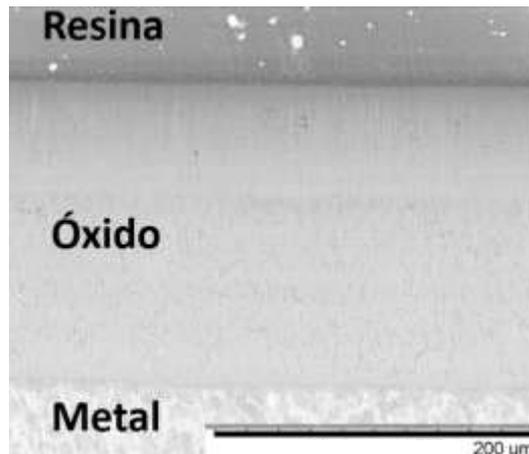
Figura 31 Análise da espessura dos filmes anodizados em solução aquosa 0,35 M H_2SO_4 com (a) 4 h (b) 5 h



Fonte: autor.

Contudo, o desvio padrão manteve-se constante, o que mostra a estabilidade do processo e a uniformidade das espessuras com 6 h. Quanto ao processo realizado com 6 horas, conforme a Figura 32, foi evidenciado que houve um aumento significativo da espessura da camada de óxido, que apresentou $190 \pm 1,0 \mu m$.

Figura 32 - Análise da espessura do filme anodizados em solução aquosa 0,35 M H₂SO₄ por 6 horas



Fonte: autor.

De acordo com os estudos de Yan et al. (5) e Zaraska et al.(23), a espessura da camada de óxido pode exceder os $100 \mu m$ mediante o controle dos parâmetros do processo. Foi constatado que nos tempos de anodização de 4, 5 e 6 horas a espessura ficou acima de $120 \mu m$.

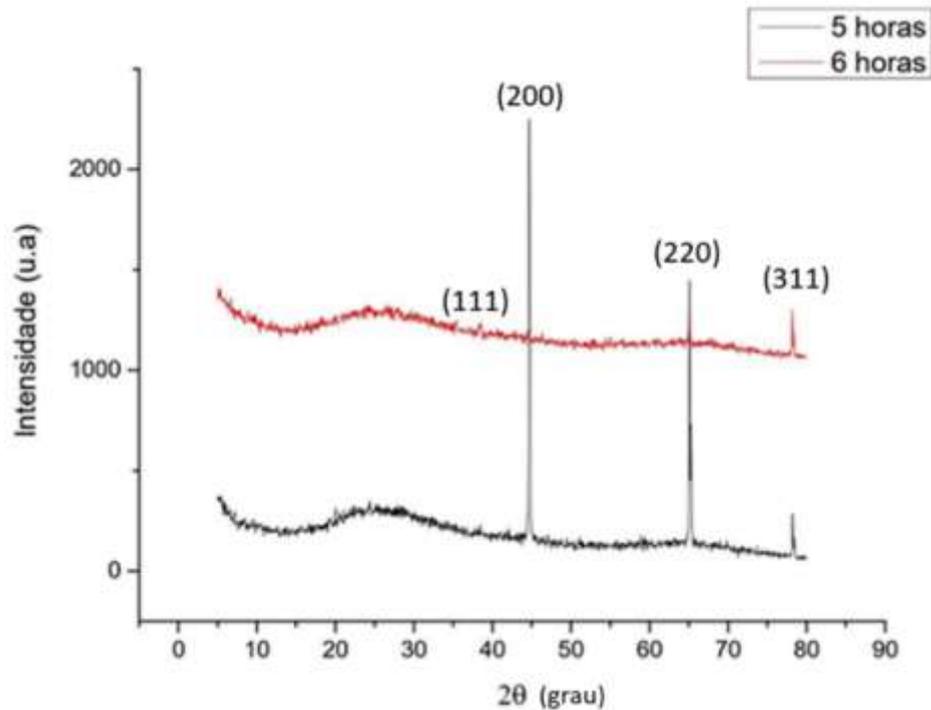
5.3.1.3 Análise estrutural da camada oxidada

Estudos realizados por Evangelisti et al. (26) sugerem que a camada barreira, por ser compacta, apresenta menos defeitos que a camada porosa, que resulta numa estrutura amorfa. Nos diagramas de difração de raios X para as amostras anodizadas por 5 e 6 h em solução aquosa de 0,35 M H₂SO₄ foram identificadas apenas reflexões relativas aos planos cristalográficos do alumínio, o que sugere que o óxido seja amorfo, o que está de acordo com os estudos realizados por Eskandari et al. (82)

Foi utilizada a ficha JCPDS 89-4031 para a identificação dos planos (111), (200), (220), (311) correspondentes aos ângulos 2θ em $38,1^\circ$; $44,5^\circ$; 65° , 78°

respectivamente, conforme a Figura 33. Não foram identificadas reflexões relativas à alumina.

Figura 33 - Diagrama de difração de raios X (condição de Bragg) das amostras da liga AA1050 anodizadas por 5 e 6 h em solução aquosa 0,35 M H_2SO_4 .



Fonte: autor

5.3.2 Solução aquosa com concentração de 0,40 M H_2SO_4

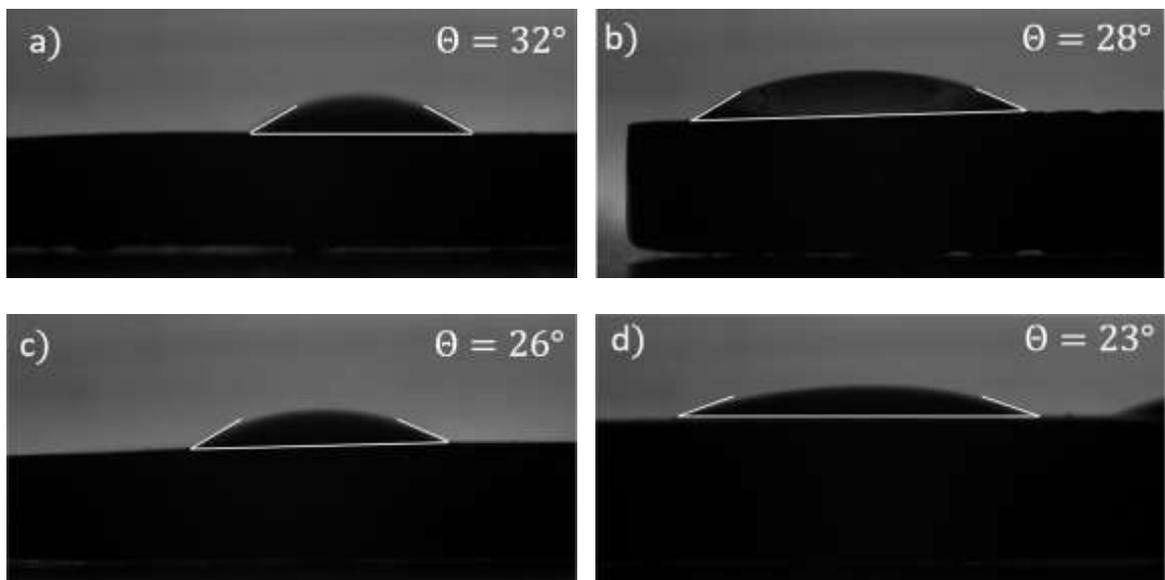
5.3.2.1 Análise da molhabilidade

Quando ocorre o aumento da concentração da solução, ocorre maior consumo de massa de alumina, acompanhado de maior geração de calor transmitido por convecção térmica, e que interfere na morfologia, ou seja, a o uso de uma solução menos concentrada possibilita maior estabilidade dimensional e geométrica do poro, interferindo no ângulo de contato. Tal fato está de acordo com os estudos realizados por Scampone et al. e Patermarakis et al. (62,63).

Em todas as condições a superfície apresentou caráter hidrofílico e, com o aumento do tempo de anodização ocorre a diminuição do ângulo de contato, ou seja, as superfícies apresentam maior molhabilidade.

Na Figura 34 estão apresentadas as imagens dos ângulos de contato das amostras anodizadas por 2, 4, 5 e 6 horas. Ao comparar-se as amostras obtidas em solução aquosa de concentração de 0,40 M H_2SO_4 com as amostras realizadas com 0,35 M H_2SO_4 , se observa que no mesmo tempo de processo há uma redução no ângulo de contato. Nessas amostras há o aumento do diâmetro dos nanoporos. Houve um maior consumo da massa de alumina devido às maiores dimensões, com conseqüente descaracterização da uniformidade no crescimento do filme (9,22,54,55,58).

Figura 34 - Imagens da análise de ângulo de contato de amostras anodizadas em solução aquosa 0,40 M H_2SO_4 por: (a) 2 h (b) 4 h (c) 5 h (d) 6 h



Fonte: autor

Na Figura 35 está apresentado o resultado de ângulo de contato referente à amostra anodizada por 8 h.

Figura 35- Imagem da análise de contato da amostra anodizada em solução aquosa 0,40 M H_2SO_4 por 8 h



Fonte: autor

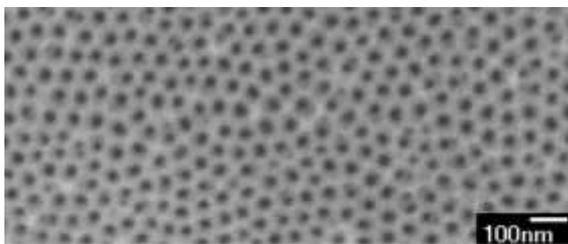
Observa-se que a superfície é mais hidrofílica, devido a um maior desprendimento da camada tipo barreira do substrato, o que afeta a camada porosa, resultando assim numa superfície irregular e com muitas concavidades (54,55).

5.3.2.2 Análise da morfologia

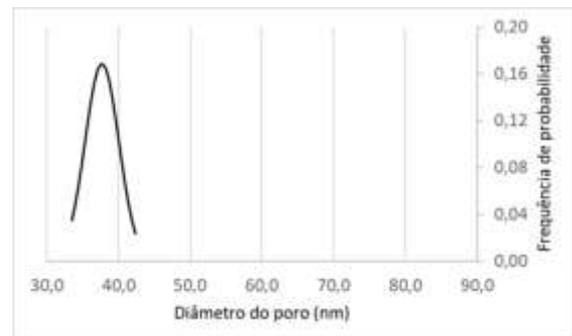
5.3.2.2.1 Superfície

Na Figura 36 está apresentada a micrografia da superfície da amostra após a 2ª etapa de anodização em solução aquosa 0,40 M H₂SO₄ com um tempo de 2 h, bem como a análise de distribuição dos diâmetros dos nanoporos, que apresentaram diâmetro médio $38 \pm 2 \text{ nm}$.

Figura 36 - Imagem por microscopia eletrônica de varredura da superfície da amostra anodizada em solução aquosa 0,40 M H₂SO₄, e análise dimensional de diâmetro dos nanoporos obtidos no processo de anodização de 2 h.

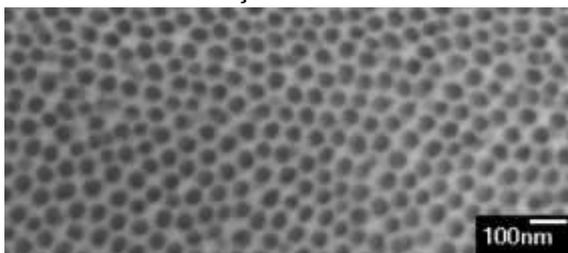


Fonte: autor.

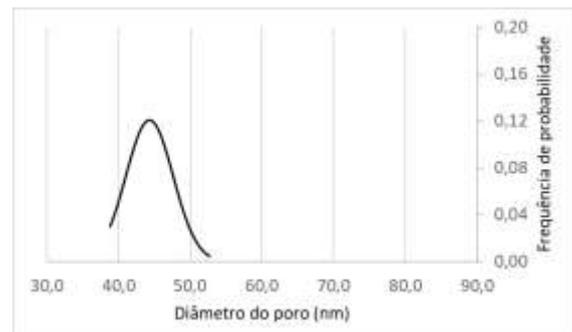


Com o aumento do tempo de anodização para 4 h, ocorre um aumento discreto no diâmetro médio dos AAN, que passa para $44 \pm 3 \text{ nm}$, como ilustrado na Figura 37.

Figura 37 – Imagem por microscopia eletrônica de varredura da superfície da amostra anodizada em solução aquosa a 0,40 M H₂SO₄, e análise dimensional de diâmetro dos nanoporos obtidos no processo de anodização de 4 h.



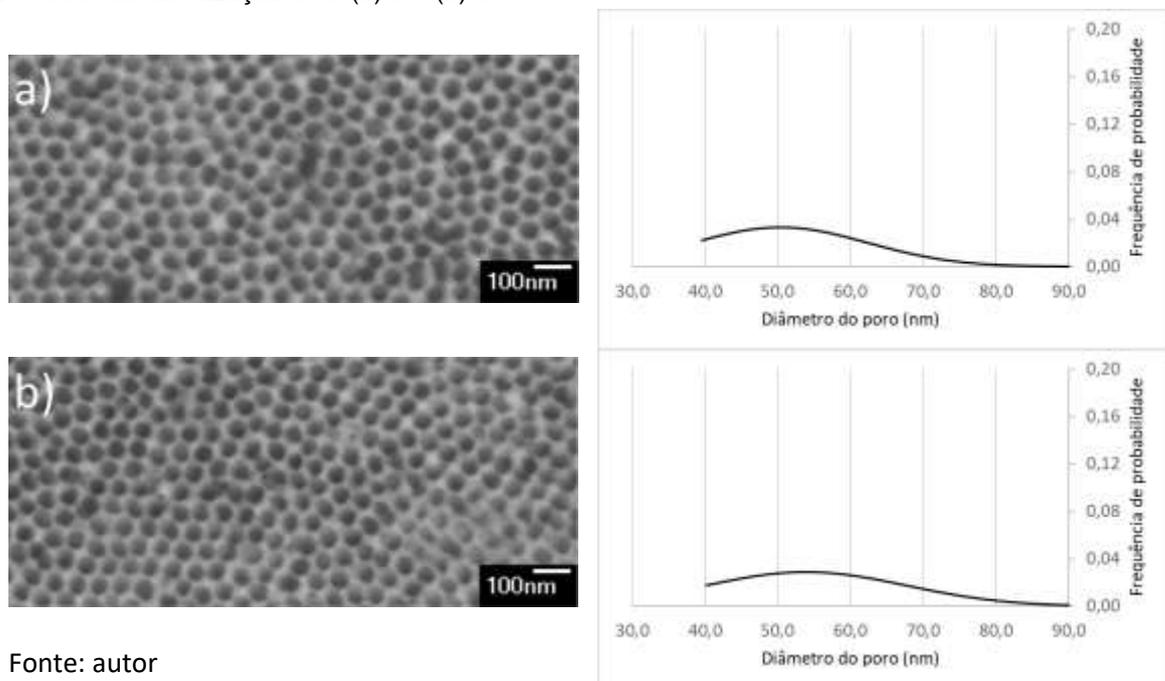
Fonte: autor



Perante a análise das distribuições dos diâmetros nos tempos de 2 e 4 horas, fica evidente que há um comportamento similar, pois, as curvas de distribuição se assemelham entre si e possuem uma frequência que se condensa principalmente numa medida central e torna-se gradualmente mais baixa nas direções dos extremos.

Na Figura 38a, com 5 h na 2ª. etapa de anodização, o diâmetro médio dos nanoporos passou para $50 \pm 12 \text{ nm}$. Contudo, na Figura 38b, há um discreto aumento no diâmetro médio dos nanoporos para $54 \pm 13 \text{ nm}$.

Figura 38 - Imagem por microscopia eletrônica de varredura da superfície da amostra anodizada em solução aquosa a 0,40 M H_2SO_4 , e análise dimensional de diâmetro dos nanoporos obtidos no processo de anodização com (a) 5 h (b) 6 h



Fonte: autor

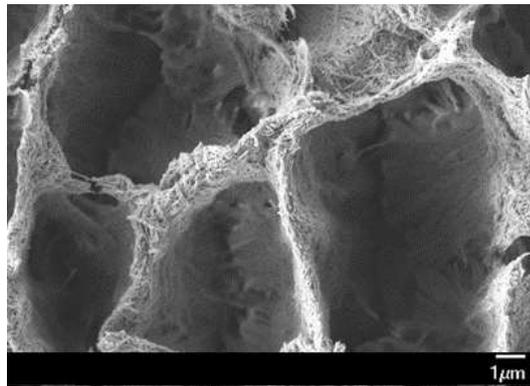
Em ambos os ensaios de 5 e 6 horas ficou evidente que a distribuição dos diâmetros foi muito irregular, como ilustrado anteriormente nas Figuras 38a e 38b. O comportamento achatado na curva de distribuição demonstra que há uma grande amplitude nos diâmetros obtidos.

Perante o comportamento do eletrólito se evidencia que na relação tempo-concentração houve uma colaboração dessas duas variáveis resultando numa estabilidade dimensional nos tempos de 2 e 4 horas (46,47). Nos tempos de 5 e 6 horas a concentração do eletrólito influenciou a viscosidade dinâmica e a condutividade elétrica, devido à geração mais intensa de calor durante o processo,

afetando assim a morfologia da AAN, conforme sugerido nos estudos de Scampone et al. (61) e Parkhutik et al.(54,55).

Na Figura 39 observa-se AAN em arranjo não-organizado. Após 8 h do processo de anodização, iniciou-se o desprendimento da camada porosa da camada barreira, provavelmente resultante da limitação imposta pela quantidade de massa de alumina formada na 1^a. etapa de anodização (4,25,49,50,54).

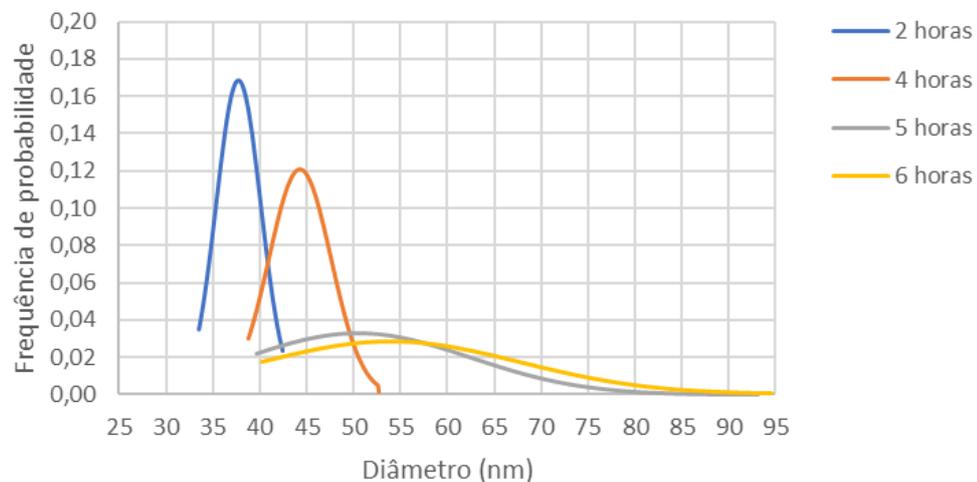
Figura 39 - Imagem por microscopia eletrônica de varredura da superfície da amostra anodizada em solução aquosa a 0,40 M H₂SO₄ em 8 h



Fonte: autor

Ao se comparar a análise dimensional entre os tempos de anodização, constatou-se que os processos realizados com tempos de 2 e 4 horas apresentaram maior estabilidade que os demais, porém os nanoporos têm dimensões menores, em consonância com estudos realizados para o tipo de anodização moderada (22) e apresentado na Figura 40.

Figura 40 - Análise dimensional de diâmetro dos nanoporos obtidos em solução aquosa de 0,40 M H₂SO₄

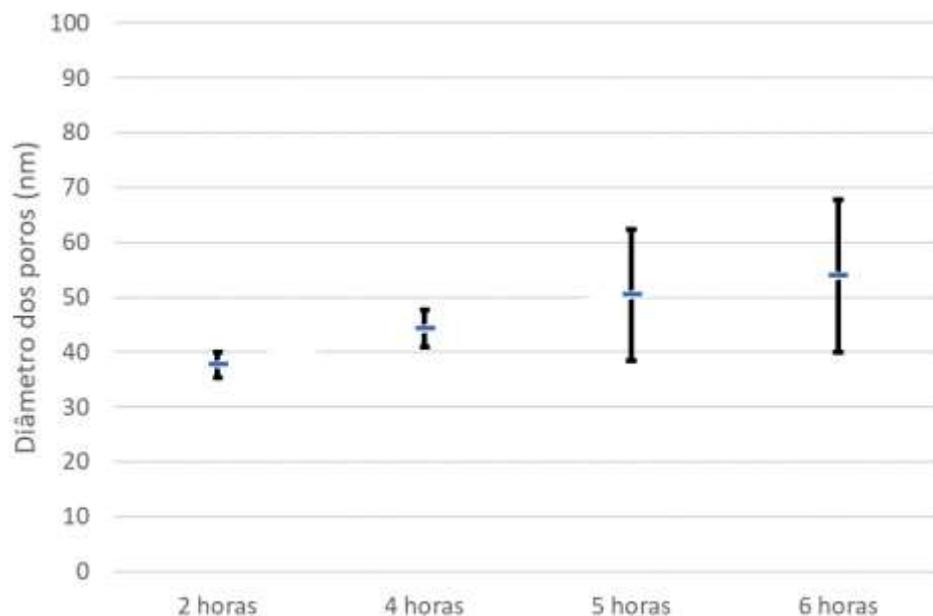


Fonte: autor

Apresentada a distribuição das dimensões dos nanoporos foi evidenciado um comportamento que foi observado anteriormente no processo realizado com 0,35 M H₂SO₄ e o resultado apresentou-se de forma similar com 0,40 M H₂SO₄.

Na Figura 41, são apresentados os diâmetros médios dos nanoporos com o desvio padrão conforme o tempo de ensaio. No processo de anodização realizado por 2 h foi obtido o diâmetro de $37,7 \pm 2,37 \text{ nm}$ e no processo realizado por 4 h foi obtido o diâmetro de $44,3 \pm 3,3 \text{ nm}$, observa-se que em ambos os tempos houve uma boa estabilidade dimensional. Os diâmetros médios obtidos no processo realizado com 5 h foi de $50,4 \pm 12,2 \text{ nm}$ e com 6 h foi de $53,9 \pm 13,85 \text{ nm}$. Observa-se que o desvio padrão dos diâmetros obtidos nos tempos de 5 e 6 horas foram similares e de valores mais elevados que nos outros tempos realizados com a mesma solução aquosa, ou seja, nestes tempos há variabilidade quanto aos diâmetros dos nanoporos obtidos conforme observado anteriormente na Figura 40.

Figura 41 - Análise dimensional da média e do desvio padrão dos diâmetros nanoporos obtidos em solução aquosa de 0,40 M H₂SO₄ com os tempos de 2, 4, 5 e 6 horas

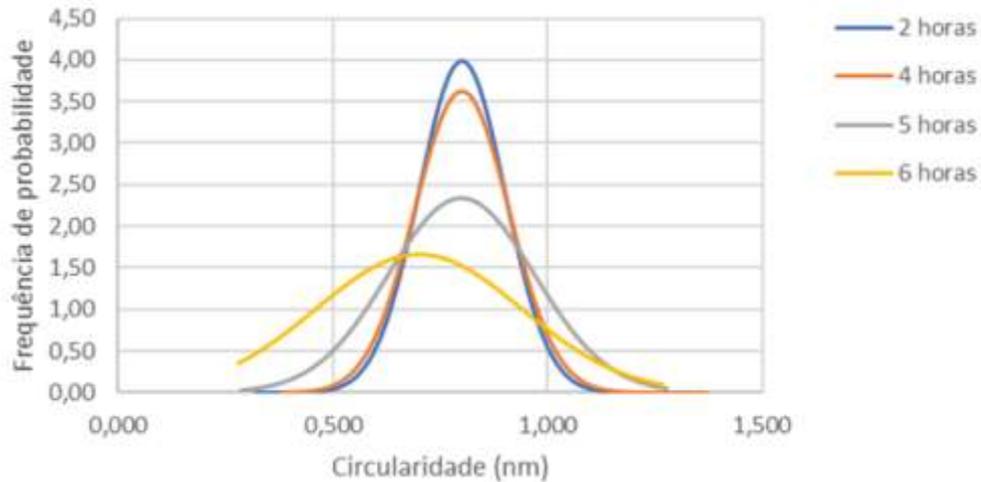


Fonte: autor

Foi evidenciado que nos ensaios realizados com 5 e 6 horas, houve um maior desvio padrão que resulta numa morfologia irregular, ou seja, provavelmente ocorre o término do equilíbrio dinâmico das camadas do tipo barreira e do tipo porosa, sugerindo início do colapso da estrutura de nanoporos confirmando o achatamento da curva, conforme as Figuras 40 e 41 anteriormente apresentadas.

Quanto à circularidade, apresentada na Figura 42, é possível identificar o mesmo comportamento entre as dimensões dos poros e as suas respectivas circularidades.

Figura 42 – Análise dimensional de circularidade dos nanoporos obtidos em solução aquosa de 0,40 M H_2SO_4

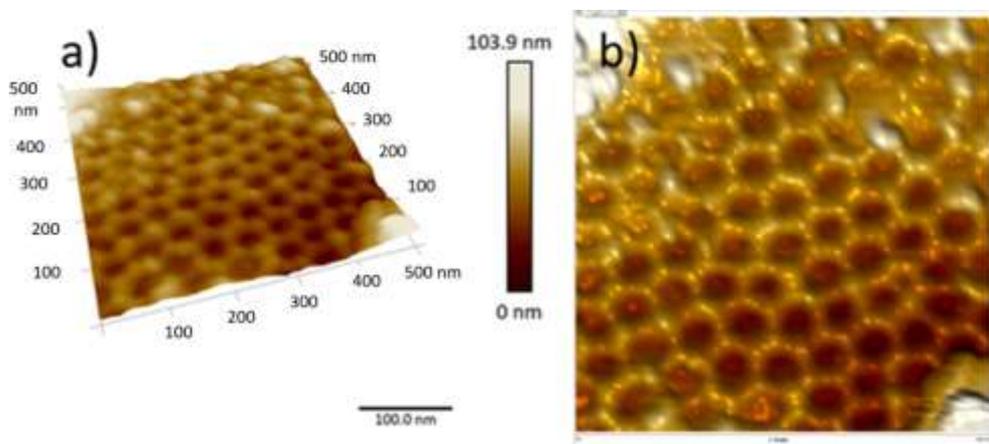


Fonte: autor

Quanto ao processo de anodização realizado por 6 h, foi observado um processo com pouca estabilidade, tanto pela análise por diagrama de caixa, quanto por distribuição de frequência.

Na Figura 43 está apresentada a imagem obtida por microscopia de força atômica da superfície após 2ª anodização por 2 h em solução aquosa 0,40 M H_2SO_4 . Observa-se um arranjo de células hexagonais auto-organizadas com poros cilíndricos de tamanhos variáveis de 40-90 nm. Resultados semelhantes também foram encontrados por Yan et al.(5) e Evangelisti et al.(26).

Figura 43 - Imagem por AFM da superfície da amostra anodizada por 2 h em solução aquosa 0,40 M H_2SO_4 (a) 3D; (b) topografia

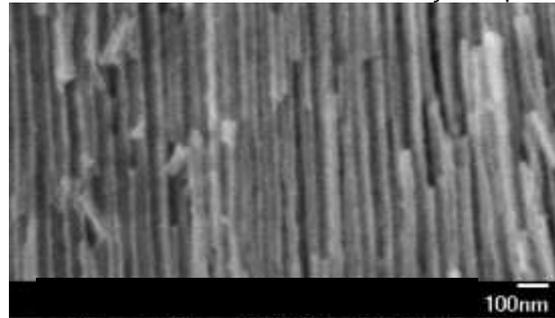


Fonte: autor.

5.3.2.2 Seção transversal

Na Figura 44 está apresentada a imagem obtida por microscopia eletrônica de varredura da seção transversal da amostra após 2ª. anodização por 6 h em solução aquosa 0,40 M H₂SO₄.

Figura 44 – Seção transversal da amostra anodizada em solução aquosa a 0,40 M H₂SO₄ por 6 h.

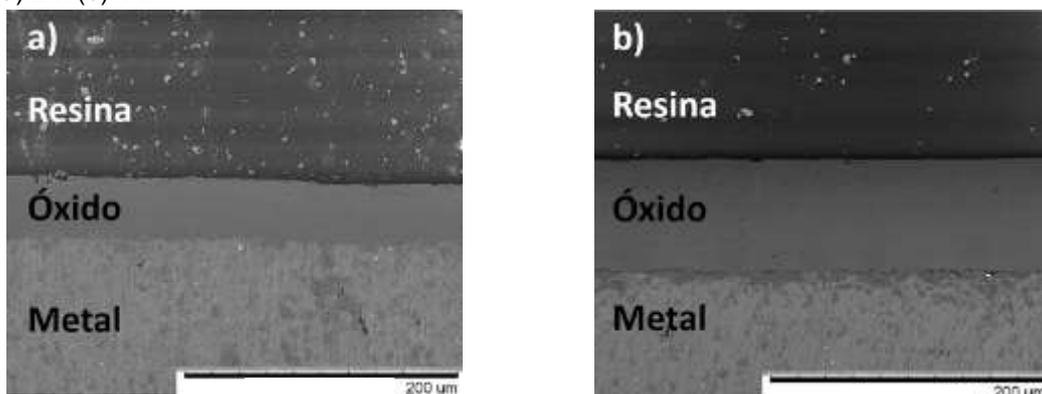


Fonte: autor.

Observam-se os nanotubos paralelos entre si. De acordo com os estudos de Zaraska et al. (23) e Jani et al. (14), a agitação do eletrólito influencia a perpendicularidade dos nanotubos e pode ocorrer a formação de nanotubos oblíquos.

Ao analisar a seção transversal foi possível identificar que o processo de anodização com duração de 2 h proporcionou uma camada de óxido de espessura uniforme de $45 \pm 1,5 \mu\text{m}$, conforme evidenciado na Figura 45a. A camada de óxido obtida após 4 h manteve-se uniforme, conforme a Figura 45b e houve um aumento relevante da espessura para $81 \pm 1,0 \mu\text{m}$. Tais resultados vão ao encontro dos encontrados por Lee et al.(22) e Ates et al. (25).

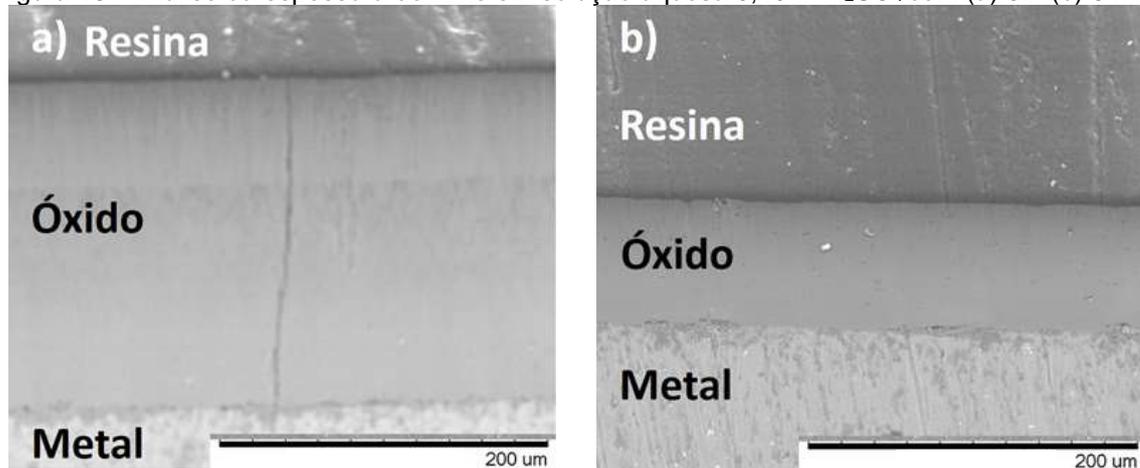
Figura 45 – Seção transversal da amostra anodizada em solução aquosa 0,40 M H₂SO₄ com (a) 2 h (b) 4 h



Fonte: autor

Ao se analisar a espessura da camada de óxido obtida com processo de anodização de 5 h, foi constatado que houve um aumento que resultou numa espessura uniforme de $200 \pm 1,4 \mu\text{m}$, conforme ilustrado na Figura 46a.

Figura 46 - Análise da espessura do filme em solução aquosa 0,40 M H_2SO_4 com (a) 5 h (b) 6 h



Fonte: autor.

Na amostra anodizada por 6 h, a espessura obtida na camada de óxido foi de $77 \pm 1,9 \mu\text{m}$ e manteve-se uniforme, porém houve uma redução ao se comparar com o processo de 5 h, conforme evidenciado na Figura 46b. Tal comportamento deve-se ao fato que não necessariamente o aumento do tempo durante o processo de anodização influencia linearmente na espessura do filme (10,25).

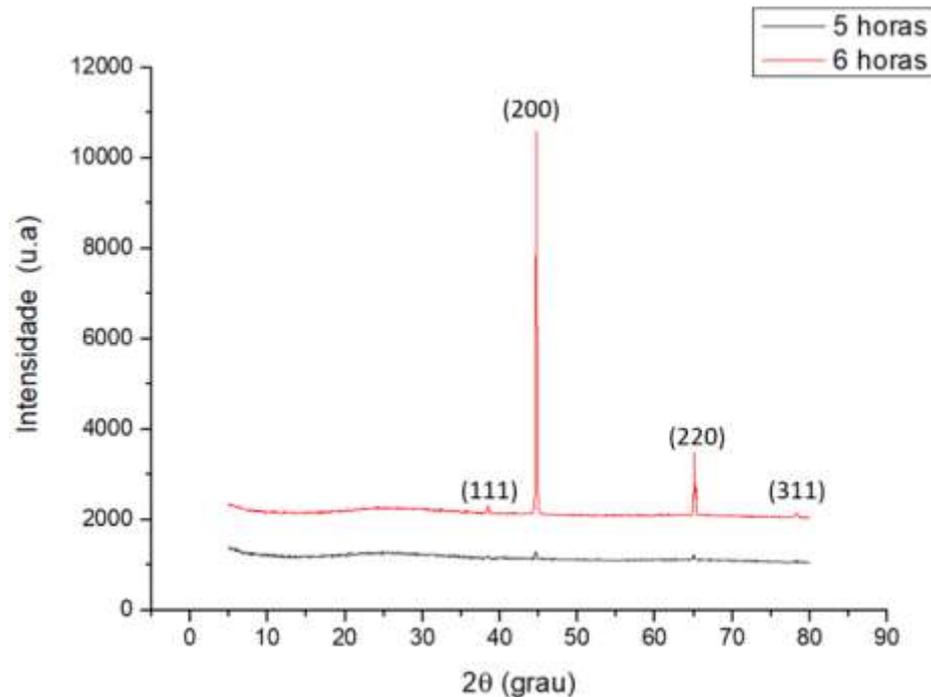
De acordo com os estudos realizados por Ates et al. (20), foram obtidos valores de espessura na ordem de $30 \mu\text{m}$, porém, os eletrólitos utilizados neste estudo são diferentes do ácido sulfúrico aqui utilizado, o que demonstra que o tipo de eletrólito pode influenciar a morfologia do filme de alumina (63,81). Vale ressaltar que no tempo de 6 h iniciou-se o colapso da camada tipo porosa que influencia a espessura, conforme os estudos de Parkhutik et al. (54,55).

5.3.2.3 Análise estrutural da camada oxidada

Nos diagramas de difração de raios X para as amostras anodizadas por 5 e 6 h em solução aquosa de 0,40 M H_2SO_4 , foi possível identificar apenas as

reflexões relativas aos planos cristalográficos do alumínio conforme apresentados na Figura 47.

Figura 47 - Diagrama de difração de raios X (condição de Bragg) das amostras da liga AA1050 anodizadas por 5 e 6 h em solução aquosa 0,40 M H_2SO_4 .



Fonte: autor

Foi utilizada a ficha JCPDS 89-4031 para a identificação dos planos (111), (200), (220), (311) correspondentes aos ângulos 2θ em $38,1^\circ$; $44,5^\circ$; 65° , 78° respectivamente. Tal resultado está de acordo com os obtidos por Eskandari et al.(82). Não foram identificadas reflexões relativas à alumina fazendo o uso de uma solução aquosa de 0,40 M H_2SO_4 corroborando a análise realizada com solução aquosa de 0,35 M H_2SO_4 que sugere uma estrutura amorfa (3,9,10,77).

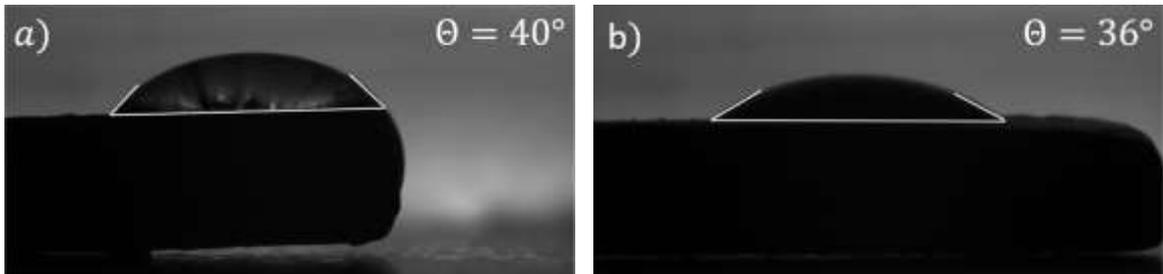
5.3.3 – Solução aquosa com concentração de 0,45 M H_2SO_4

5.3.3.1 Análise da molhabilidade

Ao se analisar a molhabilidade das amostras anodizadas em solução de concentração de 0,45 M em comparação com as de 0,35 M e 0,40 M H_2SO_4 , se observa que houve redução do ângulo de contato, semelhante aos resultados que

Scampone (61) encontrou em seus estudos. As Figuras 48a e 48b ilustram o ângulo de contato das amostras anodizadas nos tempos de 2 e 4 horas.

Figura 48 - Imagens de ângulo de contato das amostras anodizadas em solução aquosa 0,45 M H_2SO_4 por (a) 2 h (b) 4 h

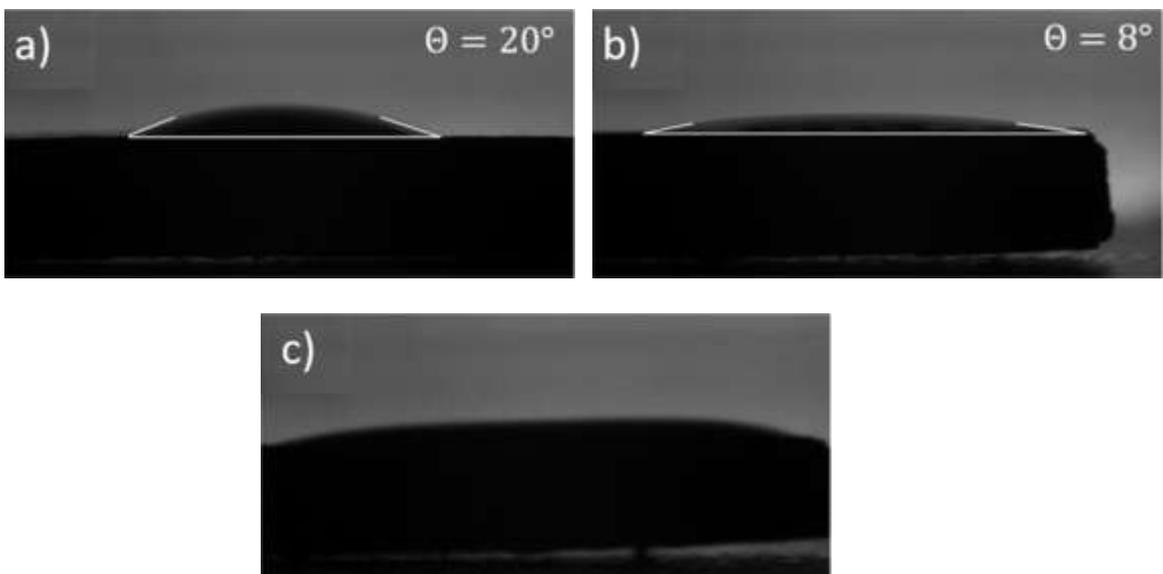


Fonte: autor.

Perante o fato de o eletrólito ser mais concentrado em H_2SO_4 ocorre um aquecimento que, por consequência, possibilita um maior volume de bolhas. Esse fenômeno resulta em uma superfície com densidade superficial maior de nanoporos, porém com amplitude maior entre as dimensões dos AAN, ou seja, com a uniformidade comprometida, o ângulo de contato é reduzido (57,69).

Com tempos maiores de processo é evidenciado que há uma redução elevada do ângulo de contato, tal fenômeno não é observado com tempos de 2 e 4 h, pelo fato que a redução é mais amena. Observa-se que com os tempos de 5 h, 6 h e 8 h, conforme evidenciado nas Figuras 49a-c, a redução foi mais intensa.

Figura 49 - Imagens da análise de contato das amostras anodizada em solução aquosa 0,45 M H_2SO_4 por (a) 5 h (b) 6 h (c) 8 h



Fonte: autor.

Devido ao aumento da relação tempo-concentração, houve a degradação precoce da camada porosa, ocasionada pelo rompimento da camada barreira ao término do processo. Essa degradação foi mais intensa ao se comparar com as demais concentrações. Tal resultado está de acordo com estudos realizados por Barzegar et al.(72).

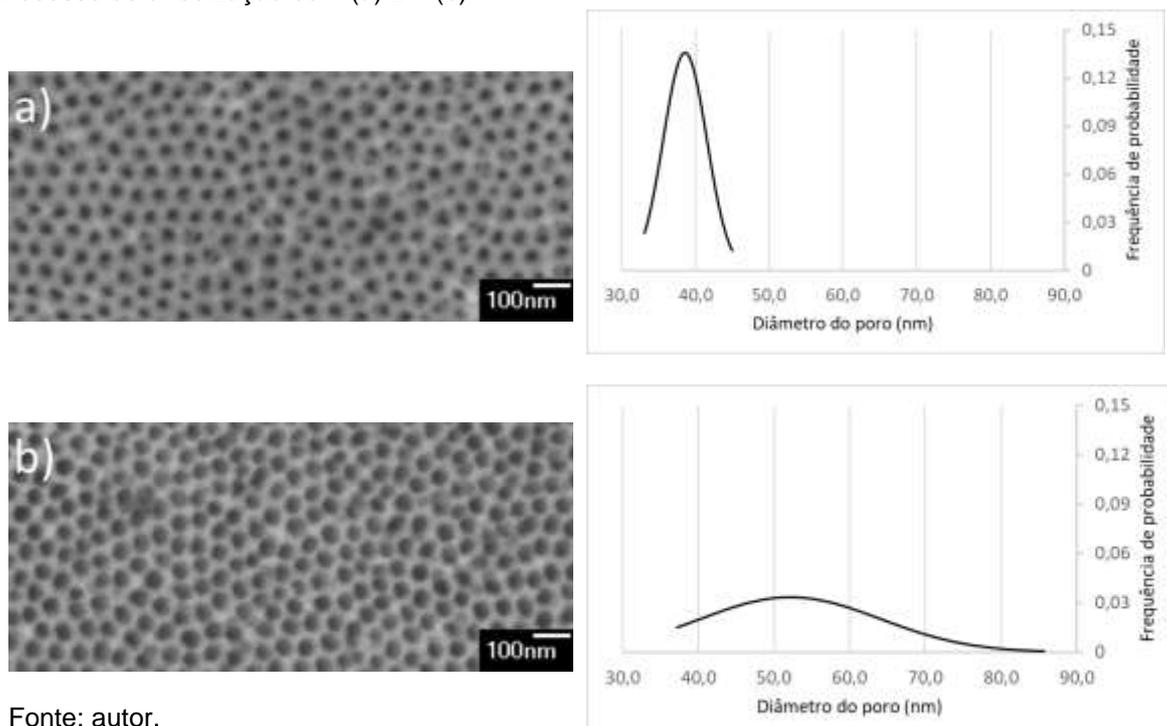
5.3.3.2 Análise da morfologia

5.3.3.2.1 Superfície

Foram realizadas as micrografias da superfície da amostra anodizada em solução aquosa 0,45 M H₂SO₄ nos tempos de 2 e 4 horas após a 2ª etapa de anodização, bem como a análise de distribuição dos diâmetros dos nanoporos.

Na Figura 50a, para o tempo de 2h de anodização, a amostra apresenta nanoporos com diâmetro médio de $39 \pm 3 \text{ nm}$. Com o aumento do tempo de anodização para 4 h, ocorre um aumento no diâmetro médio dos nanoporos, que passa para $53 \pm 12 \text{ nm}$, como mostra a Figura 50b.

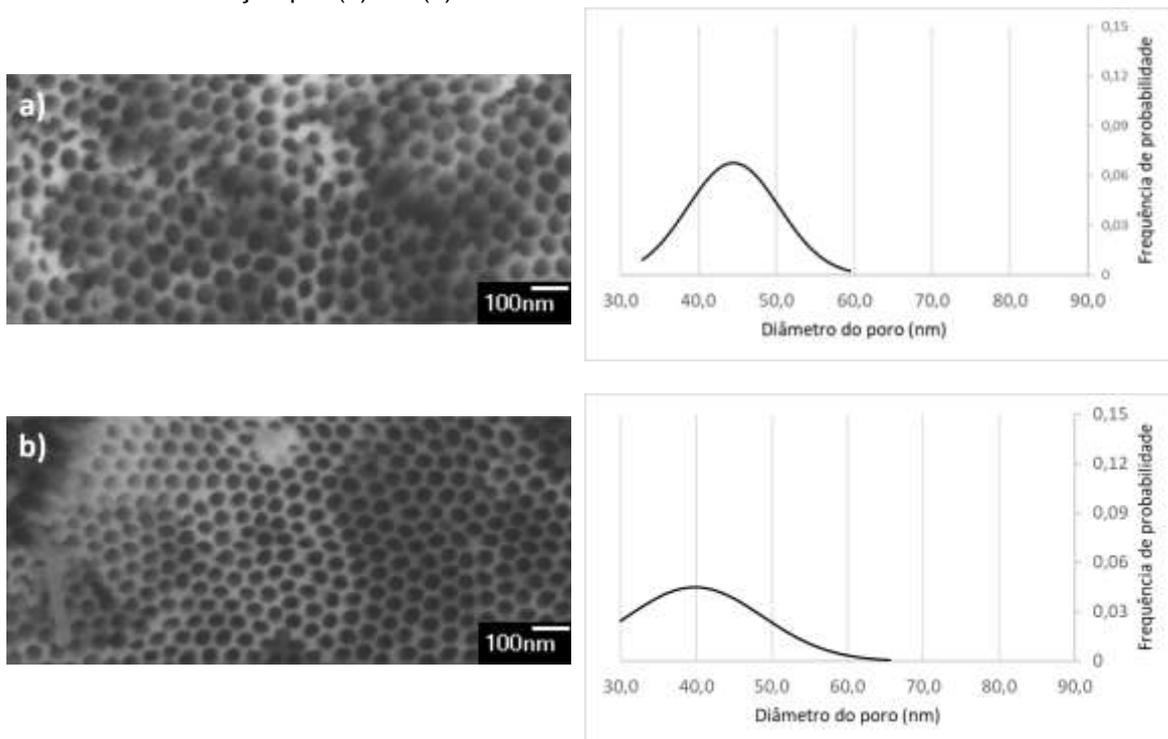
Figura 50 - Imagem por microscopia eletrônica de varredura da superfície da amostra anodizada em solução aquosa a 0,45 M H₂SO₄, e análise dimensional de diâmetro dos nanoporos obtidos no processo de anodização com (a) 2 h (b) 4 h



Fonte: autor.

Na Figura 51a, após 5 h de anodização, o diâmetro médio dos nanoporos passou para 45 ± 6 nm. Contudo, a amostra anodizada por 6 h, Figura 51b, apresenta uma discreta redução no diâmetro médio dos nanoporos, para 40 ± 9 nm.

Figura 51 - Imagem por microscopia eletrônica de varredura da superfície da amostra anodizada em solução aquosa a 0,45 M H_2SO_4 , e análise dimensional de diâmetro dos nanoporos obtidos no processo de anodização por (a) 5 h (b) 6 h



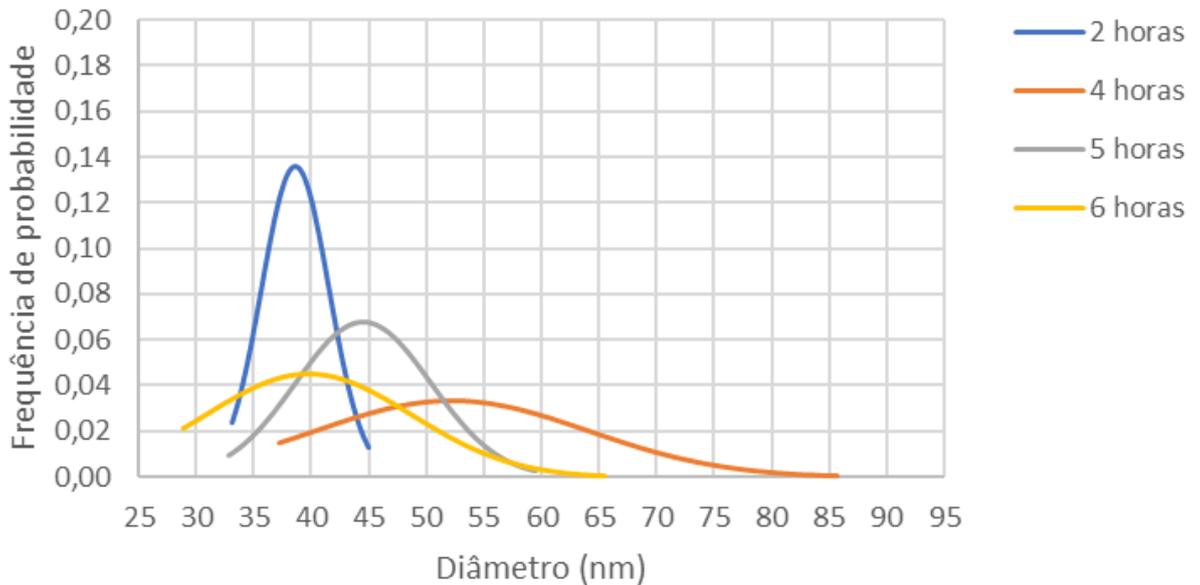
Fonte: autor

Quanto à distribuição de tamanho do diâmetro dos poros nos tempos de 2 e 5 horas foi observado que, em ambos os ensaios, a distribuição de tamanho foi relativamente uniforme, entretanto, com o tempo de 2 h se mostrou mais estável que nos demais tempos de processo.

Com o tempo de 4 h houve um achatamento da curva de distribuição de frequência, pois a relação de tempo-concentração não apresenta um comportamento linear, o que pode ser evidenciado da mesma forma para o tempo de 6 h. Embora haja um aumento dimensional de 39 para 53 nm de 2 para 4 h, fica evidente que houve uma menor estabilidade por causa do desvio padrão encontrado em ambos os ensaios. Por meio das análises das imagens foi possível identificar que, apesar do aumento do diâmetro entre 2 para 4 h, com os demais

tempos houve redução dimensional dos nanoporos conforme apresentada na Figura 52.

Figura 52 - Análise dimensional de diâmetro dos nanoporos obtidos em solução aquosa de 0,45 M H₂SO₄



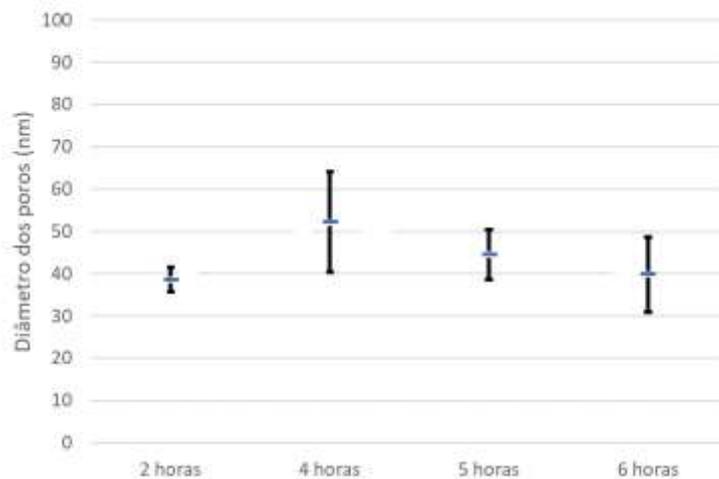
Fonte: autor

Ao realizar a análise dimensional dos poros, evidencia-se que os processos realizados com tempo de 2 e 6 horas apresentaram diâmetros similares, contudo, a curva de distribuição dimensional com o tempo de 6 h foi achatada devido à grande variabilidade de diâmetros encontrados. Quanto ao ensaio realizado com 5 h, houve um aumento dimensional, porém, com menor estabilidade que no tempo de 2 h. No ensaio realizado com 4 h se observa um aumento do diâmetro que sugere que o comportamento dos diâmetros segue uma função quadrática em que o pico do diâmetro dos nanoporos foi no ensaio de 4 h, conforme sugerem os estudos de Giffard et al.(59).

No processo de anodização realizado por 2 h foi obtido o diâmetro de $38,6 \pm 2,94 \text{ nm}$, observa-se que boa estabilidade dimensional do nanoporo. Os diâmetros médios obtidos no processo realizado com 4 h foi de $52,2 \pm 11,87 \text{ nm}$, com 5 h foi de $44,5 \pm 5,89 \text{ nm}$ e com 6 h foi de $39,8 \pm 8,92 \text{ nm}$. Observa-se que o desvio padrão dos diâmetros obtidos nos tempos de 4, 5 e 6 horas foram similares e de valores mais elevados que o processo realizado com 2 h com a mesma solução aquosa, ou seja, nestes tempos há variabilidade quanto aos diâmetros dos

nanoporos obtidos conforme observado anteriormente na Figura 52. A análise da Figura 53 reforça o comportamento identificado nas concentrações de 0,35 M e 0,40 M H_2SO_4 onde o aumento da concentração resulta em degradação precoce da camada porosa (81), pois apresenta uma amplitude maior e se destaca o ensaio realizado por 4 h.

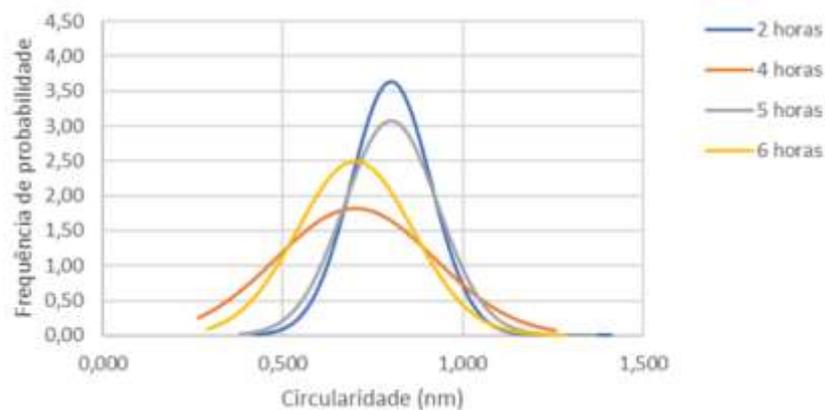
Figura 53 - Análise dimensional da média e do desvio padrão dos diâmetros nanoporos obtidos em solução aquosa de 0,45 M H_2SO_4 com os tempos de 2, 4, 5 e 6 horas



Fonte: autor

Quanto aos valores de circularidade, em todos os ensaios com 0,45 M H_2SO_4 é possível identificar que há um comportamento muito próximo aos resultados apresentados nos estudos realizados por Zaraska et al.(23). Este comportamento é evidenciado pelas curvas de distribuição referentes a circularidades obtidas conforme a análise dimensional apresentada na Figura 54.

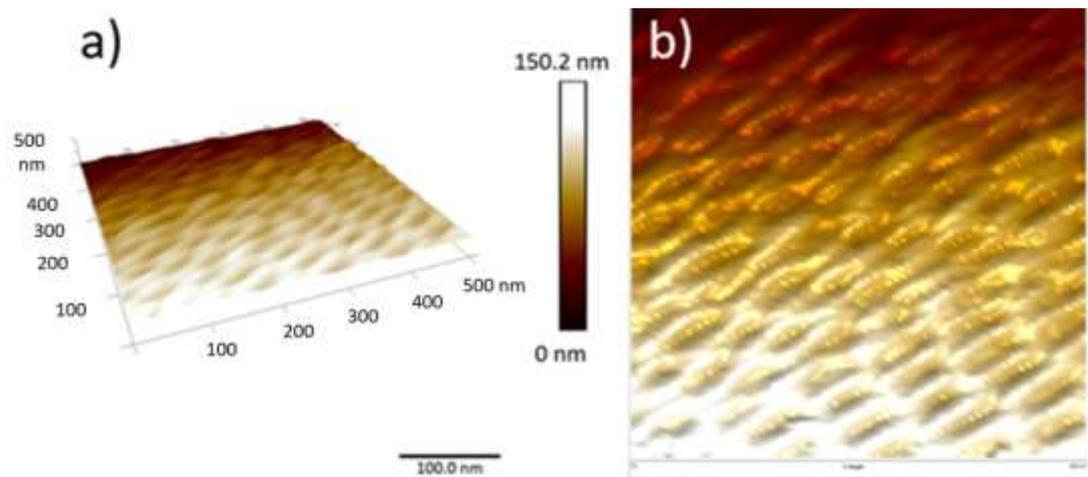
Figura 54 - Análise dimensional de circularidade dos nanoporos obtidos em solução aquosa de 0,45 M H_2SO_4



Fonte: autor

Na Figura 55 estão apresentadas as imagens da superfície da amostra anodizada obtidas por microscopia de força atômica após 2 h na 2ª. etapa de anodização, em solução aquosa de concentração de 0,45 M H_2SO_4 . Constata-se que os diâmetros são maiores e, devido à limitação de massa de alumina, os nanoporos são mais rasos ao serem comparados com outras concentrações.

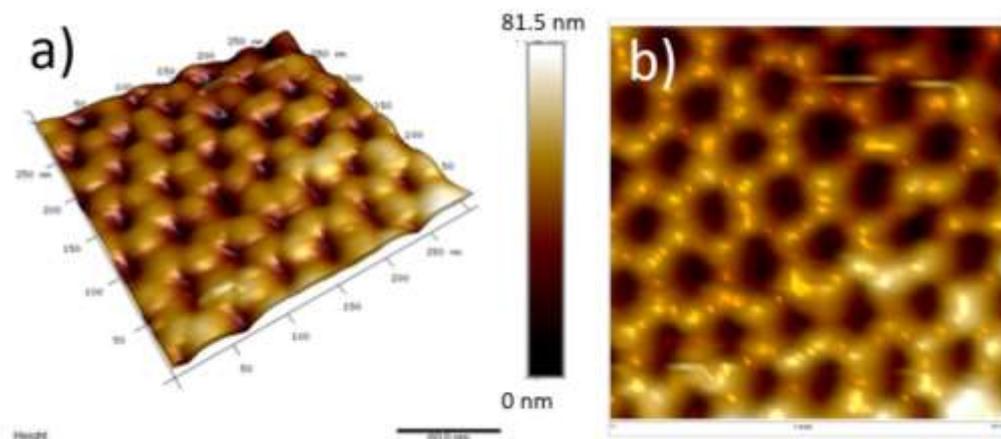
Figura 55 – Imagem por AFM da superfície da amostra anodizada por 2h em solução aquosa 0,45 M H_2SO_4 (a) 3D; (b) topografia



Fonte: autor

Na Figura 56 estão apresentadas as imagens da superfície da amostra anodizada obtidas por microscopia de força atômica com 4 h na 2ª. etapa de anodização, em solução aquosa de concentração de 0,45 M H_2SO_4

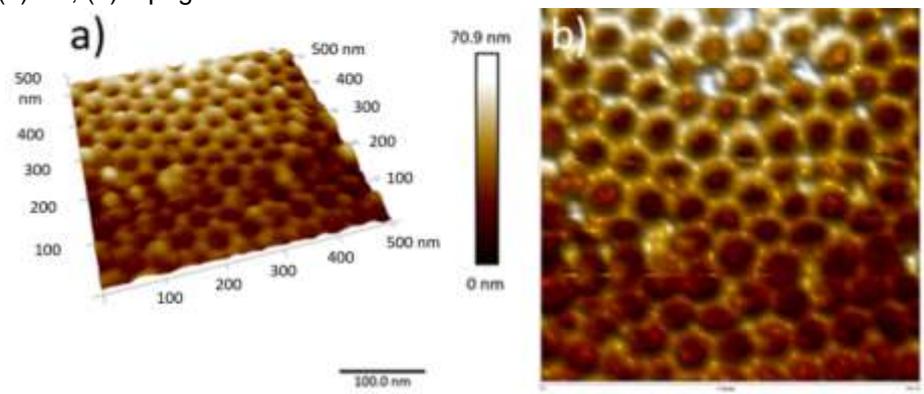
Figura 56 - Imagem por AFM da superfície da amostra anodizada por 4h em solução aquosa 0,45 M H_2SO_4 (a) 3D; (b) topografia



Fonte: autor

Nas amostras anodizadas por tempos de 4 e 5 h, ilustradas nas Figuras 56 e 57, respectivamente, há uma maior uniformidade geométrica dos nanoporos ao se comparar com os demais tempos que, em conjunto com a análise dimensional, permite observar que para estes períodos de anodização são identificados maiores diâmetros e arranjo hexagonal, semelhante ao proposto por Lee et al. (3,23).

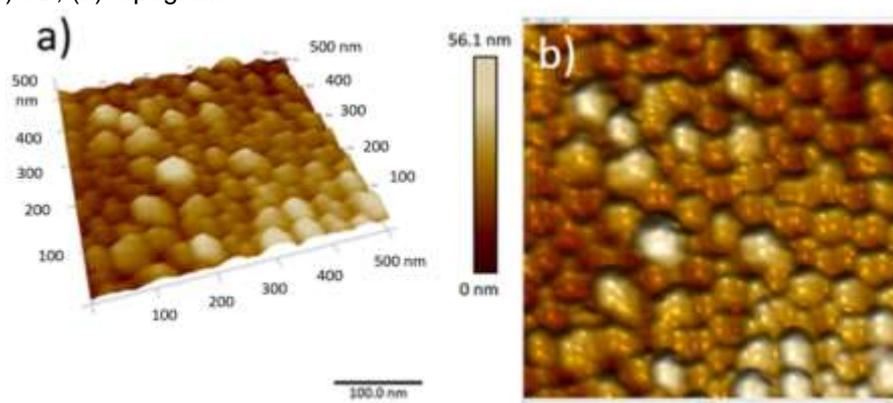
Figura 57 - Imagem por AFM da superfície da amostra anodizada por 5h em solução aquosa 0,45 M H₂SO₄ (a) 3D; (b) topografia



Fonte: autor

Para a anodização por 6 h, mostrada na Figura 58, observa-se que as paredes dos nanoporos estão menos espessas, ou seja, há o aumento do diâmetro com consumo de massa de alumina, também relatado nos estudos de Barzegar et al. (72). Observam-se células hexagonais com poros arredondados e distribuição homogênea de tamanho do nanoporos, o que também fica evidenciado nos tempos de 4 e 5 h, o que está de acordo com a literatura disponível (4,24),

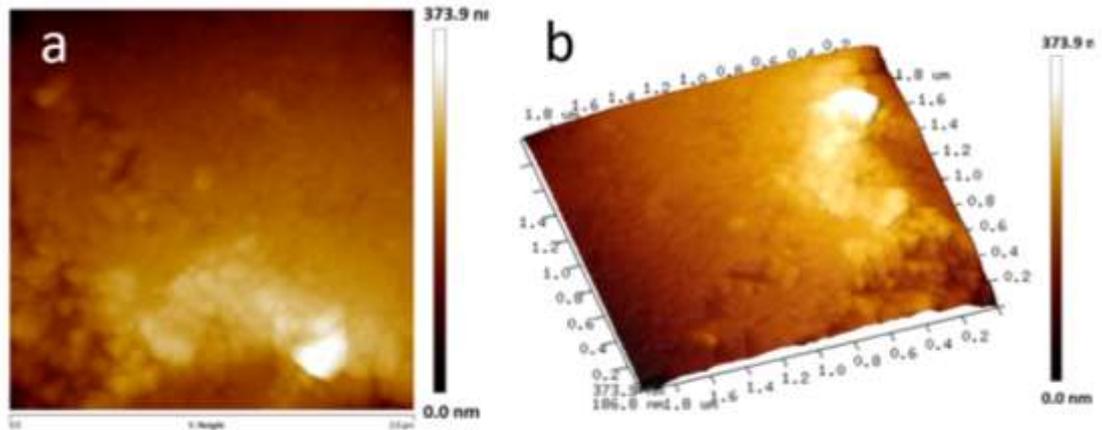
Figura 58 - Imagem por AFM da superfície da amostra anodizada por 6h em solução aquosa 0,45 M H₂SO₄ (a) 3D; (b) topografia



Fonte: autor.

Na Figura 59 estão apresentadas as imagens da superfície da amostra anodizada por 8 h na 2ª. etapa de anodização, em solução aquosa de concentração de 0,45 M H₂SO₄.

Figura 59 - Imagens de AFM da amostra anodizada por 8 h em solução aquosa a 0,45 M H₂SO₄ (a) topografia; (b) 3D



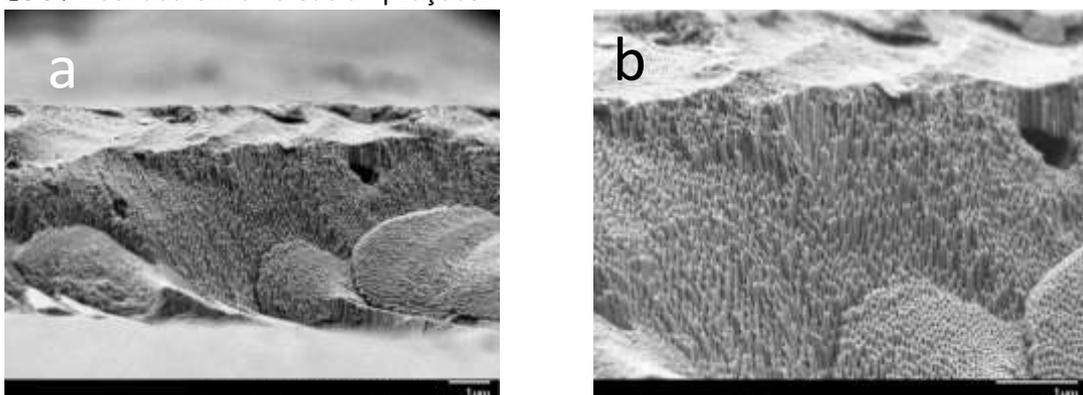
Fonte: autor.

Observa-se a superfície sem definição de contornos relativos a poros ou a células hexagonais, como os que foram observados anteriormente nas Figuras 57a e 57b, o que indica que ocorreu desprendimento da camada barreira, devido à restrição na quantidade de alumina gerada na 1ª. etapa de anodização.

5.3.3.2 Seção transversal

Na Figura 60 estão apresentadas imagens obtidas por microscopia eletrônica de varredura da seção transversal da amostra após 2ª. anodização por 2 h em solução aquosa 0,45 M H₂SO₄.

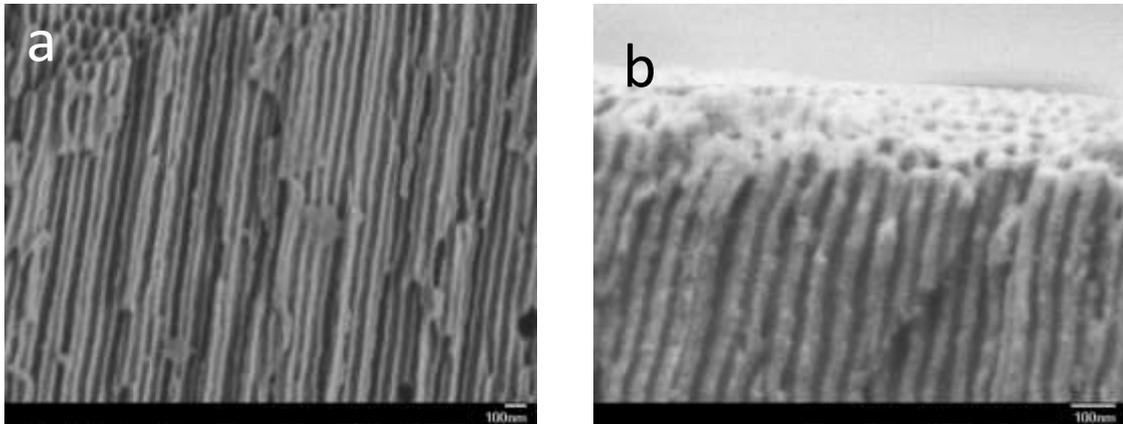
Figura 60 – Superfície de fratura da amostra após 2 h de anodização em solução aquosa 0,45 M H₂SO₄ Mostrada em diversas ampliações.



Fonte: autor.

Observam-se os nanotubos paralelos entre si de acordo com os estudos de Ma et al. (58) e Lazarouk et al.(68) e evidenciado na Figura 61.

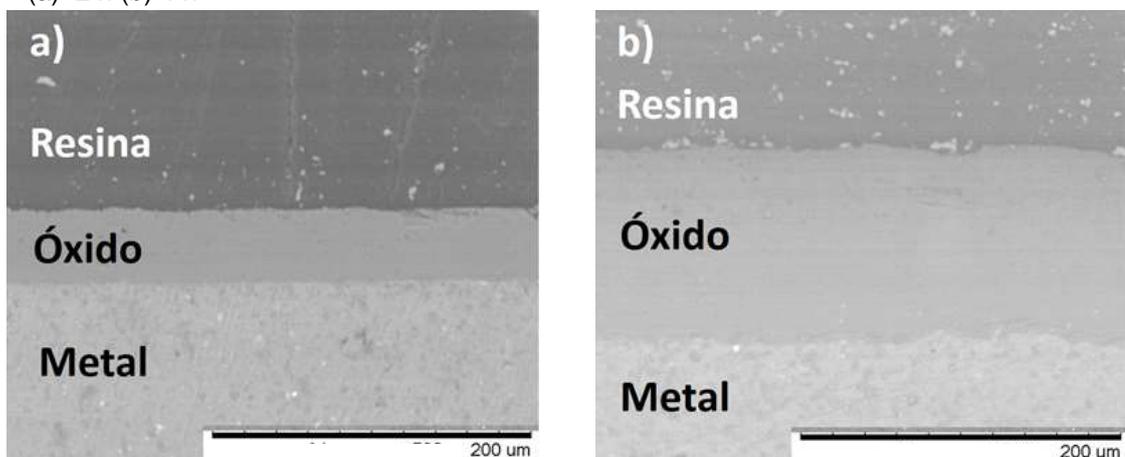
Figura 61 - Seção transversal da amostra após 2 h de anodização em solução aquosa 0,45 M H₂SO₄ Mostrada em diversas ampliações.



Fonte: autor.

Ao analisar a seção transversal foi possível identificar que o processo de anodização com duração de 2 h proporcionou uma camada de óxido de espessura uniforme de $46 \pm 1,0 \mu m$, conforme evidenciado na Figura 62a. A camada de óxido obtida no processo com duração de 4 h manteve-se uniforme, como pode ser visto na Figura 62b e houve um aumento de espessura relevante para $121 \pm 1,8 \mu m$, o que vai ao encontro dos estudos de Lee et al.(22) e Ates et al. (25)

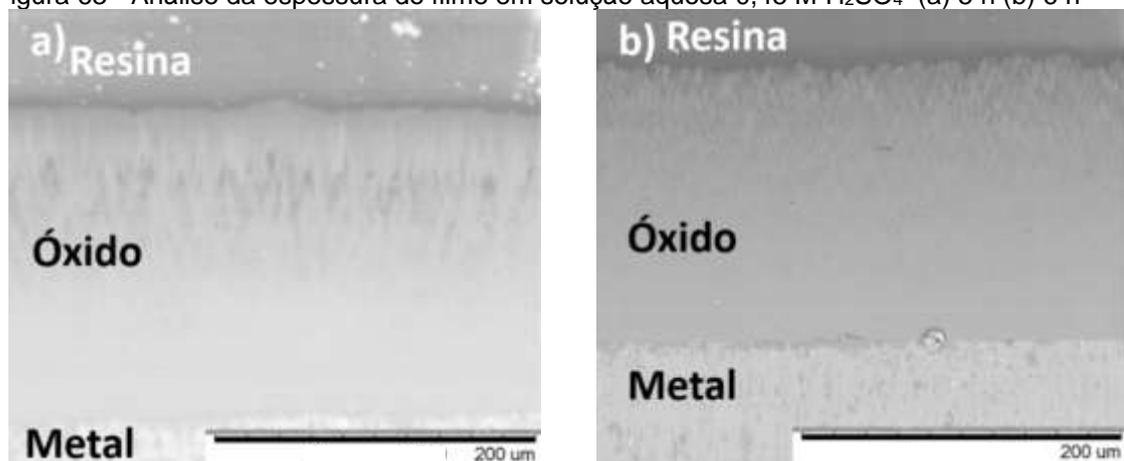
Figura 62 – Seção transversal da amostra anodizada em solução aquosa 0,45 M H₂SO₄
(a) 2 h (b) 4 h



Fonte: autor.

A camada de óxido formada após 5 h de anodização apresentou espessura uniforme de $195 \pm 1,0 \mu\text{m}$, conforme ilustrado na Figura 63a. No processo realizado com 6 h a espessura obtida na camada de óxido foi de $175 \pm 2,4 \mu\text{m}$ e manteve-se uniforme, porém houve uma redução ao se comparar com o processo de 5 h, conforme evidenciado na Figura 63b. Tal comportamento deve-se ao fato de que não necessariamente o aumento do tempo durante o processo de anodização influencia linearmente na espessura do filme, ou seja, há um limite do crescimento do filme (10,25).

Figura 63 - Análise da espessura do filme em solução aquosa 0,45 M H_2SO_4 (a) 5 h (b) 6 h



Fonte: autor.

Ao se realizar uma análise das espessuras obtidas mediante a duração dos processos, constatou que houve um aumento na espessura e o desvio padrão manteve-se constante, sugerindo que houve a manutenção dos parâmetros do processo de anodização nas três concentrações propostas.

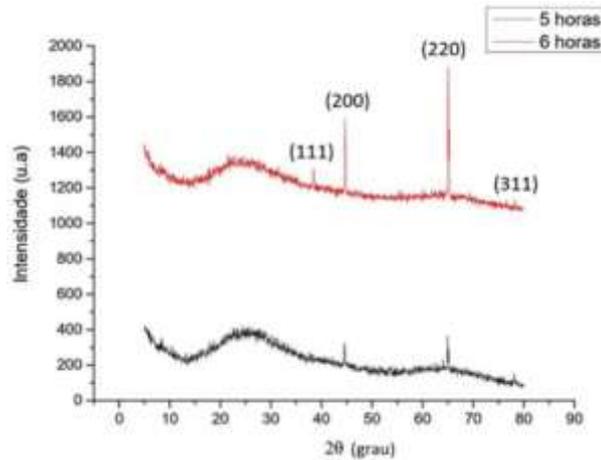
Contudo, vale ressaltar que no tempo de 6 h iniciou-se o colapso da camada tipo porosa que influencia na espessura conforme os estudos de Parkhutik et al. (54,55).

5.3.3.3 Análise estrutural da camada oxidada

Foram realizadas análises de difração de raio X, na condição de Bragg, nas amostras anodizadas por 5 e 6 h em solução aquosa de 0,45 M H_2SO_4 . Também nestes testes, foram identificadas apenas as reflexões relativas aos planos cristalográficos do alumínio. Foi utilizada a ficha JCPDS 89-4031 para a identificação dos planos (111), (200), (220), (311), correspondentes aos ângulos 2θ

em $38,1^\circ$; $44,5^\circ$; 65° , 78° , respectivamente. Não foram identificadas reflexões relativas à alumina conforme os resultados apresentados na Figura 64.

Figura 64 - Diagramas de difração de raios X (condição de Bragg) das amostras da liga AA1050 anodizada por 5 e 6 h em solução aquosa 0,45 M H_2SO_4 .

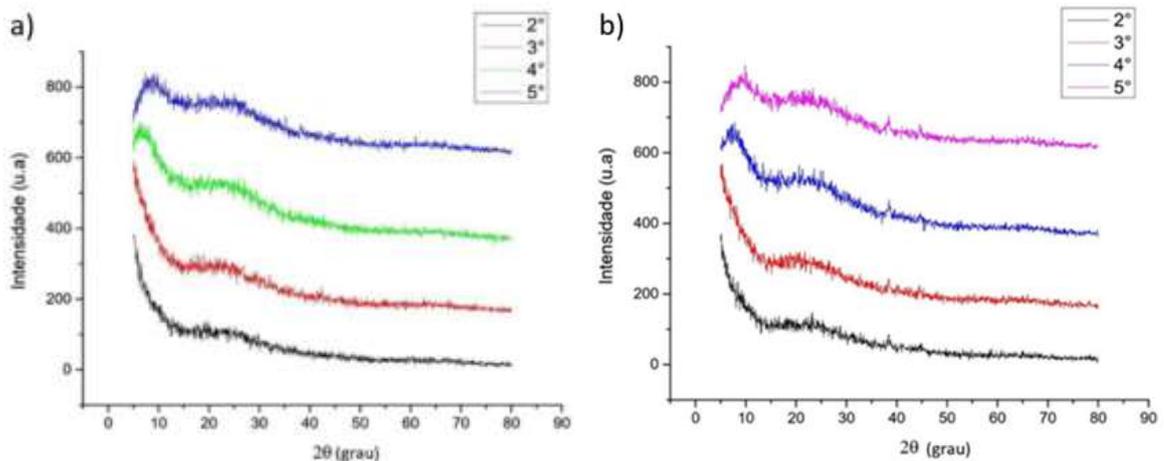


Fonte: autor

Após a realização da difração de raios X na condição de Bragg e sem a detecção de uma fase cristalina relativa da alumina, foram realizadas novas análises com ângulos de incidência rasantes de 2° , 3° , 4° e 5° . Entretanto, os resultados mantiveram-se inalterados.

Tais resultados indicam que a AAN obtida é amorfa conforme evidenciado na Figura 65 nos períodos de 5 e 6 horas.

Figura 65 – Diagramas de difração de raios X (condição de Bragg) das amostras anodizadas com 0,45 M H_2SO_4 (a) 5 h (b) 6 h

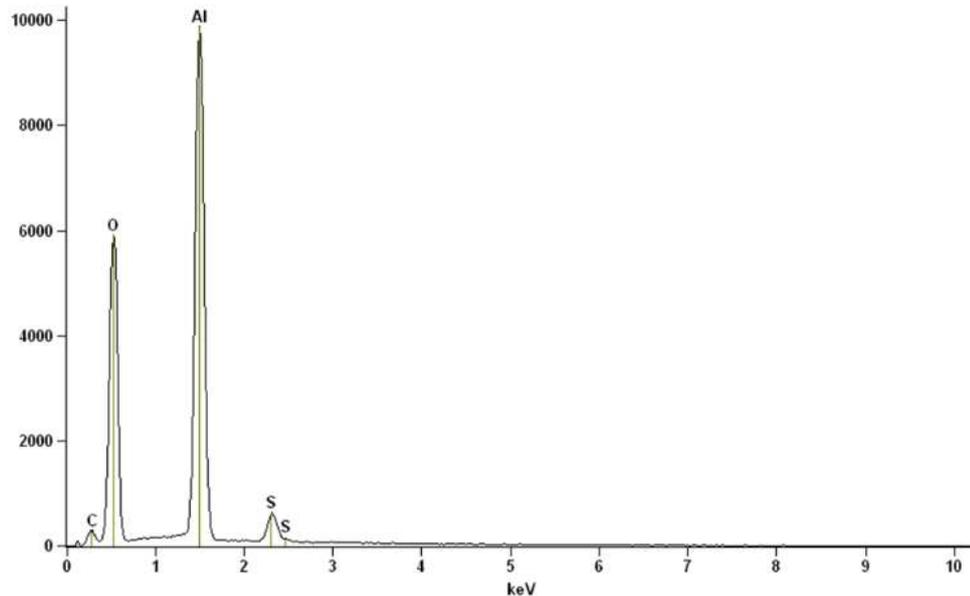


Fonte: autor

Análises de composição química via EDS foram realizadas na superfície da amostra anodizada por 2 h em solução aquosa 0,45 M de H_2SO_4 . Como se

observa na Figura. 66, foram identificados os elementos alumínio, oxigênio e enxofre.

Figura 66 - Espectro de EDS da amostra anodizada por 2 h.



Fonte: autor

Os dois primeiros compõem a alumina, e o enxofre deve-se à contaminação pelo eletrólito. Na Tabela 1 está apresentada a análise semiquantitativa desses elementos, que revela composições de aproximadamente 60 at% de oxigênio e 40 at% de alumínio, o que sugere a formação do composto Al_2O_3 , corroborando os resultados obtidos por DRX, onde o óxido se apresentava amorfo. Análises realizadas na amostra anodizada por 2, 4, 5, 6 e 8 h com as concentrações de 0,35 M H_2SO_4 , 0,40 M H_2SO_4 e 0,45 M H_2SO_4 e os mesmos parâmetros de processo mostraram resultados semelhantes.

Tabela 1 - Análise química semiquantitativa, obtida por EDS, da amostra anodizada por 2 h em solução aquosa 0,45 M de H_2SO_4

<i>Elemento</i>	<i>% peso</i>	<i>% atômica</i>
<i>O K</i>	47,73	60,63
<i>Al K</i>	52,27	39,37
<i>Total</i>	100,00	100,00

Fonte: autor

Durante as análises de composição do filme de alumina anódica foi possível evidenciar que havia impurezas residuais de enxofre que foram

identificadas pela análise por EDS, agregando a essa informação, as imagens geradas por micrografia eletrônica de varredura apresentam pontos com contraste de acordo com estudos de Santos et al.(12). Tal impureza é oriunda do eletrólito utilizado no processo de anodização.

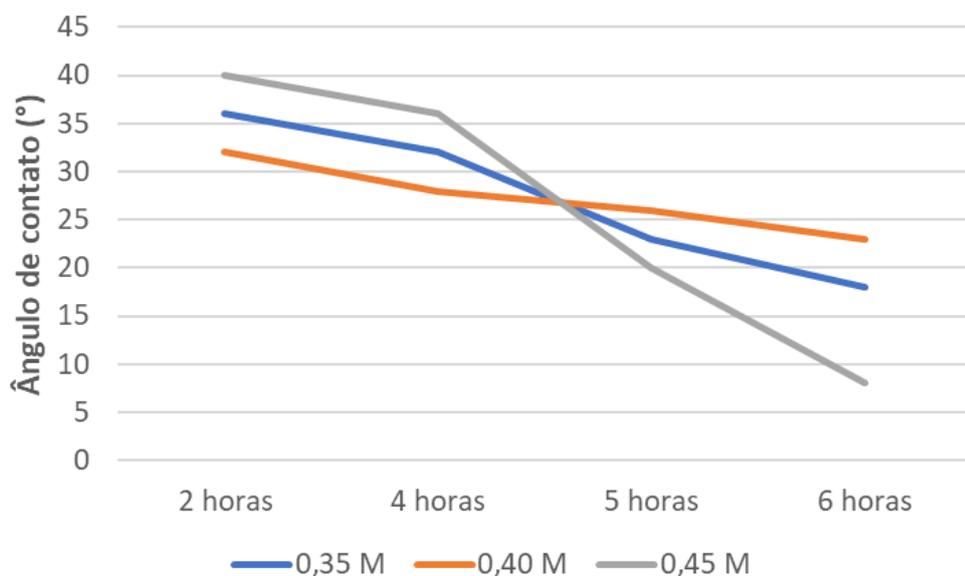
5.4 Análise global

5.4.1 Análise de molhabilidade

A seguir estão mostrados resultados apresentados anteriormente, mas são feitas comparações entre as várias composições de eletrólito utilizadas, bem como tempo de anodização na 2ª. etapa.

Na Figura 67 está apresentado o gráfico de ângulo de contato em função do tempo de anodização na 2ª. etapa, e onde se consideram os vários eletrólitos utilizados. Para qualquer das concentrações, o ângulo de contato diminui com o aumento do tempo de anodização, sendo que a maior alteração foi observada para a amostra anodizada em eletrólito 0,45 M H₂SO₄.

Figura 67 - Análise do ângulo de contato mediante a concentração vs. tempo de anodização



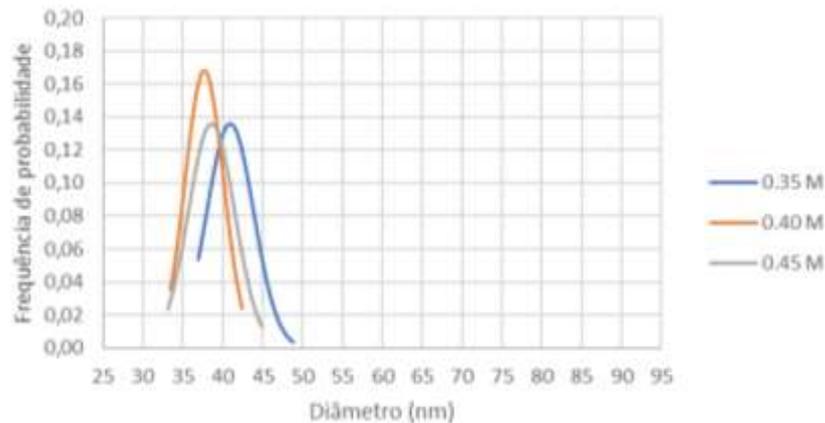
Fonte: autor

5.4.2 Análise da morfologia

5.4.2.1 Superfície

Na Figura 68 está apresentado o gráfico da frequência de probabilidade em função do diâmetro dos nanoporos para amostras anodizadas por 2 h. Observa-se que a concentração do eletrólito não se apresentou como uma variável que pudesse interferir na distribuição simétrica dos diâmetros dos nanoporos.

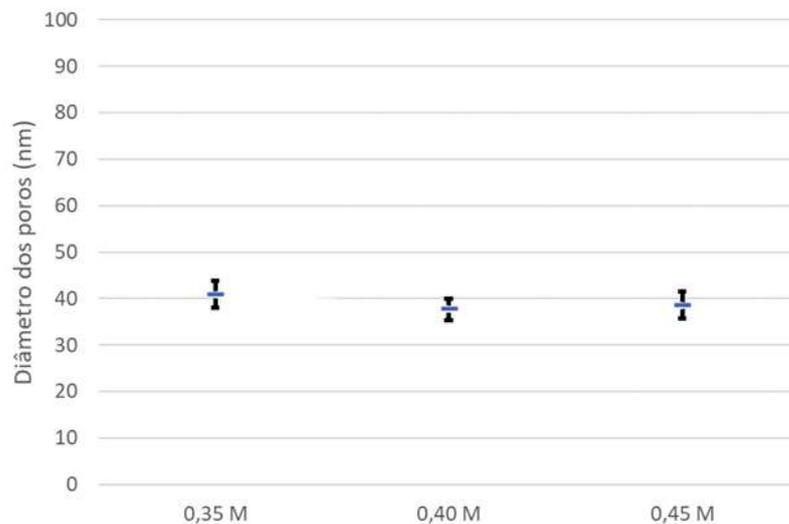
Figura 68 - Análise dimensional de diâmetro dos nanoporos obtidos conforme a concentração do eletrólito no tempo de 2 h



Fonte: autor

Na Figura 69 estão apresentados os resultados relativos à análise dimensional em função do eletrólito, onde observou-se estabilidade dimensional.

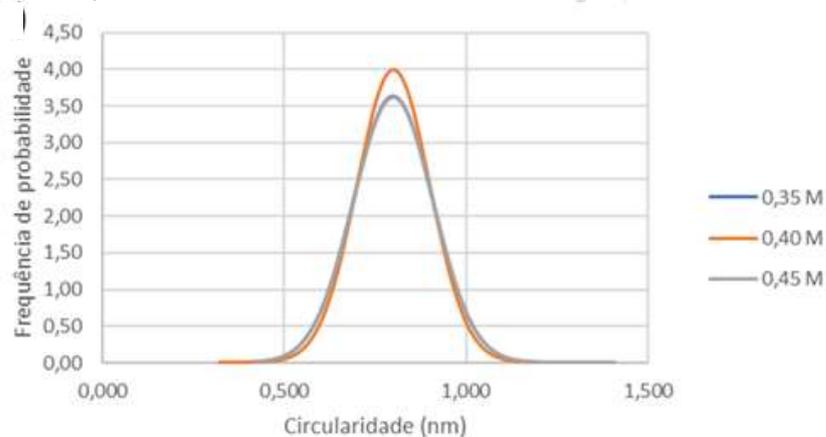
Figura 69 – Análise dimensional quanto a distribuição de diâmetro dos nanoporos obtidos conforme a concentração do eletrólito com um tempo de 2 h.



Fonte: autor

Foi constatado que os ensaios realizados com 2 h houve estabilidade dimensional, tanto que os diâmetros dos nanoporos foram de $40,9 \pm 2,93 \text{ nm}$ numa solução aquosa de 0,35 M H_2SO_4 , de $37,7 \pm 2,37 \text{ nm}$ com 0,40 M H_2SO_4 e de $38,6 \pm 2,94 \text{ nm}$ com 0,45 M H_2SO_4 ; devido os valores de desvio padrão serem próximos entre eles. O comportamento de estabilidade dimensional quanto ao diâmetro foi observado da mesma forma circularidade conforme a Figura 70.

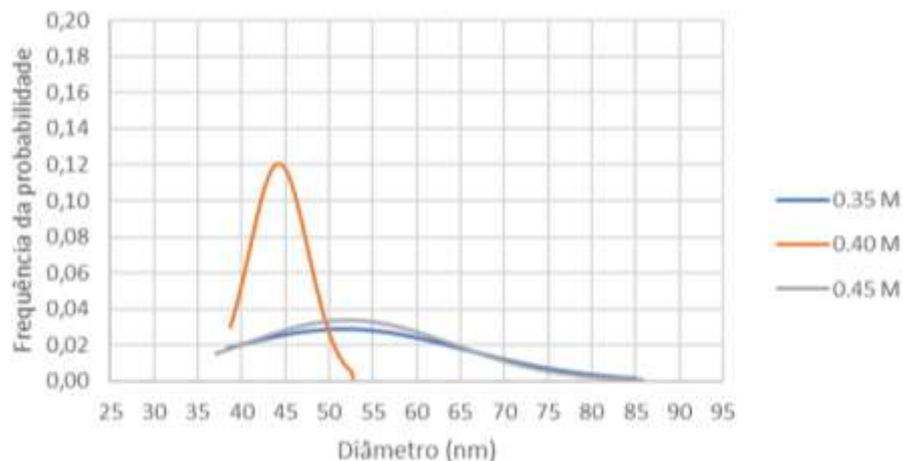
Figura 70 - Análise dimensional de circularidade dos nanoporos conforme a concentração do eletrólito com um tempo de 4 h



Fonte: autor

Diferentemente dos ensaios de 2 h, onde se demonstrou estabilidade dimensional, ficou evidente que somente na concentração de 0,40 M de H_2SO_4 nos ensaios de 4 h a curva se apresentou simétrica conforme apresentado na Figura 71.

Figura 71 - Análise dimensional de diâmetro dos nanoporos obtidos conforme a concentração do eletrólito no tempo de 4 h

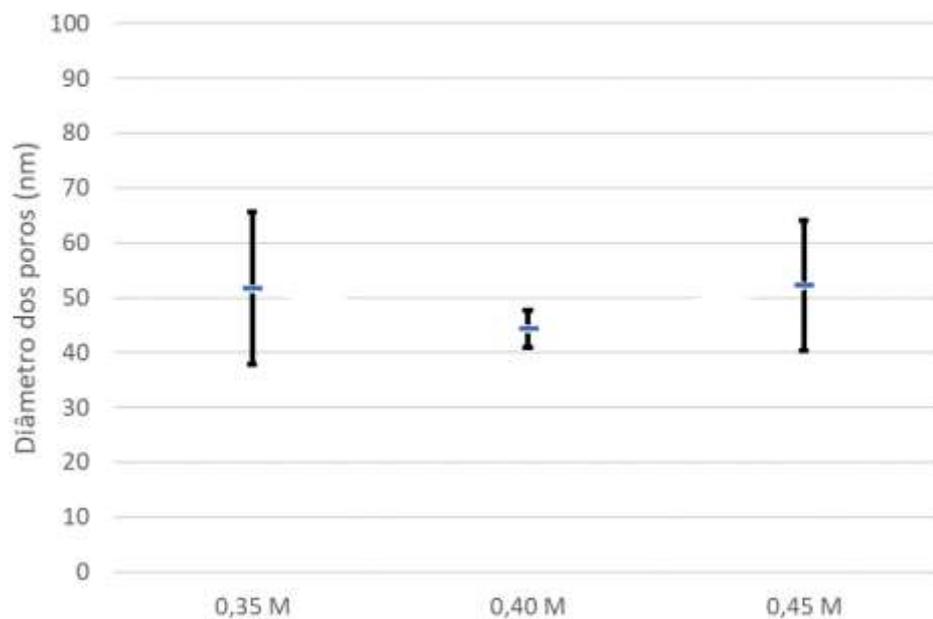


Fonte: autor

Nos demais tempos houve o achatamento das curvas. De acordo com os estudos de Paternarakis et al. (62) a combinação de tempo-concentração determina o início do rompimento da camada tipo barreira devido à limitação da massa de alumina e à geração de calor que influencia a viscosidade dinâmica do eletrólito, ou seja, o escoamento da alumina é comprometido. Tal comportamento foi evidenciado anteriormente na Figura 71 que reforça que para um bom desempenho se faz necessária a combinação de diversos parâmetros, conforme a literatura disponível (5,25,66,67).

Na Figura 72 estão apresentados os resultados relativos à análise dimensional em função do eletrólito com um tempo de processo de 4 h, onde observou-se estabilidade dimensional na solução aquosa de 0,40 M H₂SO₄ com o diâmetro médio de $44,3 \pm 3,3 \text{ nm}$, ou seja, um desvio padrão menor dentre as concentrações analisadas. Os diâmetros dos nanoporos obtidos com solução aquosa de 0,35 M H₂SO₄ foi de $51,7 \pm 13,86 \text{ nm}$ e com 0,45 M H₂SO₄ foi de $52,2 \pm 11,87 \text{ nm}$, apresentaram valores de desvios superiores, o que reforça que a combinação de concentração de eletrólito e tempo de processo são determinantes para a obtenção de regularidade dos nanoporos.

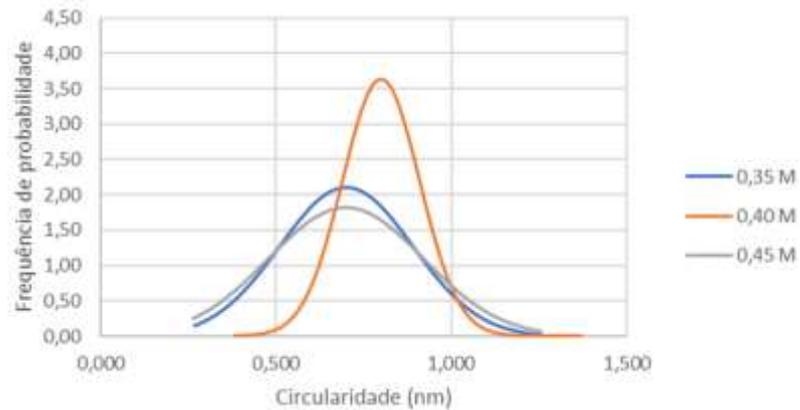
Figura 72 - Análise dimensional quanto a distribuição dos nanoporos conforme a concentração do eletrólito com um tempo de 4 h



Fonte: autor

Quanto à circularidade, apresentada na Figura 73, os nanoporos obtidos na concentração de 0,45 M H₂SO₄ apresentaram variação mais intensa.

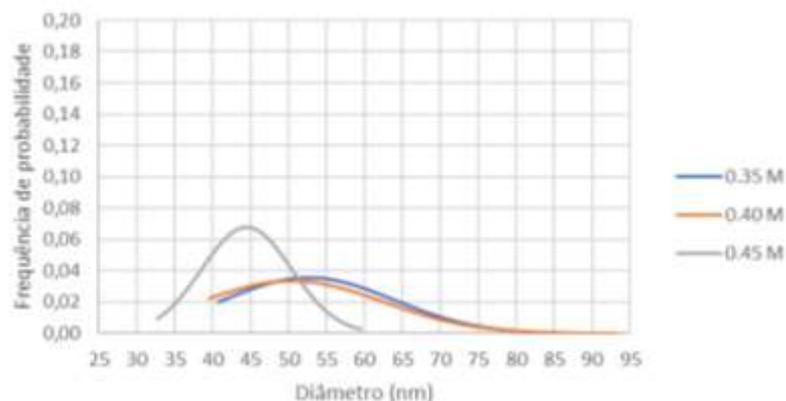
Figura 73 – Análise dimensional de circularidade dos nanoporos conforme a concentração do eletrólito com um tempo de 4 h



Fonte: autor.

Ao se analisar a Figura 74, se observa que a curva de distribuição é mais estreita com 0,45 M de H₂SO₄ ao ser comparada com as demais concentrações, ou seja, a combinação dessa concentração com o tempo de 5 h proporcionou, de forma discreta, uma maior estabilidade, reforçando que se faz necessário o desenvolvimento da combinação de parâmetros para que ocorra um maior controle dimensional e geométrico das nanoestruturas (3,22)

Figura 74 - Análise dimensional de diâmetro dos nanoporos obtidos conforme a concentração do eletrólito no tempo de 5 h

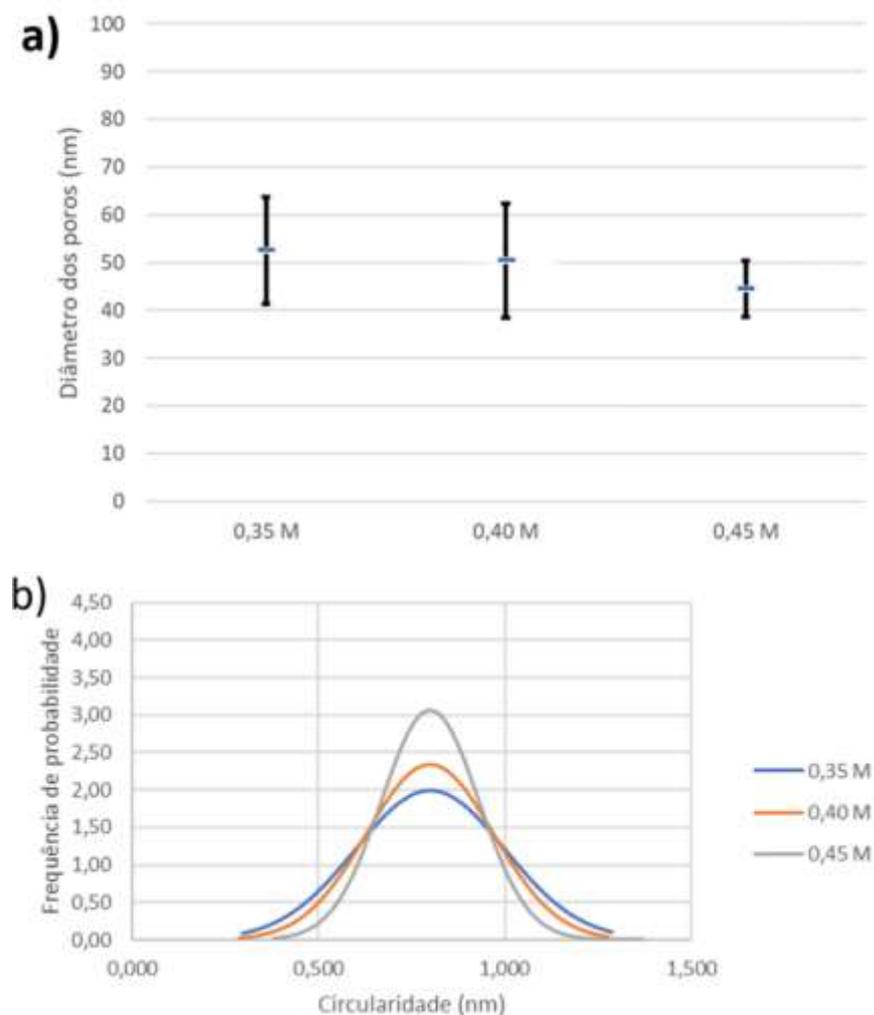


Fonte: autor

Mediante a análise realizada da distribuição de diâmetro, foi possível identificar que o ensaio realizado com 5 h apresentou variabilidade maior dos que realizados com 2 e 4 horas. Os diâmetros médios obtidos foram de $52,6 \pm 11,2 \text{ nm}$

com uma solução aquosa de 0,35 M H_2SO_4 e de $50,4 \pm 12,02 \text{ nm}$ com 0,40 M H_2SO_4 , entretanto, o processo realizado com 0,45 M H_2SO_4 foi obtido um diâmetro do nanoporos com menor variação que foi de $44,5 \pm 5,89 \text{ nm}$ conforme apresentado na Figura 75a. Quanto a circularidade do nanoporos foi verificada uma estabilidade maior no processo realizado com 0,45 M H_2SO_4 conforme ilustrado na Figura 75b.

Figura 75 – Análise dos nanoporos conforme a concentração do eletrólito com um tempo de 5 horas
 (a) Análise dimensional quanto a distribuição de diâmetro dos nanoporos obtidos
 (b) Análise dimensional de circularidade dos nanoporos

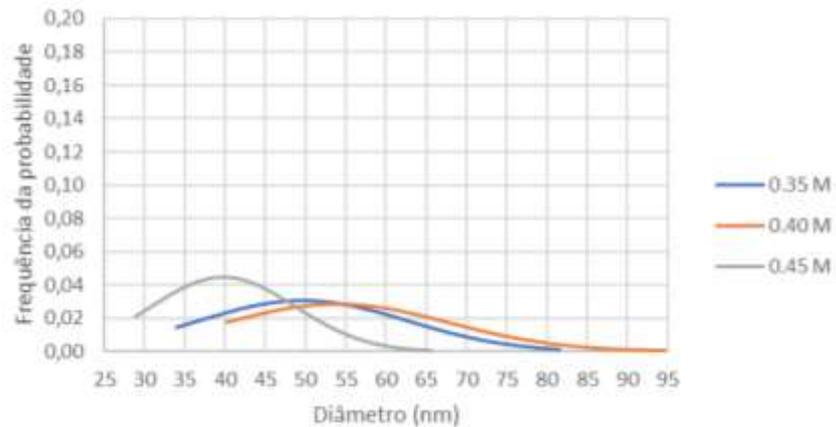


Fonte: autor

Ao se realizar uma análise dimensional do diâmetro dos nanoporos obtidos após de 6 h de anodização, identifica-se que independente da concentração, o tempo de 6 h não demonstra estabilidade na distribuição de tamanhos, ou seja, foram identificados nanoporos pequenos e grandes, o que justifica do achatamento da curva. Tal comportamento deve-se ao escoamento

limitado da massa de alumina que proporciona maior profundidade e diâmetros maiores com o risco de desprendimento da camada inferior do tipo barreira, de acordo com os estudos de Losic et al. (44) e Karuppasamy et al. (45), e evidenciado na Figura 76.

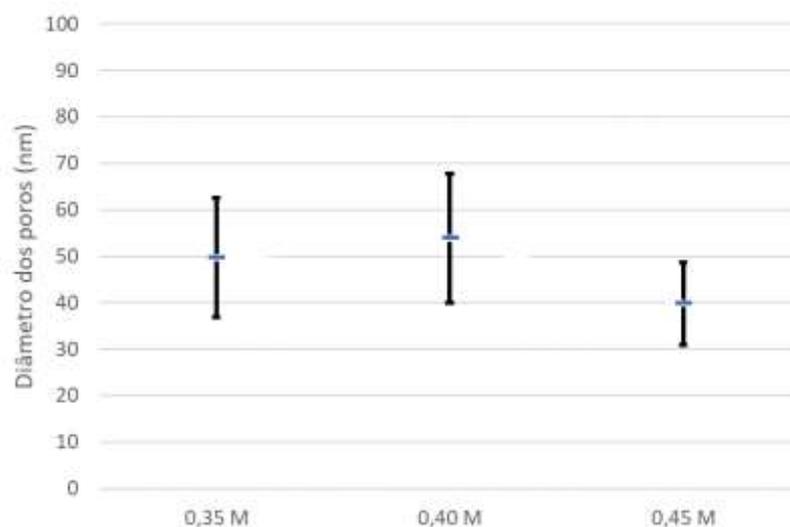
Figura 76 - Análise dimensional de diâmetro dos nanoporos obtidos conforme a concentração do eletrólito no tempo de 6 h



Fonte: autor

Ma et al. (58) sugerem que com o aumento do tempo de anodização são geradas concavidades menores sobre a superfície podendo assim descaracterizar o crescimento uniforme da AAN. Na Figura 77 é ilustrado que houve variabilidade do diâmetro dos nanoporos independentemente da concentração da solução aquosa.

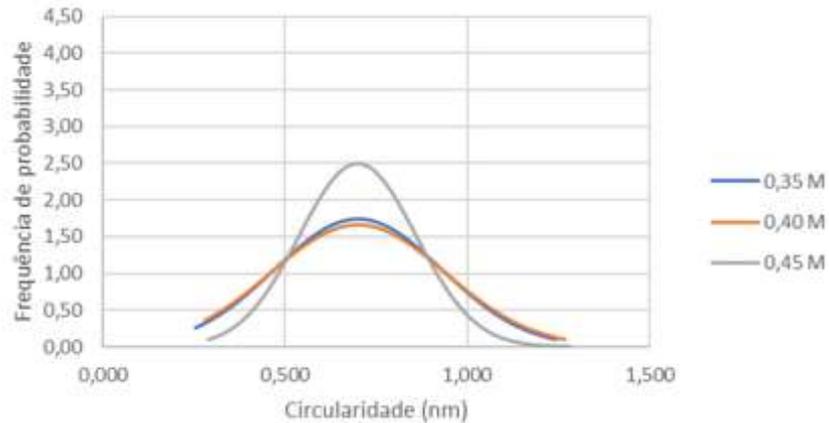
Figura 77 - Análise dimensional quanto a distribuição dos diâmetros dos nanoporos obtidos conforme a concentração do eletrólito com um tempo de 6 h



Fonte: autor

Na Figura 78, evidencia-se que o comportamento constatado na análise dimensional se repete na análise de circularidade com a mesma regularidade.

Figura 78 - Análise dimensional da circularidade dos nanoporos com um tempo de 6 h



Fonte: autor

Perante os ensaios realizados, independentemente do tempo e da concentração se faz necessário que haja o equilíbrio entre todas as variáveis para que ocorra o crescimento uniforme do filme. Deve-se destacar que a combinação de tensão elétrica e corrente interfere na densidade de corrente gerando assim uma carga térmica que pode afetar o filme, que também é influenciado pelo tempo.

5.4.2.1 Seção transversal

Mediante os ensaios realizados com os resultados apresentados na Tabela 2, evidencia-se que com o tempo de 2 h há uma maior estabilidade da espessura do filme, contudo, menores diâmetros.

Tabela 2 – Análise da espessura do óxido perante a concentração e o tempo de processo

Concentração de H ₂ SO ₄	2 horas		4 horas		5 horas		6 horas	
	Espessura (μm)	Desvio Padrão						
0,35 M	42	1,2	125	1,4	130	1,3	190	1
0,40 M	45	1,5	81	1	200	1,4	77	1,9
0,45 M	46	1	121	1,8	195	3,4	175	2,4

Fonte: autor

Com os tempos de 4, 5 e 6 h foi possível constatar que há o aumento da camada e baixo desvio padrão, o que sinaliza que o controle rígido de processo proporciona regularidade.

6 CONCLUSÕES

A presente pesquisa apresentou o estudo da obtenção de alumina anódica nanoporosa em uma liga AA 1050 utilizando o processo de anodização em duas etapas, em diferentes concentrações da solução aquosa de H_2SO_4 e para diferentes tempos de anodização. Os resultados obtidos permitem concluir que:

- 1) O polimento eletroquímico efetuado antes da etapa de anodização produziu superfícies com bom acabamento superficial e rugosidade RMS de 2 nm, adequadas para o processo de obtenção de óxido de alumina anódica nanoporosa;
- 2) O aumento do tempo da segunda etapa de anodização proporcionou a formação de nanoporos de diâmetros maiores, utilizando-se qualquer das concentrações, ou seja, de 0,35 M, 0,40 M ou 0,45 M H_2SO_4 . Independente da concentração do eletrólito, após 8 horas de processo, inicia-se o desprendimento da camada tipo barreira, devido à limitação de massa de óxido de alumínio gerada na primeira etapa de anodização. O diâmetro médio de nanoporos variou entre 38 e 54 nm;
- 3) Para uma dada concentração, a espessura da camada de alumina anódica aumenta com o aumento do tempo de anodização até 5h de processo. A partir de 6h de anodização observou-se diminuição da espessura devido, provavelmente, à limitação de massa de alumina disponível na 1ª. etapa de anodização. A espessura da camada oxidada variou entre 42 e 200 μm ;
- 4) O filme de alumina anódica nanoporosa é amorfo e cresce em direção perpendicular à superfície da amostra;
- 5) O aumento do tempo de anodização resulta em superfícies de maior molhabilidade, independente da concentração do eletrólito;
- 6) Foi possível identificar que com tempos maiores de ensaios há uma limitação da massa de alumina obtida na 1ª. etapa de anodização, pois com o crescimento do filme as paredes entre os nanoporos têm sua espessura reduzida a ponto de comprometer as dimensões de diâmetro e circularidade. Tal comportamento resulta numa curva de distribuição achatada, pois há uma expansão irregular entre os diâmetros gerando assim diâmetros

maiores e outros que se mantiveram pequenos. A circularidade irregular deve-se ao fato de que os nanoporos se unem de forma irregular;

- 7) Para tempos de anodização de 8 h ocorre o provável desprendimento da camada tipo barreira, o que gera uma superfície bastante irregular, sugerindo que quanto maior o tempo de processo, maior a quantidade de nanoconcauidades, que possibilitam o colapso da camada de alumina;
- 8) Há uma relação direta entre a espessura do óxido e o diâmetro dos nanoporos, desde que mantido o tempo de processo. Contudo, em eletrólitos mais concentrados são obtidas estruturas com menor estabilidade dimensional.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. Wernick S, Pinner R, Sheasby PG. The surface treatment and finishing of aluminum and its alloys. 5th ed. Finishing Public, editor. 1987.
2. Whelan M, Cassidy J, Duffy B. Sol–gel sealing characteristics for corrosion resistance of anodised aluminium. *Surf Coat Technol.* 2013 Nov;235(2).
3. Lee W. The anodization of aluminum for nanotechnology applications. *JOM.* 2010 Jun 12;62(6).
4. Tsangaraki-Kaplanoglou I, Theohari S, Dimogerontakis Th, Wang YM, Kuo HH (Harry), Kia S. Effect of alloy types on the anodizing process of aluminum. *Surf Coat Technol.* 2006 Jan;200(8).
5. Yan J, Rao GVR, Barela M, Brevnov DA, Jiang Y, Xu H, et al. Growth of Patterned Nanopore Arrays of Anodic Aluminum Oxide. *Advanced Materials.* 2003 Dec 3;15(23).
6. Li X, Liu X. Study on Corrosion Resistance of Superhydrophobic Film Prepared on the Surface of 2024 Aluminum Alloy. *Int J Electrochem Sci.* 2022;17.
7. Paz Martínez-Viademonte M, Abrahami ST, Hack T, Burchardt M, Terryn H. A Review on Anodizing of Aerospace Aluminum Alloys for Corrosion Protection. *Coatings.* 2020 Nov 18;10(11).
8. Pickett AN. *Electrospinning Applications in Mechanochemistry and Multifunctional Hydrogel Materials*,. University of Illinois U, editor. 2012.
9. Li X, Zhang Y, Gao L, Ma J, Qiu Y, Xu X, et al. The growth rate of nanotubes and the quantity of charge during anodization. *Electrochem commun.* 2022 Feb 1;135.
10. Wu Z, Richter C, Menon L. A Study of Anodization Process during Pore Formation in Nanoporous Alumina Templates. *J Electrochem Soc.* 2007;154(1).

11. Macias G, Hernández-Eguía LP, Ferré-Borrull J, Pallares J, Marsal LF. Gold-Coated Ordered Nanoporous Anodic Alumina Bilayers for Future Label-Free Interferometric Biosensors. *ACS Appl Mater Interfaces*. 2013 Aug 28;5(16).
12. Santos A, Kumeria T, Losic D. Nanoporous anodic alumina: A versatile platform for optical biosensors. Vol. 7, *Materials*. MDPI AG; 2014. p. 4297–320.
13. Poinern GEJ, Ali N, Fawcett D. Progress in Nano-Engineered Anodic Aluminum Oxide Membrane Development. *Materials*. 2011 Feb 25;4(3).
14. Md Jani AM, Habiballah AS, Budiman Abdul Halim MZ, Ahmad Zulkifli FW, Mahmud AH, Yazid H. Nanoporous Anodic Aluminum Oxide (NAAO) for Catalytic, Biosensing and Template Synthesis Applications (A Review). *Curr Nanosci*. 2018 Dec 5;15(1).
15. Purkait MK, Mohanty K. *Membrane Technologies and Applications*. CRC Press, editor. 2011.
16. Balde M, Vena A, Sorli B. Fabrication of porous anodic aluminium oxide layers on paper for humidity sensors. *Sens Actuators B Chem*. 2015 Dec;220.
17. Chung CK, Khor OK, Kuo EH, Ku CA. Total effective surface area principle for enhancement of capacitive humidity sensor of thick-film nanoporous alumina. *Mater Lett*. 2020 Feb;260.
18. Bocchetta P, Santamaria M, di Quarto F. Electrosynthesis of Ce–Co Mixed Oxide Nanotubes with High Aspect Ratio and Tunable Composition. *Electrochemical and Solid-State Letters*. 2008;11(3).
19. Santamaria M, Bocchetta P, di Quarto F. Room temperature electrodeposition of photoactive Cd(OH)₂ nanowires. *Electrochem commun*. 2009 Mar;11(3).
20. Wang Q, Long Y, Sun B. Fabrication of highly ordered porous anodic alumina membrane with ultra-large pore intervals in ethylene glycol-modified citric acid solution. *Journal of Porous Materials*. 2013 Aug 8;20(4).
21. Zaraska L, Stępniewski WJ, Jaskuła M, Sulka GD. Analysis of nanopore arrangement of porous alumina layers formed by anodizing in oxalic acid at relatively high temperatures. *Appl Surf Sci*. 2014 Jun;305.

22. Lee W, Park SJ. Porous Anodic Aluminum Oxide: Anodization and Templated Synthesis of Functional Nanostructures. *Chem Rev.* 2014 Aug 13;114(15).
23. Zaraska L, Sulka GD, Szeremeta J, Jaskuła M. Porous anodic alumina formed by anodization of aluminum alloy (AA1050) and high purity aluminum. *Electrochim Acta.* 2010 May;55(14).
24. Rizkia V, Soedarsono JW, Munir B, Suharno B. An Analysis of the Electrolyte Resistivity Effect on the Pore Diameter and Pore Density of Anodic Aluminium Oxide (AAO) Films Produced by Single-Step Anodization. *International Journal of Technology.* 2017 Dec 26;8(8).
25. Ateş S, Baran E, Yazıcı B. The nanoporous anodic alumina oxide formed by two-step anodization. *Thin Solid Films.* 2018 Feb;648.
26. Evangelisti F, Stiefel M, Guseva O, Partovi Nia R, Hauert R, Hack E, et al. Electronic and structural characterization of barrier-type amorphous aluminium oxide. *Electrochim Acta.* 2017 Jan;224.
27. Hasoon Al-Moameri H, Majid Nahi Z, Raheem Rzaij D, T. Al-Sharify N. A REVIEW ON THE BIOMEDICAL APPLICATIONS OF ALUMINA. *Journal of Engineering and Sustainable Development.* 2020 Sep 1;24(05).
28. Ingham CJ, ter Maat J, de Vos WM. Where bio meets nano: The many uses for nanoporous aluminum oxide in biotechnology. *Biotechnol Adv.* 2012 Sep;30(5).
29. Atraszkiewicz R, Makówka M, Kołodziejczyk Ł, Januszewicz B, Sucharkiewicz J. Frictional Behaviour of Composite Anodized Layers on Aluminium Alloys. *Materials.* 2020 Aug 24;13(17).
30. Tsyntsar N. Porous anodized aluminium oxide: Application outlooks Size effect of microhardness of nanocrystalline Co-W coatings produced from citrate and gluconate solutions View project SELECTA View project Porous anodized aluminium oxide: application outlooks [Internet]. Available from: <https://www.researchgate.net/publication/299748481>

31. Belaud C, Vercillo V, Kolb M, Bonaccorso E. Development of nanostructured icephobic aluminium oxide surfaces for aeronautic applications. *Surf Coat Technol.* 2021 Jan;405.
32. Merisalu M, Aarik L, Piirsoo HM, Kozlova J, Tarre A, Zabels R, et al. Nanostructured Coating for Aluminum Alloys Used in Aerospace Applications. *J Electrochem Soc.* 2022 Jul 1;
33. He D, Zhang P, Lv F, Wang S, Shu D. Cryogenic quenching enhancement of a nanoporous surface. *Int J Heat Mass Transf.* 2019 May;134.
34. Sharma H, Kushwaha LK. Mechanical Application of Lubricated Nano Porous Anodized Aluminium. Vol. 7, *J Nanostruct.* 2017.
35. Tishkevich DI, Vorobjova AI, Bondaruk AA, Dashkevich ES, Shimanovich DL, Razanau IU, et al. The Interrelation of Synthesis Conditions and Wettability Properties of the Porous Anodic Alumina Membranes. *Nanomaterials* [Internet]. 2022 Jul 12;12(14):2382. Available from: <https://www.mdpi.com/2079-4991/12/14/2382>
36. Shimanovich DL, Vorobjova AI, Tishkevich DI, Trukhanov A v., Zdorovets M v., Kozlovskiy AL. Preparation and morphology-dependent wettability of porous alumina membranes. *Beilstein Journal of Nanotechnology.* 2018;9(1):1423–36.
37. Rauf A, Mehmood M, Asim Rasheed M, Aslam M. The effects of electropolishing on the nanochannel ordering of the porous anodic alumina prepared in oxalic acid. *Journal of Solid State Electrochemistry.* 2009 Feb 24;13(2).
38. Yang G, Wang B, Tawfiq K, Wei H, Zhou S, Chen G. Electropolishing of surfaces: theory and applications. *Surface Engineering.* 2017 Feb 13;33(2).
39. Aguilar-Sierra SM, Echeverría E F. Improvement of Electropolishing of 1100 Al Alloy for Solar Thermal Applications. *J Mater Eng Perform.* 2018 Mar 8;27(3).

40. Sepúlveda M, Quintero D, Castaño JG, Echeverría F. Improved two-step Brytal process for electropolishing of aluminum alloys. *Corros Sci.* 2018 May;136.
41. Aspart A, Eozénou F, Antoine C. Aluminum and sulfur impurities in electropolishing baths. *Physica C Supercond.* 2006 Jul;441(1–2).
42. Chahrour KM, Ahmed NM, Hashim MR, Elfadill NG, Maryam W, Ahmad MA, et al. Effects of the voltage and time of anodization on modulation of the pore dimensions of AAO films for nanomaterials synthesis. *Superlattices Microstruct.* 2015 Dec;88.
43. Chung CK, Liao MW, Khor OK, Chang HC. Enhancement of pore size distribution in one-step hybrid pulse anodization of aluminum thin films sputtered on Si substrates. In: *Thin Solid Films.* Elsevier B.V.; 2013. p. 374–9.
44. Losic D, Lillo M. Porous Alumina with shaped pore geometries and complex pore architectures fabricated by cyclic anodization. *Small.* 2009 Jun 19;5(12):1392–7.
45. Karuppasamy R, Barik D. Production methods of aluminium foam: A brief review. In: *Materials Today: Proceedings.* Elsevier Ltd; 2020. p. 1584–7.
46. Rossi S, Bizzotto M, Deflorian F, Fedel M. Study of anodizing process on aluminium foam to improve the corrosion behavior. *Surface and Interface Analysis.* 2019 Dec 1;51(12):1194–206.
47. Sun C, Hao S, Wang Z, Xu Q, Wang Y, Peng Q, et al. Rapid fabrication of iridescent alumina films supported on an aluminium substrate by high voltage anodization. *Opt Mater (Amst).* 2020 Jun 1;104.
48. Chung CK, Chang WT, Liao MW, Chang HC. Effect of pulse voltage and aluminum purity on the characteristics of anodic aluminum oxide using hybrid pulse anodization at room temperature. In: *Thin Solid Films.* 2011. p. 4754–8.

49. Yang ZB, Hu JC, Li KQ, Zhang SY, Fan QH, Liu SA. Advances of the research evolution on aluminum electrochemical anodic oxidation technology. IOP Conf Ser Mater Sci Eng. 2017 Dec;283.
50. Zaraska L, Gawlak K, Gurgul M, Dziurka M, Nowak M, Gilek D, et al. Influence of anodizing conditions on generation of internal cracks in anodic porous tin oxide films grown in NaOH electrolyte. Appl Surf Sci. 2018 May;439.
51. Tuscharoen S, Pokai S, Horprathum M, Limnonthakul P, Eiamchai P, Pattantsetakul V, et al. Wetting characteristic of nanoporous aluminum oxide films. In: Materials Today: Proceedings. Elsevier Ltd; 2017. p. 6615–9.
52. Chang Z, Lu Y. Fabrication of superhydrophobic surfaces with Cassie-Baxter state. J Dispers Sci Technol. 2022;43(8):1099–111.
53. Izzati T. THE EFFECT OF HEAT TREATMENT AND SURFACE ANODIZATION ON FRICTION AND WEAR COEFFICIENT OF ALUMINIUM 2024 USING PIN ON DISK METHOD. Metalurgi [Internet]. 2022 Jun 23;37(1):1. Available from: <https://ejournalmaterialmetalurgi.lipi.go.id/index.php/metalurgi/article/view/620>
54. Parkhutik VP, Albella JM, Makushok YuE, Montero I, Martinez-Duart JM, Shershulskii VI. Study of aluminium anodization in sulphuric and chromic acid solutions—I. Kinetics of growth and composition of oxides. Electrochim Acta. 1990 Jun;35(6).
55. Parkhutik VP, Belov VT, Chernyckh MA. Study of aluminium anodization in sulphuric and chromic acid solutions—II. Oxide morphology and structure. Electrochim Acta. 1990 Jun;35(6).
56. Chahrour KM, Ahmed NM, Hashim MR, Elfadill NG, Al-Diabat AM, Bououdina M. Influence of wet etching time cycles on morphology features of thin porous Anodic Aluminum oxide (AAO) template for nanostructure's synthesis. Journal of Physics and Chemistry of Solids. 2015 Aug 18;87:1–8.
57. Li J, Wei H, Zhao K, Wang M, Chen D, Chen M. Effect of anodizing temperature and organic acid addition on the structure and corrosion resistance of anodic aluminum oxide films. Thin Solid Films. 2020 Nov 1;713.

58. Ma Y, Wen Y, Li J, Feng C, Zhang Z, Gou T, et al. Fabrication of alumina with ordered tapered-nanopore nested in micro-bowl hierarchical structure by a combined anodization. *Mater Chem Phys*. 2020 Jan 1;239.
59. Giffard K, Arurault L, Blanc C, di Caprio D. Accurate evaluations of both porosity and tortuosity of anodic films grown on rolled AA 1050 and on rolled or machined AA 2024 T3. *Surface and Interface Analysis*. 2019 Dec 1;51(12):1184–93.
60. Zaraska L, Gawlak K, Gurgul M, Chlebda DK, Socha RP, Sulka GD. Controlled synthesis of nanoporous tin oxide layers with various pore diameters and their photoelectrochemical properties. *Electrochim Acta*. 2017 Nov;254.
61. Scampone G, Timelli G. Anodizing Al–Si Foundry Alloys: A Critical Review. *Advanced Engineering Materials*. John Wiley and Sons Inc; 2022.
62. Patermarakis G, Masavetas K. Aluminium anodising in oxalate and sulphate solutions. Comparison of chronopotentiometric and overall kinetic response of growth mechanism of porous anodic films. *Journal of Electroanalytical Chemistry*. 2006 Mar;588(2).
63. Ersching K, Dorico E, da Silva RC, Zoldan VC, Isoppo EA, Viegas ADC, et al. Surface and interface characterization of nanoporous alumina templates produced in oxalic acid and submitted to etching procedures. *Mater Chem Phys*. 2012 Nov;137(1).
64. Zaraska L, Brudzisz A, Wierzbicka E, Sulka GD. The effect of electrolyte change on the morphology and degree of nanopore order of porous alumina formed by two-step anodization. *Electrochim Acta*. 2016 Apr;198.
65. Anh DH, Toan NQ, Tung PCT, Son CT, Nguyen HPT, Nguyen HD. Fabrication of ultra-thin alumina membranes utilizing waste aluminum cans. *Vietnam Journal of Chemistry*. 2022 Feb 1;60(1):84–91.
66. Md Jani AM, Losic D, Voelcker NH. Nanoporous anodic aluminium oxide: Advances in surface engineering and emerging applications. *Prog Mater Sci*. 2013 Jun;58(5).

67. Santos A, Vojkuvka L, Alba M, Balderrama VS, Ferré-Borrull J, Pallarès J, et al. Understanding and morphology control of pore modulations in nanoporous anodic alumina by discontinuous anodization. *Physica Status Solidi (A) Applications and Materials Science*. 2012 Oct;209(10):2045–8.
68. Lazarouk SK, Sasinovich DA, Dudich V v., Lazarouk AS, Borisenko VE. Formation of Alumina Nanotubes and Jet Effect during High-Voltage Local Anodization of Aluminum. *Adv Eng Mater*. 2022 Jan 1;24(1).
69. Ruffino RT, Agostinho OL, Rodrigues AC dos S, Lirani J. Princípios de Engenharia de Fabricação Mecânica. 1977. 122–125 p.
70. Roslyakov I v., Sotnichuk S v., Kushnir SE, Trusov LA, Bozhev I v., Napolskii KS. Pore Ordering in Anodic Aluminum Oxide: Interplay between the Pattern of Pore Nuclei and the Crystallographic Orientation of Aluminum. *Nanomaterials*. 2022 May 1;12(9).
71. Azami H, Omidkhah MR. Modeling and optimization of characterization of nanostructure anodized aluminium oxide membranes. *Journal of the Iranian Chemical Society*. 2019 May 1;16(5):985–97.
72. Barzegar S, Absalan G, Moradi M, Behaein S. Constructing geometrically-ordered alumina nanoporous filters and alumina nanowire arrays by using ultrahigh voltage two step anodization. *Physica E Low Dimens Syst Nanostruct*. 2020 Mar 1;117.
73. Lämmel C, Schneider M, Heubner C, Beckert W, Michaelis A. Investigations of burning phenomena during the hard anodising of aluminium by local in-operando temperature measurements. *Electrochim Acta*. 2017 Sep;249.
74. Bruera FA, Kramer GR, Vera ML, Ares AE. Low-cost nanostructured coating of anodic aluminium oxide synthesized in sulphuric acid as electrolyte. *Coatings*. 2021 Mar 1;11(3).
75. Chung CK, Tsai CH, Hsu CR, Kuo EH, Chen Y, Chung IC. Impurity and temperature enhanced growth behaviour of anodic aluminium oxide from AA5052 Al-Mg alloy using hybrid pulse anodization at room temperature. *Corros Sci*. 2017 Aug 15;125:40–7.

76. Noormohammadi M, Arani ZS, Ramazani A, Kashi MA, Abbasimofrad S. Super-fast fabrication of self-ordered nanoporous anodic alumina membranes by ultra-hard anodization. *Electrochim Acta*. 2020 Sep 10;354.
77. Ayslanova EM, Alfimov A v., Chivilikhin SA. Model of porous aluminium oxide growth during initial stage of anodization. In: *Journal of Physics: Conference Series*. Institute of Physics Publishing; 2014.
78. Chelliah NM, Saxena A, Sharma K, Singh H, Surappa MK. Surface characterization of nanoporous aluminium oxide films synthesized by single-step DC and AC anodization. *Surfaces and Interfaces*. 2017 Jun 1;7:139–45.
79. Syamdri FD, Wibowo R. The effect of sulphuric acid and oxalic acid on the formation of anodic aluminium oxide templates using two-step anodization method. In: *Journal of Physics: Conference Series*. Institute of Physics Publishing; 2020.
80. Ryan BJ, Poduska KM. Roughness effects on contact angle measurements. *Am J Phys*. 2008 Nov;76(11):1074–7.
81. Schneider M, Fürbeth W. Anodizing—The pore makes the difference. *Materials and Corrosion* [Internet]. 2022 Jul 14; Available from: <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/maco.202213324>
82. Eskandari MJ, Asadabad MA, Tafrishi R, Shafyei A. Evolution of Nanostructure in Al 1050 Sheet Deformed by Cryo-cross-rolling. *J Mater Eng Perform*. 2016 Apr 1;25(4):1643–9.



INSTITUTO DE PESQUISAS ENERGÉTICAS E NUCLEARES
Diretoria de Pesquisa, Desenvolvimento e Ensino
Av. Prof. Lineu Prestes, 2242 – Cidade Universitária CEP: 05508-000
Fone/Fax(0XX11) 3133-8908
SÃO PAULO – São Paulo - Brasil
<http://www.ipen.br>

**O IPEN é uma Autarquia vinculada à Secretaria de Desenvolvimento, associada
à Universidade de São Paulo, e gerida técnica e administrativamente pela
Comissão Nacional de Energia Nuclear, órgão do
Ministério da Ciência, Tecnologia e Inovação.**

At the bottom of the page, there are three thick, horizontal green bars that mirror the ones at the top, providing a decorative frame for the text.