



UNIVERSIDADE FEDERAL RURAL DO SEMI-ÁRIDO
CÂMPUS PAU DOS FERROS
CURSO DE CIÊNCIA E TECNOLOGIA

JOSÉ VIDAL JÚNIOR

**OBTENÇÃO DE MICROTUBOS DE ALUMINA ANÓDICA, VISANDO SUA
APLICAÇÃO NA FILTRAGEM**

PAU DOS FERROS-RN

2016

JOSÉ VIDAL JÚNIOR

**OBTENÇÃO DE MICROTUBOS DE ALUMINA ANÓDICA, VISANDO SUA
APLICAÇÃO NA FILTRAGEM**

Monografia apresentada à Universidade Federal Rural do Semi- Árido – UFERSA, Campus Pau dos Ferros, para obtenção do título de Bacharel em Ciência e Tecnologia.

Orientador: Dr. JOSÉ FLÁVIO TIMÓTEO JÚNIOR – UFERSA.

Coorientador: Dr. CLAWSIO ROGERIO CRUZ DE SOUSA – UFERSA.

PAU DOS FERROS-RN

2016

©Todos os direitos estão reservados à Universidade Federal Rural do Semi-Árido. O conteúdo desta obra é de inteira responsabilidade do (a) autor (a), sendo o mesmo, passível de sanções administrativas ou penais, caso sejam infringidas as leis que regulamentam a Propriedade Intelectual, respectivamente, Patentes: Lei nº 9.279/1996, e Direitos Autorais: Lei nº 9.610/1998. O conteúdo desta obra tornar-se-á de domínio público após a data de defesa e homologação da sua respectiva ata, exceto as pesquisas que estejam vinculadas ao processo de patenteamento. Esta investigação será base literária para novas pesquisas, desde que a obra e seu (a) respectivo (a) autor (a) seja devidamente citado e mencionado os seus créditos bibliográficos.

**Dados Internacionais de Catalogação na
Publicação (CIP)
Biblioteca Campus Pau dos Ferros (BCPDF)
Setor de Informação e Referência (SIR)**

V649 Vidal , José Júnior.

Obtenção de microtubos de alumina anódica, visando sua aplicação na filtração / José Júnior
Vidal . - 2016.
54 f. : il.

Orientador: José Flávio Timóteo Júnior.
Coorientador: Cláwsio Rógerio Cruz de Sousa.
Monografia (graduação) - Universidade Federal Rural do Semi-árido, Curso de Ciência e Tecnologia, 2016.

1. Membranas de Alumina. 2. Microtubos . 3.Filtração . 4. substrato para nanotecnologia . I. Júnior, José Flávio Timóteo , orient. II. Sousa, Cláwsio Rógerio Cruz de , co-orient. III. Título.

Bibliotecário: Eugênio Pacelli Ferreira da Costa
CRB-15/658

JOSÉ VIDAL JÚNIOR

**OBTENÇÃO DE MICROTUBOS DE ALUMINA ANÓDICA, VISANDO SUA
APLICAÇÃO NA FILTRAGEM**

Monografia apresentada à Universidade
Federal Rural do Semi-Árido –
UFERSA, Campus Pau dos Ferros, para
obtenção do título de Bacharel em
Ciência e Tecnologia.

APROVADA EM: 27/05/2016

BANCA EXAMINADORA

José Flávio Timóteo Júnior

Dr. JOSÉ FLÁVIO TIMÓTEO JÚNIOR – UFERSA.
Orientador

Cláudio Rogério Cruz de Sousa

Dr. CLÁUDIO ROGERIO CRUZ DE SOUSA – UFERSA.
Coorientador

Alisson Gadelha de Medeiros

Me. ALISSON GADELHA DE MEDEIROS

Membro

Sanderlir Silva Dias

Drª. SANDERLIR SILVA DIAS

Membro

*Dedico esse trabalho primeiramente
Deus, por estar sempre comigo.*

*Dedico ainda a Maria de Fátima e José
Vidal, meus pais, pelo amor, dedicação e
empenho comigo e minhas irmãs.*

AGRADECIMENTOS

Agradeço primeiramente a Deus pela vida, por me dar força, saúde e sempre andar comigo.

A minhas irmãs Ana Vidal e Raquel Vidal, pelo amor e cuidado durante toda a vida.

A Giovanna Vidal, Maria Eduarda Vidal e Gabriel Vidal, por serem os amores mais genuínos que eu já pude ter.

As primas Rayssa, Rayla, Brenda, Valéria, Yashara e Ruana, por serem a família que eu sempre quero comigo.

Ao meu orientador, Prof. José Flávio, pela amizade, apoio psicológico e didático. Por ter confiado a mim resultados do seu trabalho de toda vida acadêmica. Por ter acreditado no meu potencial.

Ao meu coorientador, Prof. Dr. Cláwsio, pela paciência e por ter contribuído tanto no desenvolvimento desse trabalho.

Ao Prof. Me. Alisson Gadelha e a Prof. Dr^a. Sanderlir pelo incentivo diário e disponibilidade.

Ao laboratório de materiais cerâmicos da UFRN, na pessoa de João José Melo dos Santos. Ao laboratório de microscopia eletrônica da UFERSA, na pessoa de Bruno Caio Chaves Fernandes. Aos Laboratórios de Química da UFERSA, na pessoa de Felipe Guimarães, pela disponibilidade e ensinamentos oferecidos.

A todos os meus professores, que direta ou indiretamente contribuíram para o meu desenvolvimento profissional e intelectual.

A Carol Carvalho por ter sido um refúgio. Por me levantar quando precisei.

A Juddson Diniz, por ter sido um ombro amigo. Por acreditar tanto em mim. Por ter me ensinado muito durante a graduação.

Aos amigos Cristhianne, Giovanni, Niarkus, Leonilson, Cleiton e Augusto pela positividade, apoio e amor cedidos desde sempre. Por terem sido exatamente quem são.

E a Luiz Fernando, que esteve presente, mesmo que de longe, todos os dias desse percurso. A ele, sem o qual, eu não seria exatamente quem sou.

Obrigado a todos!

*“Dê-me uma alavanca e um
ponto de apoio e levantarei o
mundo”*

Arquimedes

RESUMO

Na busca pela obtenção de novos materiais de baixo custo, oriundos da reciclagem e voltados as possíveis aplicações na região do semiárido, como exemplo purificação de águas, foi determinada a justificativa do trabalho, onde o objetivo foi coletar laminas de alumínio comercial, normalmente, descartadas no meio ambiente, e submeter a processos térmicos e químicos, dentre eles: banhos eletrolíticos (H_2SO_4), ataques químicos (H_3PO_4) e tratamento térmico a 310°C , para serem submetidas aos processos de anodização. Após transformarem-se em alumina anódica com poros controlados na ordem de centenas de nanômetros, esse material de propriedades relevantes, como inertibilidade química, resistência a altas temperaturas e resistência ao desgaste, se presta a aplicações nas áreas eletrônicas, biomédicas, químicas e biológicas. Após sinterização a temperatura de 1200°C , foi possível o enrolamento das membranas e obtenção de microtubos porosos de alumina anódica, com diâmetro variando entre $500\mu\text{m}$ e 1nm , e espessura da parede de $28\mu\text{m}$. Por meio de MEV foi possível avaliar o crescimento da camada anódica porosa, bem como, as mudanças morfológicas e alterações em sua estrutura microscópica devido ao tratamento térmico. Finalmente, foi cogitado seu emprego podendo ser utilizada na construção de filtros de alumina bem como substrato ou molde para o processamento de nanofios e nanotubos na área de nanotecnologia.

Palavras chave: membrana de alumina, microtubos, filtração, substrato para nanotecnologia.

ABSTRACT

In the quest for obtaining new low cost materials coming from recycling and facing the possible applications in the semi-arid region, for example water purification, it was given the justification of work, where the goal was to collect commercial aluminum blades usually discarded the environment, and undergo chemical and thermal processes, including: electrolytic baths (H_2SO_4), chemical attack (H_3PO_4) and thermal treatment at 310°C to be subjected to the anodizing process. After turn into anodic alumina pores controlled in the order of hundreds of nanometers, this material relevant properties, such as chemical inertibility, high temperature resistance and wear resistance, lends itself to applications in electronic, biomedical, chemical and biological areas. After sintering temperature 1200°C , the rolling membranes and obtain porous anodic alumina microtubes it was possible with diameter between $500\text{ }\mu\text{m}$ and 1nm and wall thickness of $28\text{ }\mu\text{m}$. Through it was possible to assess the growth of anodic porous layer = as well as, morphological changes and changes in their microscopic structure due to heat treatment. Finally, its use is contemplated and may be used in the construction of filters and alumina substrate or template for the processing of nanowires and nanotubes in the area of nanotechnology.

Keywords: alumina membrane, microtubules, filtration, substrate for nanotechnology.

LISTA DE FIGURAS E GRÁFICOS

Figura 1: Tipos de membranas e respectivas partículas que passam através delas..	18
Figura 2: Processos de filtração movidos pela concentração..	19
Figura 3: Processo de filtração movido pela pressão.	19
Figura 4: Pilha de corrosão eletroquímica.	22
Figura 5: Aspecto da camada anódica, cultivada sobre o alumínio metálico.....	23
Figura 6: Aspecto da camada anódica, (a); ilustração da estrutura da camada anódica sobre o substrato de alumínio, (b).	28
Figura 7: Fluxograma da metodologia do processo de obtenção de membranas de alumina anódica.	32
Figura 8: Desenho ilustrativo da montagem do experimento de anodização	34
Gráfico 1: Tempo e temperaturas de sinterização das membranas de Alumina.....	37
Figura 9: MEV da amostra de Alumínio recozido. Aumento de 5.000X.....	40
Figura 10: MEV da espessura da amostra de Alumínio recozido. Aumento de 268X...	41
Figura 11: MEV da amostra do Hidróxido de alumínio recozido a 310°C. Aumento de 1.000 X.	42
Figura 12: Estrutura cristalina da Gibsita..	43
Figura 13: Estrutura cristalina da Alumina α	43
Figura 14: MEV da membrana sinterizada a 1200°C. aumento de 20.000 X	43
Figura 15: MEV da membrana de Hidróxido de Alumínio. Aumento de 10.000 X.	44
Figura 16: MEV da membrana de Alumina. Aumento de 10.000 X.....	44
Figura 17: Microtubos de alumina. Aumento de 33X.	46
Figura 18: MEV da superfície de um microtubo. Aumento de 10.000 X.	47
Figura 19: MEV da região interna do microtubo. Aumento de 20.000 X.....	48
Figura 20: MEV da região interna do microtubo. Aumento de 20.000 X.....	49

LISTA DE TABELAS E GRÁFICOS

Tabela 1 – Cronologia de alguns fatos mais importantes na história da nanotecnologia.....	24
Tabela 2 – Efeitos predominantes com a redução da escala desde dimensões de metros até angstroms.....	25

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

A.....	Ampère
%.....	Porcentagem
L.....	Litro
mL.....	Mililitro
min.....	Minuto
m.....	Metro
dm.....	Decímetro
cm.....	Centímetro
mm.....	Milímetro
mol.....	Mol
°C.....	Graus-Celsius
PA.....	Padrão Analítico
µm.....	Micrômetro
nm.....	Nanômetro
SI.....	Sistema Internacional
MM.....	Massa Molar
V.....	Volt
X.....	Vezes

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO.....	15
2.	OBJETIVOS.....	17
2.1	GERAL.....	17
2.2	ESPECÍFICOS.....	17
3.	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	18
3.1	DEFINIÇÃO E CLASSIFICAÇÃO DAS MEMBRANAS.....	18
3.2	MEMBRANAS INORGÂNICAS.....	20
3.3	MÉTODOS DE PREPARAÇÃO.....	21
3.4	TIPO DA CAMADA FORMADA E ESPESSURA.....	23
3.5	APLICAÇÕES DA ANODIZAÇÃO.....	24
3.6	NANOMATERIAIS.....	24
3.7	MEMBRANAS DE ALUMINA ANÓDICA NANOPOROSAS.....	27
4.	PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL.....	32
4.1	PREPARAÇÃO DOS ELETRODOS –.....	33
4.2	PREPARAÇÃO DO 1º BANHO ELETROLÍTICO –.....	34
4.3	BANHO DE DISSOLUÇÃO –.....	37
4.4	2º BANHO ELETROLÍTICO –.....	37
4.5	BANHO DE LIMPEZA –.....	37
4.6	TRATAMENTO TÉRMICO –.....	37
4.7	MEV (MICROSCÓPIO ELETRÔNICO DE VARREDURA) –.....	38
5.	RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	39
5.1	PLACA DE ALUMÍNIO RECOZIDO.....	39
5.2	PLACA DE ALUMÍNIO ANODIZADA.....	41
5.3	TRATAMENTO TÉRMICO DAS MEMBRANAS A 1200°C.....	43
	5.3.1 MEMBRANAS ANODIZADAS ANTES E APÓS SINTERIZAÇÃO.....	44
5.4	MICROTUBOS DE ALUMINA.....	45
	5.4.1 SUPERFÍCIE EXTERNA DOS MICROTUBOS.....	47
	5.4.2 SUPERFÍCIE INTERNA DOS MICROTUBOS.....	47
6.	CONCLUSÃO.....	51
7.	REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	51

1 INTRODUÇÃO

Os avanços tecnológicos vêm crescendo desde os centros acadêmicos até as grandes indústrias e a escassez de matéria prima que atenda a tais evoluções, tem aumentado a expectativa pelo desenvolvimento de novas tecnologias de baixo custo econômico e sustentável, na obtenção de novos materiais.

A grande esperança está no desenvolvimento de novas tecnologias de baixo impacto ambiental, cujos avanços ocorridos nas últimas décadas, abrem possibilidades para novas áreas de pesquisa, voltadas para sistemas formados por estruturas da ordem de nanômetros, o qual tem se tornado foco da ciência atual: a nanotecnologia (TIMOTEO JR, 2012).

Para Ferreira (2006), em uma escala nanométrica o desempenho dos materiais pode não seguir o que temos como leis clássicas. Nesse sentido, elas podem divergir ou aguçar as propriedades químicas, físicas, mecânicas, biológicas, ópticas, eletrônicas e magnéticas dos materiais. Essa área vem despertando grandes interesses, como por exemplo, o desenvolvimento de novos caminhos para a medicina, geração de energia e sistemas e eletrônica, revolucionando suas tecnologias.

As utilizações dos materiais porosos vêm tendo suas aplicações ampliadas e existem inúmeros processos de engenharia nos quais tais corpos cerâmicos podem substituir com vantagem os seus concorrentes metálicos ou poliméricos. Isso, por aliarem baixo peso e elevada área específica à boa refratariedade, resistência ao desgaste e a altas temperaturas e estabilidade química. São exemplos de membranas para processos de separação na indústria química, os suportes de catalisadores e os filtros para limpeza de gases quentes de combustão e metais fundidos e em torres de destilação petroquímica (ISHIZAKI; KOMARNEN; NANKO, 1998).

Na busca de processamentos para controle de resíduos que gerem a obtenção de novos materiais na escala de nanômetros, Timóteo Jr (2007) demonstra a anodização do alumínio como sendo um dos temas mais explorados dentro da indústria eletroquímica dado que este procedimento, em determinadas condições, leva a formação de membranas de alumina anódica. Dessa forma, novas perspectivas e horizontes são abertos para a ciência dos materiais e nesse sentido, estudos com algumas cerâmicas óxidas têm se mostrado relevantes como, por exemplo, o espinélio e a alumina sendo a alumina largamente aplicada na engenharia devido suas propriedades marcantes, tais

como alta resistência mecânica à flexão, alta dureza superficial, alto ponto de fusão, inertibilidade química e porosidade.

Atualmente, existem diversos métodos para a obtenção de membranas de alumina. Contudo, três métodos bem fundamentados merecem um destaque especial por apresentarem um maior potencial tecnológico: oxidação anódica do material do alumínio, '*slipcasting*' - colagem de barbotina em uma sustentação porosa, e '*dip-coating*' – deposição de filmes de alumina (OLIVEIRA; ZARBIN, 2005).

O método empregado para a realização desse trabalho no processo de obtenção de membranas de alumina anódica foi o uso da rota de obtenção por anodização do alumínio, levando em consideração suas propriedades físicas, químicas e sua vantagem economicamente favorável quando em comparação com outros métodos. A anodização é utilizada para muitos fins, devido às propriedades que são obtidas com este processo, por exemplo: resistência às intempéries, dureza superficial, resistência à água, resistência elétrica, resistência à abrasão e possibilidade de pintura, coloração eletrolítica, e tingimento devido à formação da camada porosa (MARTINS, 2001).

Uma aplicação nobre da alumina é a filtragem de fluídos, quando em forma de membranas, pois apresentam boa resistência mecânica, tamanho e quantidade de poros passíveis de serem controlados e apresentam baixo custo de produção. Uma das aplicações é na descontaminação de águas de fábrica de tinturaria em indústrias têxteis (DEL COLLE, R., 2010).

Para Martins (1987), podemos considerar estes processos como sendo tecnologias limpas, especialmente adequadas para a prevenção da poluição. Pensando nisso e na água que é consumida pela comunidade do Município de Pau dos Ferros, é que nasceu a inquietação para o desenvolvimento do trabalho, visando o desenvolvimento de um sistema de membranas tubulares de alumina com tamanho de poros controlado para ser aplicado em possíveis filtragens de água.

2. OBJETIVOS

2.1 GERAL

- ✓ Obtenção de membranas de alumina através do processo de anodização.

2.2 ESPECÍFICOS

- ✓ Submeter a membrana obtida via anodização a tratamento térmico na temperatura de 1200°C.
- ✓ Buscar o “enrolamento” da membrana para a obtenção de microtubos.
- ✓ Fazer análise da morfologia superficial da membrana obtida.
- ✓ Sugerir aplicações para as membranas.

3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 DEFINIÇÃO E CLASSIFICAÇÃO DAS MEMBRANAS

Membrana pode ser definida como uma barreira semipermeável e seletiva, orgânica ou inorgânica, entre duas ou mais fases. A seletividade da membrana está relacionada com o tipo e tamanho de permeato que passa através da mesma, enquanto a permeabilidade condiz com a qualidade total de permeato que atravessou a membrana (INNOCENTINE et al., 1999; KINGERY, 1979). Sendo assim, as membranas têm a função de separar fases, em nível molecular, restringindo, total ou parcialmente, o transporte de uma ou várias espécies químicas presentes em uma solução (OLIVEIRA; ZARBIN, apud TIMÓTEO JR, 2007). Os processos de separação por membrana podem ser exemplificados pela Figura 1:

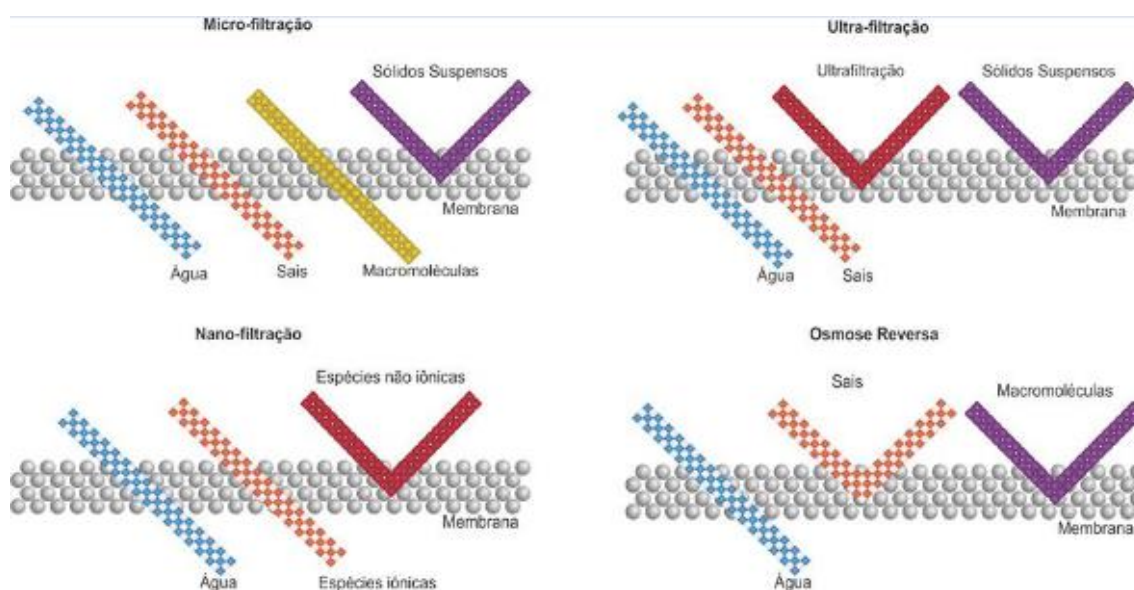


Figura 1: Tipos de membranas e respectivas partículas que passam através delas. (Fonte: Autor, 2016).

Esses processos podem ser movidos pela concentração, quando existe uma concentração entre duas fases separadas por uma membrana semipermeável como ilustra a Figura 2 a seguir.

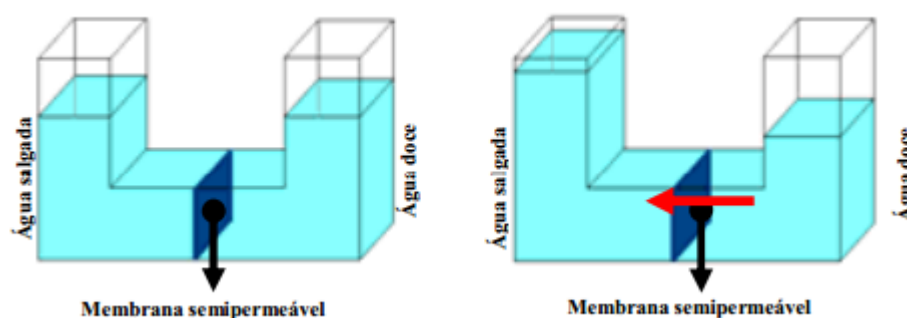


Figura 2: Processos de filtração movidos pela concentração. (Fonte: Timóteo Jr, 2007).

Também podem ser movidos pela pressão, com processos de microfiltração, ultrafiltração, nanofiltração e osmose reversa, a Figura 3 exemplifica o processo movido pela pressão.

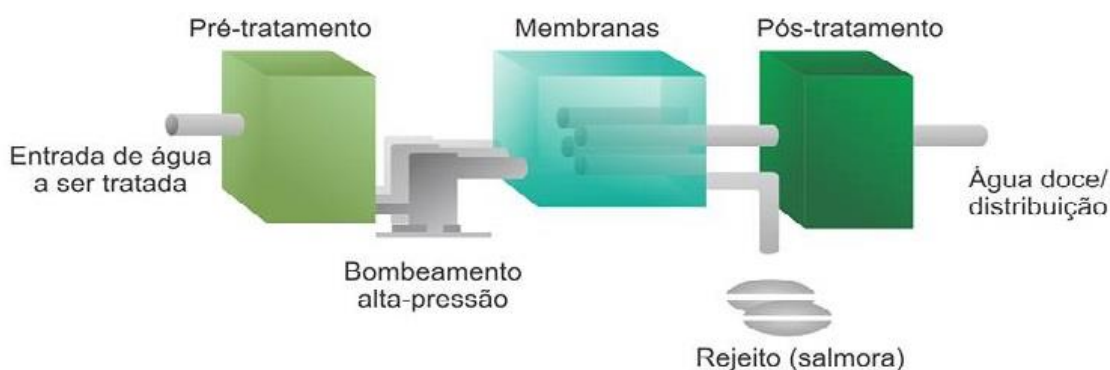


Figura 3: Processo de filtração movido pela pressão (Fonte: Autor, 2016).

Dessa forma, as membranas podem ainda ser naturais ou sintéticas, neutras ou carregadas, sendo classificadas pela sua:

- ✓ Natureza: sintéticas (orgânicas ou inorgânicas) e biológicas (vivas ou não vivas);
- ✓ Estrutura ou morfologia: simétricas (porosas ou não porosas) e assimétricas;
- ✓ Aplicação: separação gasosa, sólido-líquido, gás-líquido, líquido-líquido;
- ✓ Mecanismo de separação: exclusão, difusão, migração num campo elétrico, solubilidade (PARKHUTIK; SHERSHULSKY, apud TIMOTEO JR, 2007).

As membranas sólidas ou sintéticas são distribuídas como simétricas ou assimétricas. As simétricas apresentam uma espessura entre 10 e 200 μm , podendo ser porosas ou não. As membranas simétricas resultaram do desenvolvimento das aplicações industriais das membranas. Estas são constituídas por uma camada densa homogênea, muito fina, cuja espessura pode variar entre 0,1 e 0,5 μm , suportada por uma camada porosa com espessura entre 50 e 150 μm . Estas membranas combinam a elevada seletividade de uma membrana densa com a elevada permeação de uma membrana muito fina (PARKHUTIK; SHERSHULSKY, apud TIMOTEO JR, 2007).

A resistência mecânica do conjunto é devida à camada de suporte que, pela sua porosidade, não introduz grande resistência hidráulica, isto é, permite fluxos elevados. Existem ainda membranas compostas que são membranas assimétricas constituídas por duas ou mais camadas de materiais diferentes podendo, cada camada, ser otimizada independentemente (PARKHUTIK; SHERSHULSKY, apud TIMOTEO JR, 2007).

As membranas de alumina anódica são obtidas através da dissolução do alumínio metálico que está separado da membrana por uma barreira tipo filme óxido. A superfície do metal subjacente à barreira tipo filme, não é fina, mas apresenta uma forma côncava devido à impressão dos poros. Tipicamente banhos eletroquímicos que formam estas estruturas porosas, são soluções aquosas de ácido crômico, fosfórico, oxálico e sulfúrico. A alta população dos canais cilíndricos altamente ordenados ($10^{12}/10^{13} \text{ m}^{-2}$) tendo um aspecto radial extremamente alto faz com que estas membranas sejam aplicadas na alta tecnologia de impacto como, receptores e/ou moldes de nanodispositivos. Também podendo ser usada em aplicações mais tradicionais, como micro e ultrafiltração, devido a sua baixa massa e resistência ao fluxo, além de ser quimicamente inerte e termicamente estável. (ASOH et al., apud TIMOTEO JR, 2007).

3.2 MEMBRANAS INORGÂNICAS

Várias membranas inorgânicas estruturadas a partir de metais, polímeros inorgânicos, além das cerâmicas, têm sido propostas para a filtração de líquidos e gases. O interesse na utilização de membranas inorgânicas vem crescendo, desde a obtenção da consistência da qualidade, e a disponibilidade de comercialização de membranas cerâmicas com distribuição de tamanho de poro pequeno. As membranas inorgânicas

exibem propriedades físicas e químicas específicas, que são parcialmente demonstradas pelas membranas orgânicas, ou muitas vezes nem são mostradas por estas. Um dos exemplos disso é a sua capacidade de suportar elevadas temperaturas, podendo ser esterilizadas a vapor e autoclavadas e suportar o fluxo de água, mantendo a melhor estabilidade estrutural sem problemas de inchamento ou compactação. Além de apresentarem ainda a capacidade de suportar ambientes mais ásperos quimicamente e não estão sujeitas a ataques microbiológicos (FLEMING, apud TIMOTEO JR, 2007).

Atualmente, aços inoxidáveis microporosos, prata e membranas cerâmicas como alumina e zircônia, estão disponíveis no mercado e as membranas de alumina têm ganhado aceitação no processo de separação de fases líquidas, filtração de gases ou sistemas biológicos (MARTINS, 2001). Para exemplificar, tem-se o trabalho realizado por Gong et al. (2003), onde cápsulas de alumina porosa foram preenchidas com moléculas fluorescentes e seladas com silicone. O sistema foi depositado numa solução salina sob agitação e sua fluorescência foi acompanhada ao longo do tempo. Houve a difusão das moléculas presas nas cápsulas de acordo com a variação de tamanho dos poros da alumina. Isto tornará possível o uso de tal sistema no controle do tempo em que um medicamento é liberado das cápsulas para o corpo do paciente (GONG et al., apud TIMOTEO JR, 2007).

3.3 MÉTODOS DE PREPARAÇÃO

Um método de preparação de membranas com distribuição de poros finos e pequenos incide na oxidação anódica, na qual, ao lado de uma fina folha de alumínio de alta pureza, ocorre anodicamente o crescimento de uma camada através de um eletrólito ácido, como oxálico, sulfúrico ou fosfórico, em temperatura ambiente, e, onde a parte não afetada do metal é atacada por um ácido forte, geralmente o clorídrico, a fim de evitar o fechamento dos poros (BOCCHETTA et al., apud TIMOTEO JR, 2007).

Membranas assimétricas do óxido do alumínio que são preparadas por esses processos geralmente são constituídas de duas regiões: uma volumosa camada de poros com tamanhos médios de diâmetro em torno de 0,1µm; e, uma delgada camada de membrana seletiva com fina porosidade junto ao metal. O diâmetro do poro depende fortemente do eletrólito usado, sendo 100, 200 e 300 Å quando são respectivamente

utilizados os ácidos sulfúrico, oxálico e fosfórico. As membranas obtidas sem pós-tratamento, não são estáveis a longas exposições a água. Calcinação ou tratamento hidrotérmico a 35-80°C, são necessários para promover estabilidade à membrana (HSIEH; BHAVE; FLEMING, apud TIMOTEO JR 2007).

Para que ocorra a anodização, é necessário um sistema de pilha de corrosão eletroquímica, formada por quatro elementos fundamentais, como exemplifica a Figura 4.

- ✓ Área anódica: superfície onde se verifica a corrosão (reações de oxidação);
- ✓ Área catódica: superfície protegida onde não há corrosão (reações de redução);
- ✓ Eletrólito: solução condutora ou condutor iônico que envolve simultaneamente as áreas anódicas e catódicas;
- ✓ Ligações elétricas entre as áreas anódicas e catódicas. (TIMOTEO JR, 2007).

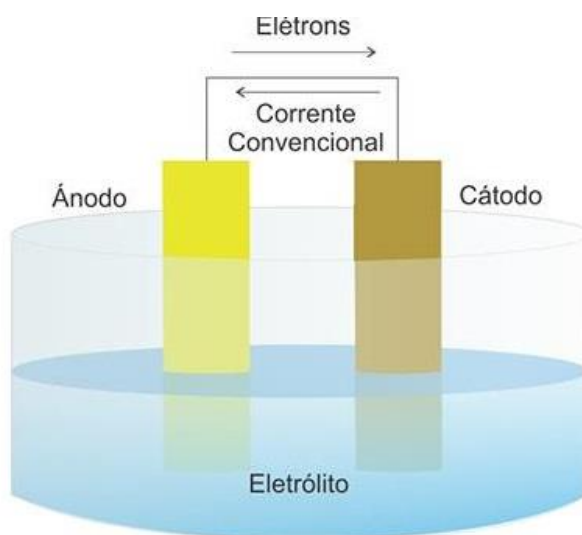


Figura 4: Pilha de corrosão eletroquímica (Fonte: Autor, 2016).

Como consequência dos diferentes potenciais dos eletrodos, temos o aparecimento das pilhas de corrosão, em dois pontos da superfície metálica, com a devida diferença de potencial entre eles.

Na área catódica que é uma área protegida (não ocorre à corrosão), as reações (1) e (2), são de redução de íons do meio corrosivo, onde as principais reações são:

- ✓ Em meios aerados – caso de água do mar e naturais

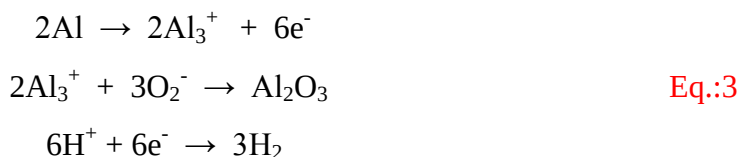


- ✓ Em meios desaerados – caso de águas doces industriais



O crescimento anódico é decorrente da presença do campo elétrico. Já os processos eletroquímicos envolvidos na reação são devidos às migrações de íons que reagem com os componentes da solução eletrolítica e produz um composto insolúvel, formando um filme superficial no eletrodo. De modo que, o metal a ser oxidado (anodo) é ligado ao polo positivo de uma fonte de corrente contínua, e o outro metal (catodo), geralmente resistente ao eletrólito, é ligado ao polo negativo. Dessa forma, ocorre o crescimento de uma camada óxida porosa, chamada alumina anódica porosa (MARTINS, apud TIMOTEO JR, 2007).

Durante o crescimento do filme poroso, os processos de migração dos ânions de oxigênio da interface óxido/solução, em direção ao eletrodo de alumínio e a formação de gás hidrogênio no catodo ocorrerão de acordo com as seguintes reações da Equação 3:



3.4 TIPO DA CAMADA FORMADA E ESPESSURA

Membranas de alumina anódica exibem uma ordenação altamente porosa em sua estrutura, consistindo numa disposição de células hexagonais, cada uma delas com um poro central perpendicular à superfície e no fundo dos poros formam-se uma camada barreira, que separa o óxido, em formação, do alumínio (ONO; SAITO; ASOH, 2003), como descrito na Figura 5 abaixo.

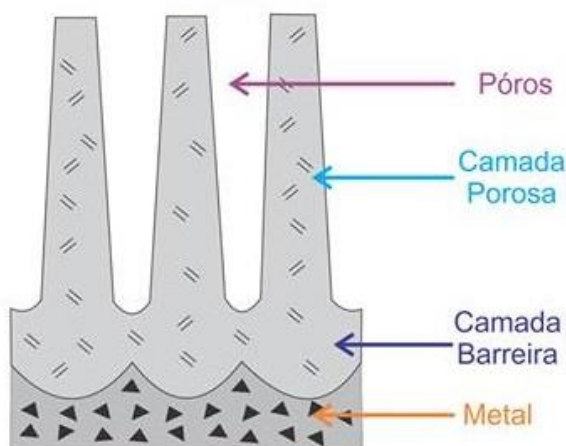


Figura 5: Aspecto da camada anódica, cultivada sobre o alumínio metálico (Fonte: Autor, 2016).

O crescimento dos filmes porosos apresenta uma dependência da densidade de corrente, temperatura, voltagem e tempo de anodização, pois neste caso as ações solventes do eletrólito, que varia com a temperatura, vão determinar o tipo de filme e sua espessura máxima. Em baixas temperaturas (0°C a 5°C), a camada porosa é mais resistente, já a altas temperaturas (60°C a 75°C), o filme é mais delgado e menos resistente do que filmes crescidos a temperatura ambiente (THOMPSON, apud TIMOTEO JR 2007).

3.5 APLICAÇÕES DA ANODIZAÇÃO

Tendo em vista os benefícios da anodização (resistência às intempéries, dureza superficial, resistência à água, resistência elétrica, resistência à abrasão e possibilidade de pintura, coloração eletrolítica, e tingimento), seu processo tem sido aplicado em muitas indústrias, dentre estas a automobilística, da construção civil, a aeronáutica, a eletrônica, a têxtil, além da energia, aparelhagem médica e de diversas outras indústrias que utilizam artefatos de alumínio e suas ligas (CONSTANTINO et al., apud TIMOTEO JR 2007).

Hoje, estudos com processos de obtenção de membranas cerâmicas são largamente desenvolvidos, devido às propriedades específicas apresentadas pela camada anódica, tais quais, resistências químicas e térmicas, além de não incharem e ser possível controlar o crescimento e a forma dos poros (SANTOS, 2003; HSIEH; BHAVE; FLEMING et al., 1988). São estas as membranas estudadas para utilização como molde de nanomateriais.

3.6 NANOMATERIAIS

Uma nova área de pesquisa, voltada para sistemas formados por estruturas de dimensões da ordem de nanômetros, tem se tornado o foco da ciência atual: a nanotecnologia (TIMOTEO JR, J.F, 2007).

Para Miller (2005), nanotecnologia é a habilidade de manipular átomos e moléculas individualmente para produzir materiais nanoestruturados e microobjetos com aplicações no mundo real. Envolve produção e emprego em sistemas químicos,

físicos e biológicos em escalas que variam de um átomo individual a moléculas de cerca de 100 nanômetros, assim como a integração das nanoestruturas resultantes em sistemas mais complexos. Um nanômetro vale 1×10^{-9} metros. Equivale a 1/80000 do diâmetro do cabelo humano. Tem como símbolo nm. É uma unidade de comprimento do SI, comumente usada para medição de comprimentos de onda de luz visível (400 nm a 700 nm), radiação ultravioleta, radiação infravermelha e radiação gama, entre outras coisas.

Alguns dos eventos históricos mais importantes na era da nanotecnologia estão ilustrados cronologicamente na Tabela 1.

Tabela 1 – Cronologia de alguns fatos mais importantes na história da nanotecnologia

Ano	Fato importante na nanotecnologia
1959	Richard Feynman proferiu a palestra <i>There's a plenty of room at the bottom</i> para a American Chemical Society, no Instituto de Tecnologia da Califórnia (EUA). No seu discurso ele propôs que era possível a manipulação átomo por átomo. Infelizmente nas duas décadas seguintes, as idéias de Feynman ainda não haviam sido concretizadas
1974	O pesquisador na universidade de Tóquio, Norio Taniguchi, atribuiu o nome nanotecnologia ao campo da engenharia em escala submicrométrica
1981	O microscópio de varredura por tunelamento (STM) foi inventado pelos pesquisadores da IBM, Gerd Binnig e Henrich Röhrer
1981	Primeiro artigo científico publicado sobre nanotecnologia por K.Eric Drexler, pesquisador do Instituto de Tecnologia de Massachussetts – MIT
1986	O Instituto Foresight é estabelecido para auxiliar no desenvolvimento e promoção da nanotecnologia, promovendo muitas conferencias sobre nanotecnologia;
	Publicação do livro <i>The engines of creation</i> por K. Eric Drexler, com teorias que ainda continuam revolucionando a nanotecnologia;
	Richard Smalley da Universidade de Rice, descobre os <i>buckminster</i> fulerenos ou <i>buckyballs</i> ;
	Invenção do microscópio de força atômica (AFM), também pelos pesquisadores da IBM, Gerd Binnig e Henrich Röhrer
1996	Richard Smalley desenvolve um método de produção de nanotubos de diâmetros uniformes
1997	A primeira empresa em nanotecnologia é criada a Zyvex

Ano	Fato importante na nanotecnologia
1997	Primeiro dispositivo nanomecânico baseado na molécula de DNA é criado por Ned Seeman
1999	Os cientistas Mark Reed e James M. Tour criaram um interruptor (chave) do “computador molecular” usando uma única molécula
2000	Pesquisadores da Universidade de Rice desenvolveram métodos de transformação de nanotubos de carbono em estruturas rígidas multicomponentes
2001	Pesquisadores da IBM desenvolvem métodos para o crescimento de nanotubos

Fonte: DURAN; MATTOSO; MORAIS, apud TIMOTEO JR 2012.

Na nanoescala surgem novos fenômenos que não aparecem na macroescala. As forças atuantes sobre os corpos se alteram à medida que as dimensões diminuem, por exemplo, às forças de atrito, gravitacional e de combustão tornam-se de menor importância, enquanto novas forças, como a força eletrostática, ganham relevância. Em escala subatômica, a força de atração eletrostática entre dois prótons é cerca de 10^{36} vezes mais forte que a força gravitacional (DURAN; MATTOSO; MORAIS, 2006; LEY; CAI; ZHANG, 2003). A seguir, a Tabela 2 ilustra noções de efeitos dominantes para os mundos macro, micro e nanométrico.

Tabela 2 – Efeitos predominantes com a redução da escala desde dimensões de metros até angstroms

Unidade de medida	Do tamanho de	Efeitos predominantes
Metro (m) 1,0m	Criança pequena, bicicleta, etc.	Gravidade, atrito, combustão
Centímetro (cm) 0,01m	Polegar humano, moedas, etc.	Gravidade, atrito, combustão
Milímetro (mm) 0,001m	Grão de açúcar, etc.	Gravidade, atrito, combustão, força eletrostática

Micrômetro (μm) 0,000001m	1/40 do diâmetro de um fio de cabelo humano.	Força eletrostática, van der waals, movimento browniano
Nanômetro (nm) 0,000000001m	Comprimento de uma fila de 5 a 10 átomos.	Força eletrostática, van der waals, movimento browniano, mecânica quântica
Angstrom ($\text{\AA}$) 0,0000000001m	1 átomo, 10 vezes o comprimento de onda de um elétron.	Mecânica quântica

Fonte: DURAN; MATTOSO; MORAIS, apud TIMOTEO JR, 2007.

Espera-se que a Nanotecnologia tenha um profundo impacto na economia e na nossa sociedade durante o século 21, talvez comparável à tecnologia da informação ou aos avanços na biologia celular e molecular. Pesquisas científicas e na área de engenharia podem trazer grandes descobertas nas áreas de materiais, manufatura, eletrônicos, medicina, energia, biotecnologia, tecnologia da informação e segurança nacional (BASTOS,2006). Alguns pesquisadores apeteem que a nanotecnologia será o propulsor da próxima revolução industrial.

3.7 MEMBRANAS DE ALUMINA ANÓDICA NANOPOROSAS

As membranas porosas de alumina anódica (Al_2O_3), foram estudadas intensivamente nas últimas cinco décadas (MARTINS, 2001). O processo de anodização em amostras de alumínio puro resultou em membranas de alumina porosa com a presença de nanoporos com parâmetros estruturais controláveis (TIMOTEO JR, 2007). A Figura 6 ilustra a configuração da membrana de alumina anódica.

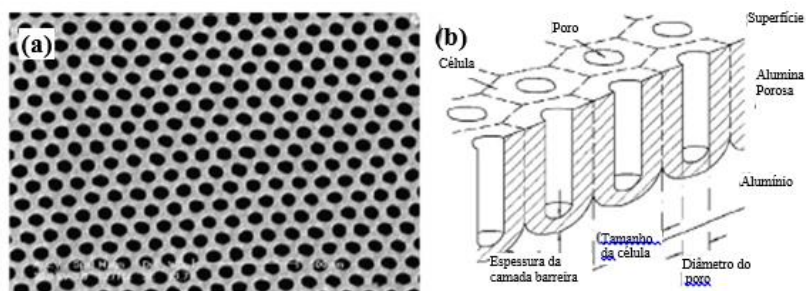


Figura 6: Aspecto da camada anódica, (a); ilustração da estrutura da camada anódica sobre o substrato de alumínio, (b) (Fonte: MARTINS, 2001).

A estrutura das membranas de alumina anódica é disposta como uma embalagem fechada de células sextavadas, cada uma contendo um poro central cilíndrico que é perpendicular à superfície da folha de alumínio subjacente (TIMOTEO JR, 2007).

Os poros se estendem para baixo a uma camada barreira da alumina entre o fundo do poro e a folha de alumínio. Esta camada de barreira não-porosa fina tem uma geometria semi-esférica e côncava, e sua espessura é metade da parede do poro (TIMOTEO JR, 2007). Para as membranas de alumina como preparado, o diâmetro do poro está entre um terço e meio do tamanho da célula (SAKAIRI et al., 2003). Usando soluções ácidas selecionadas para atacar as paredes do poro e conseqüentemente alargar os poros, é possível ajustar o tamanho os diâmetros do poro dentro da célula. Uma das vantagens mais importantes das membranas de alumina anódica é o ajustável diâmetro do poro e tamanho da célula (LEI; CAI; WILDE, 2007). O diâmetro do poro das membranas de alumina (preparadas sem alargamento de poro) é proporcional à tensão de anodização e pode ser ajustado na escala de aproximadamente 10-200 nanômetros (o tamanho correspondente da célula está na escala de aproximadamente 25-420 nanômetros) (ONO et al., apud TIMOTEO JR, 2007).

Normalmente, três tipos de soluções ácidas são usados para a anodização das membranas de alumina: soluções ácidas sulfúricas, oxálicas e fosfóricas. A solução de ácido sulfúrico é apropriada para a preparação das membranas de alumina com poros pequenos que estão na escala de aproximadamente 10-30 nanômetros. A solução de ácido oxálico é apropriada para a preparação das membranas de alumina com poros de tamanho médio (aproximadamente 30-80 nanômetros), já a solução de ácido fosfórico é usada para a preparação das membranas de poro grande, maior de 80 nanômetros (TIMOTEO JR, 2007). O bom ajuste do diâmetro do poro e do tamanho das células das

membranas de alumina pode ser obtido para as membranas pequenas e de tamanho médio de poro. Entretanto, para membranas de alumina com poros grandes (maior do que aproximadamente 100 nanômetros), uma distribuição de tamanho estreita da célula e do tamanho do diâmetro do poro e os arranjos regulares dos poros não podem ser obtidos facilmente (ONO; ISHIGURO, apud TIMOTEO JR, 2007).

Principalmente, os seguintes processos químicos dominam o anodização da membrana de alumina (DESPIC; PARKHUTIK, 1989).

- ✓ A formação dos íons de Al^{3+} na interface do metal/óxido e a distribuição na camada do óxido perto da interface do óxido/metal.



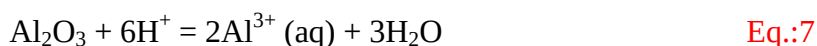
- ✓ A eletrólise da água (uma reação de quebra da molécula da água) ocorre no fundo do poro perto da interface do eletrólito/óxido.



- ✓ Devido ao campo elétrico, os íons de O^{2-} migram para dentro da camada de barreira da interface do óxido/eletrólito para a interface óxido/metal, e reagem com os íons de Al^{3+} , dando forma ao Al_2O_3 :



- ✓ Há uma dissolução, do tipo campo elétrico realçada, do óxido na interface eletrólito/óxido:



No processo de anodização das membranas porosas de alumina, há um balanceamento entre a dissolução campo elétrico realçada do óxido na interface eletrólito/óxido e na formação do óxido na interface óxido/metal. Este balanceamento é crucial à formação das membranas porosas de alumina, pois mantém a espessura da camada de barreira constante no processo inteiro de anodização e permite a propagação do estado estacionário do poro no Al (TIMOTEO JR, 2007). A dissolução campo elétrico realçado do óxido é a característica original da síntese da alumina porosa que a separa da camada barreira da alumina não porosa anodizada em soluções neutras. A formação das disposições sextavadas altamente requisitadas do poro das membranas da alumina é um processo da alto-organização durante a anodização do alumínio (LI et al.,

1998). Sugere-se que as forças repulsivas entre os poros vizinhos na interface metal/óxido promovem a formação das disposições sextavadas requisitadas do poro.

No começo da anodização, há nucleação de poros em posições aleatórias na superfície da folha de alumínio. Enquanto os poros crescem no alumínio com o processo de anodização, os poros se tornam alto-organizados e a regularidade das disposições do poro melhoram. Normalmente a regularidade dos poros e o arranjo dos poros aumentam com o tempo do anodização, especialmente nas primeiras horas. Consequentemente, um processo de uma etapa convencional de anodização com um período relativamente longo de anodização resultará nas membranas de alumina com os poros superiores desordenados e poros regulares no fundo das membranas, isto é, membranas de alumina com regularidade completamente diferente no alto do poro e fundo das membranas (INGUANTA et al., apud TIMOTEO JR, 2007).

Um processo de anodização de dois passos que foi proposto por Masuda e Satoh (1996) realizou com sucesso a fabricação das membranas de alumina com poros regulares por toda a membrana. Neste processo, após uma primeira anodização longa, a primeira camada distorcida de alumina é removida da folha de alumínio, deixando um molde côncavo altamente requisitado na superfície da folha de alumínio (MASUDA; SATOH, 1996). Uma segunda anodização, então, é feita nesta folha de alumínio com superfície-modelada, tendo por resultado membranas de alumina com disposições regulares dos poros em ambos os lados das membranas. Para melhorar a regularidade do poro e a e reduzir a aspereza da superfície das membranas de alumina anódica, alguns pré-tratamentos das folhas de alumínio são necessários antes da anodização, como recozimento e polimento eletroquímico (TIMOTEO JR, 2007).

Para o processo do eletropolimento usam-se, normalmente, soluções provenientes da mistura do ácido e do etanol perclórico nas folhas de alumínio resultando em uma superfície lisa para a anodização. A evidência experimental sugere que os detalhes de topologia da superfície da folha de alumínio, por exemplo, sua aspereza de superfície, é importante para a regularidade da estrutura do poro (CHEN et al., apud TIMOTEO JR, 2007).

Muitos tipos de nano-fios e de nano-tubos foram preparados, nas últimas duas décadas, usando membranas de alumina anódica como moldes, que incluem os metais, semicondutores, carbono, polímeros, e outros tipos de materiais. As disposições do nano-fio e do nano-tubo podem ser liberadas do molde simplesmente removendo a membrana de alumina usando soluções do ácido ou de alcaloide. O tamanho dos nano-

fios e dos nano-tubos pode ser ajustado com o ajuste do poro das membranas de alumina (MENG et al., 2005).

Além da fabricação de nanoestruturas unidimensionais, as membranas de alumina anódica podem ser usadas como o original na fabricação de cópias metálicas e semicondutoras das membranas, algumas das quais tem propriedades físicas e químicas interessantes (TIMOTEO JR, 2007). Devido à maioria dos nano-fios e dos nano-tubos ter sido preparada nas membranas de alumina com a camada de barreira na parte traseira do alumínio, é geralmente difícil fabricar disposições do nano fio ou do nanotubo diretamente sobre substratos (tais como o silício), o que limita extremamente suas aplicações em dispositivos baseados em Silício (LEI et al., 2003).

Além disso, é difícil fabricar nano-materiais zero-dimensional (tais como nanopartículas e nano-furos) sobre os substratos que usam diretamente as membranas convencionais de alumina. Entretanto, seria muito atrativo se as vantagens das membranas de alumina anódica pudessem ser usadas em nanoestruturas de superfície fabricando materiais zero-dimensional sobre os substratos (HAN et al., 2007).

4. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

Foi utilizado, como matéria base para o experimento, lâminas de alumínio retiradas de latas de leite em pó, com área de 56,74 cm². As lâminas escolhidas não continham nenhuma textura superficial e foram cuidadosamente retiradas, evitando seu amassamento.

A metodologia experimental para obtenção das membranas de alumina, foi dividida em duas etapas de anodização do alumínio, por se tratar de um método no qual os tamanhos de poros obtidos, são significativamente pequenos – nanométrico – além da alta organização da distribuição de poros, proporcionando, assim, uma nova gama de aplicações para estas membranas (LEVÄNEM, 2003; ONO et al., 2003).

O experimento foi seguido por seis etapas e, posteriormente, pela etapa de caracterização. Estas etapas estão apresentadas na Figura 7:

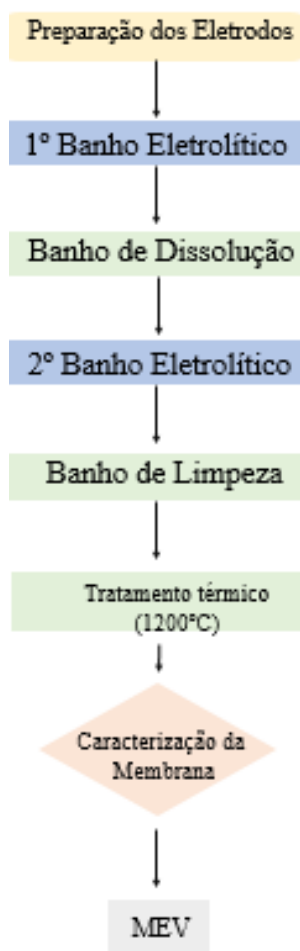


Figura 7: Fluxograma da metodologia do processo de obtenção de membranas de alumina anódica (Fonte: Autor, 2016).

Para que o experimento fosse concluído satisfatoriamente, foram necessários estudos nos processos de anodização e, por conseguinte, escolhido o processo de anodização dura - '*hard anodizing*' - em duas etapas, na qual a camada óxida formada fica mais espessa e contém melhores propriedades físicas necessárias às membranas que serão usadas como molde na preparação de nano-materiais.

Para o procedimento experimental, foram utilizados os seguintes materiais: uma fonte de alimentação (EQ030F), para induzir a polaridade nos eletrodos; placas de alumínio comercial, como eletrodo e contra eletrodo; ácido sulfúrico e água destilada para o banho eletrolítico; acetona PA para limpeza superficial das placas de alumínio; e ácido ortofosfórico para o banho de dissolução.

Para realizar o experimento foram estabelecidas as etapas descritas a seguir:

4.1 PREPARAÇÃO DOS ELETRODOS -

Foram utilizadas duas placas de alumínio comercial para funcionarem como eletrodos da reação eletrolítica. Assim, uma placa de alumínio funcionava como cátodo (polaridade negativa) responsável por doar elétrons e promover a redução dos cátions para si, e a outra placa de alumínio como ânodo (polaridade positiva) com a função de receber elétrons e atrair os ânions para junto de si.

Os cátodos de alumínio têm a vantagem de sofrerem passivação (mais catódico ou mais nobre) devido à formação de uma película pastosa de produto de corrosão. Esta película é denominada película passivante, tornando-se quimicamente inerte. A sua passivação prolonga a vida útil dos cátodos de forma significativa.

Os ânodos de alumínio, porém, têm a desvantagem de serem atacados pelo ácido sulfúrico à temperatura de 30° C, sofrerem corrosão, e em pouco tempo fissuram no nível do líquido da cuba. O ânodo é de alumínio, pois se deseja obter a oxidação do mesmo (ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE CORROSÃO, 2005).

De início, o eletrodo anódico sofreu tratamento térmico de recozimento durante três horas na temperatura de 310° C e foi resfriada a temperatura ambiente, para minimizar tensões internas do material, em seguida foi medido e pesado. Antes e depois

do tratamento térmico as películas sofreram uma decapagem química a base de acetona PA para a retirada de graxas, óleos, resíduos do polimento e da película óxida natural.

4.2 PREPARAÇÃO DO 1º BANHO ELETROLÍTICO –

O seu emprego é de ser fonte de oxigênio. Foi utilizado um béquer de vidro (2l) onde concentrou-se os banhos de anodização, cujo preparação ocorreu com a dissolução de ácido sulfúrico em água com concentração molar de 1,5 mol/L. Sabendo-se dos dados de H_2SO_4 , como $MM = 98g/mol$, $C = 95\%$ e o volume do banho igual a $V = 2L$. Fazendo uma regra de três simples, obteve-se os dados necessários para a preparação do eletrólito, sendo o volume de H_2SO_4 a ser diluído igual a $V = 170mL$.

Para este experimento utilizou-se uma fonte de tensão máxima de 30 V, de corrente contínua para induzir a polaridade nos eletrodos como exemplifica o esquema da Figura 8, além de um sistema com gelo para manter a temperatura do banho próximo dos 5 °C (BOCCHETTA et al., 2003). O banho também foi vigorosamente agitado com a utilização de um agitador magnético.

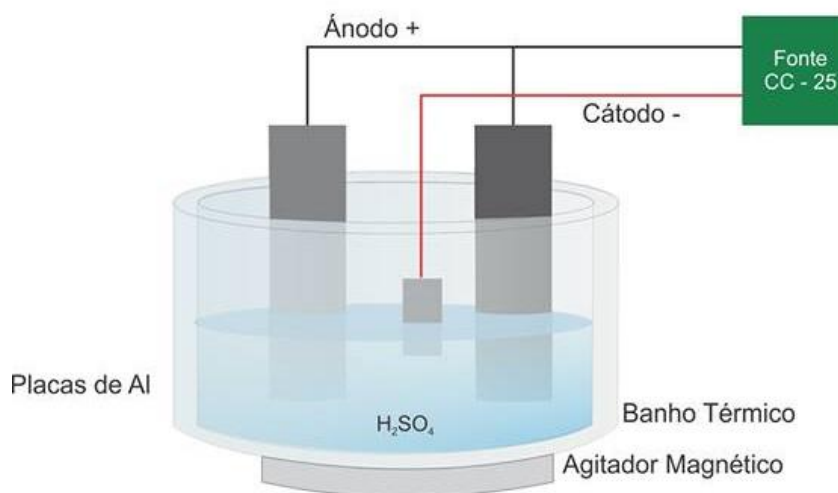


Figura 8: Desenho ilustrativo da montagem do experimento de anodização (Fonte: Autor, 2016).

As reações que ocorreram durante a anodização estão relacionadas na Tabela 3. Cada experimento de anodização teve duração de 120min.

Tabela 3 – Reações junto aos eletrodos

Alumínio (contra eletrodo)	Reação Catódica	$2\text{H}^+_{(\text{Aq})} + 2\text{e}^- \longrightarrow \text{H}_{2(\text{g})}$
		$\text{Al}_{(\text{s})} \longrightarrow \text{Al}^{3+}_{(\text{Aq})} + 3\text{e}^-$
Alumínio (eletrodo)	Reação Anódica	$2\text{Al}^{3+}_{(\text{Aq})} + 3\text{O}^{2-}_{(\text{aq})} \longrightarrow \text{Al}_2\text{O}_{3(\text{s})}$
		$\text{Al}_2\text{O}_{3(\text{s})} + 6\text{H}^+_{(\text{aq})} \longrightarrow 2\text{Al}^{3+}_{(\text{aq})} + 3\text{H}_2\text{O}_{(\text{l})}$
		$\text{Al}^{3+}_{(\text{aq})} + 3\text{An}^-_{(\text{s})} \longrightarrow \text{AlAn}(\text{sal solúvel})$

Fonte: TIMÓTEO JR, 2007.

Depois da montagem do experimento, dá-se início a anodização onde vários parâmetros influenciam na formação da camada anódica, que têm de ser levados em consideração:

- ✓ Concentração do ácido sulfúrico: se a concentração do ácido sulfúrico for aumentada, como consequência haverá aumento no poder de dissolução, assim, os poros tornam-se mais cônicos e aumentam o seu tamanho médio e a sua porosidade aumenta (MARTINS, 2001).
- ✓ Teor de alumínio: para se obter uma boa uniformidade da camada anódica, é necessário ter um controle do teor de alumínio no banho eletrolítico, ou seja, para um teor de até 5g/L, a formação da camada é muito difícil. Enquanto que para uma concentração acima de 15g/L, o banho perde seu rendimento reacional ocasionando irregularidades na camada anódica formada. Por isso, se trabalha com um teor de alumínio entre 5 e 15g/L (LYMAN et al., 1967; MARTINS, 2001).

- ✓ Densidade elétrica: durante o processo se leva em conta a densidade de corrente que não deve ultrapassar os limites trabalhados: (1,2 a 2A/dm²). Uma densidade de corrente superior provocaria um desenvolvimento suplementar de calor no banho, podendo provocar queimaduras no alumínio com desagregação da camada anódica que se torna friável e leitosa (BOCCHETTA et al., 2003; MARTINS, 2001).
- ✓ Temperatura: o aumento da temperatura provoca um poder dissolvente mais acentuado do ácido sulfúrico, o que resulta em camadas mais moles e mais porosas. Sabendo-se que a influência da temperatura é muito relevante, é imprescindível manter a temperatura de anodização em limites muito estreitos onde a tolerância é de ± 2 °C. (BOCCHETTA et al., 2003; SANTOS, 2003).
- ✓ Voltagem: é resultado dos parâmetros de anodização, geralmente situa-se entre 15 e 25 Volts (voltagem utilizada no experimento). Influencia na porosidade da camada anódica (SANTOS, 2003). Segundo Lyman et al. (1967), quanto menor a temperatura do banho anódico maior deve ser a tensão para manter uma densidade de corrente constante e, assim, promover o aumento da espessura da camada.
- ✓ Espessura da camada: a espessura da camada é praticamente proporcional ao produto da densidade elétrica e tempo de anodização. Se a densidade elétrica for constante, então a espessura aumenta proporcionalmente e linearmente com o tempo de anodização (TIMÓTEO JR, 2007).

No desenvolvimento de qualquer camada anódica são considerados os dois processos que ocorrem simultaneamente com velocidades diferentes. Um deles é a formação da camada anódica e esta depende da tensão aplicada, da densidade da corrente elétrica que atravessa a peça e da resistência total do sistema (TIMÓTEO JR, 2007). O outro processo consiste na dissolução da camada que se forma que está em contato com o banho. Este último processo depende da concentração e do poder dissolvente do eletrólito, assim como da temperatura do meio. No entanto, em ambos os casos se deve considerar o tempo de operação (BOCCHETTA et al., 2003; MARTINS, 2001).

4.3 BANHO DE DISSOLUÇÃO –

Foi utilizada uma placa de Petri com uma dissolução de ácido ortofosfórico (30%) em água destilada a 25°C, durante 5 minutos. Este banho é responsável pela retirada da primeira camada de alumina anódica crescida na placa. Favorecendo o crescimento da camada anódica com poros mais controlados.

4.4 2º BANHO ELETROLÍTICO –

O 2º banho eletrolítico seguiu os mesmos padrões do primeiro. Necessário para o crescimento da última camada de alumina anódica.

4.5 BANHO DE LIMPEZA –

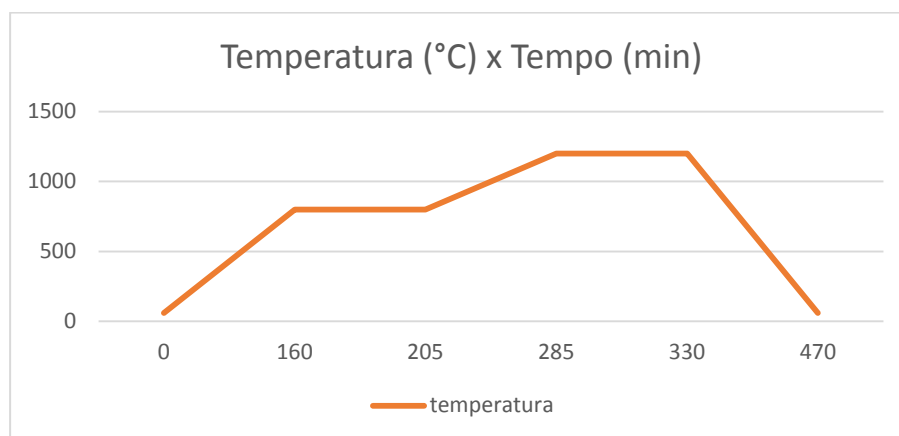
O banho de limpeza foi realizado em uma placa de petri com água destilada durante 1 minuto, para retirar restos de alumínio, ácido ou outras impurezas da membrana.

4.6 TRATAMENTO TÉRMICO –

Depois do banho de limpeza, as membranas foram tratadas termicamente a 1200°C. De início, o forno estava aquecido a 60°C e foi aquecendo a 5°C/min até atingir 800°C onde ficou em isoterma por 45 minutos. Após esse tempo, elevou-se a temperatura para 1200°C na mesma proporção de 5°C/min, onde novamente ficou em isoterma por 45 minutos, como ilustra o Gráfico 1. Em seguida, as membranas foram resfriadas no forno com taxa de resfriamento de 10°C/min até os 60°C.

Assim, o processo todo durou 470 min. Todo o esquema está representado no gráfico 1. As temperaturas foram estipuladas de acordo com estudos na área de sinterização de membranas de alumina, realizadas por TIMOTEO JR, 2007.

Gráfico 1: Tempo e temperaturas de sinterização das membranas de Alumina.



Fonte: Autor, 2016.

4.7 MEV (MICROSCÓPIO ELETRÔNICO DE VARREDURA) –

Por se tratar de um material cerâmico, não condutor de eletricidade, as membranas sinterizadas foram submetidas ao processo de recobrimento via *Sputtering*, equipamento de marca QUORUM modelo Q150RES, para receberem uma camada de material condutor. Nesse caso, a amostra foi bombardeada eletricamente e recebeu uma camada de 6nm de ouro.

A microestrutura das amostras foi analisada em um microscópio eletrônico de varredura (MEV) TESCAN VEGA3. Onde o objetivo da análise realizada por este equipamento foi visualizar a superfície das amostras em aumentos de 1.000X, 5.000X, 10.000X e 45000X, entre outros.

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Neste capítulo, foram analisadas e discutidas as micrografias dos materiais obtidos antes e após o tratamento térmico e antes e após a anodização.

5.1 PLACA DE ALUMÍNIO RECOZIDO

A micrografia apresentada na Figura 9 mostra a placa de alumínio metálico após o tratamento térmico de recozimento a 310° durante 3 horas. Ao analisar a micrografia, sem ataque químico superficial, o que impediu a revelação da sua microestrutura, é possível observar as linhas de orientação da microestrutura, que possivelmente são resultantes do processo de laminação da amostra.

Portanto se ressalta a necessidade do processo de recozimento para diminuir essa pré-texturização do material, pois a presença de rugosidade superficial da placa causada pela microestrutura deformada da placa de alumínio está relacionada com o crescimento heterogêneo da camada anódica.

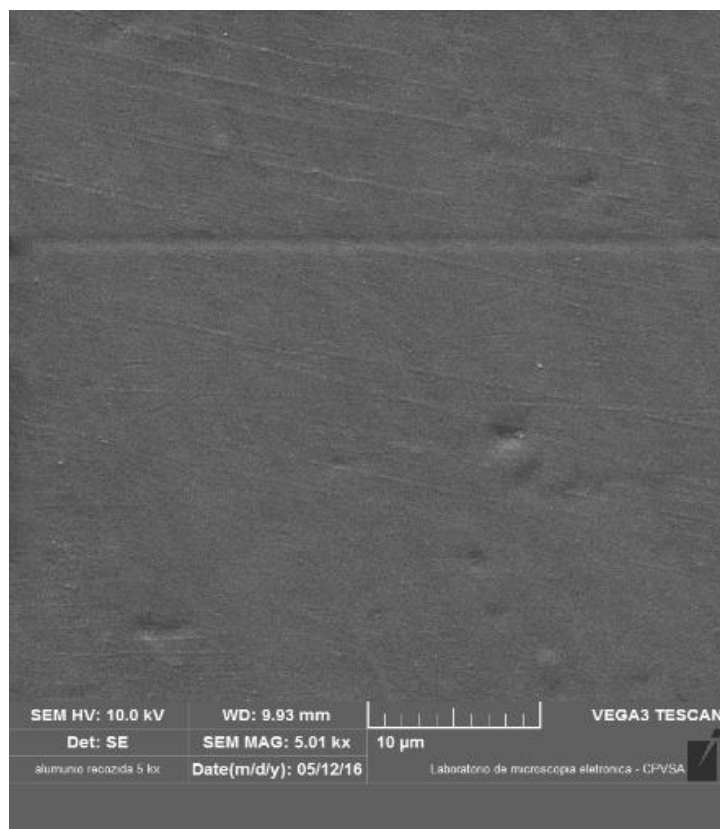


Figura 9: MEV da amostra de Alumínio recozido. Aumento de 5.000X

Na micrografia a seguir, foi feito um recorte transversal na placa de alumínio de modo que ficou apoiada em pé no suporte. Ela mostra a imagem da placa de alumínio antes da anodização com ampliação de 268X. Nesta imagem é possível verificar a espessura da plaquinha de alumínio que serviu como eletrodo para a anodização. Como mostrado na Figura 10, ela apresenta um espessura variando entre 75 e 100µm. Esta micrografia é importante pois vai servir de comparativo com a espessura da camada formada após a anodização.

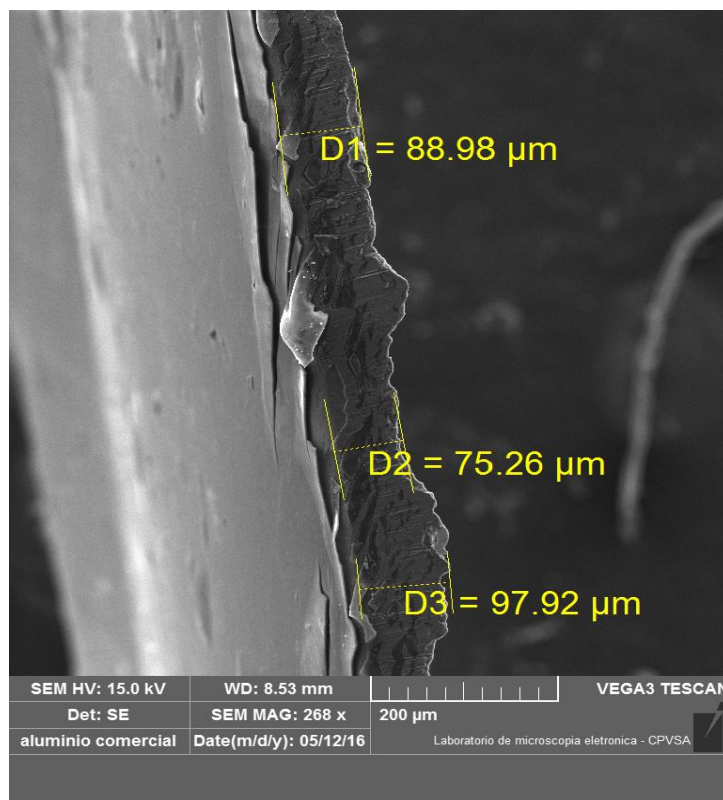


Figura 10: MEV da espessura da amostra de Alumínio recozido. Aumento de 268X.

5.2 PLACA DE ALUMÍNIO ANODIZADA

Os resultados da microscopia eletrônica de varredura permitem acompanhar as modificações morfológicas das membranas tratadas quimicamente e termicamente. Na Figura 11 é possível ver a superfície da amostra com camada de alumina crescida após a primeira etapa de anodização. Nesta etapa é possível ver ainda as linhas de orientação causadas pelo processo de laminação da placa de alumínio metálico. Mas já é possível observar a presença da estrutura porosa evidenciando que a camada cresceu por cima do substrato metálico.

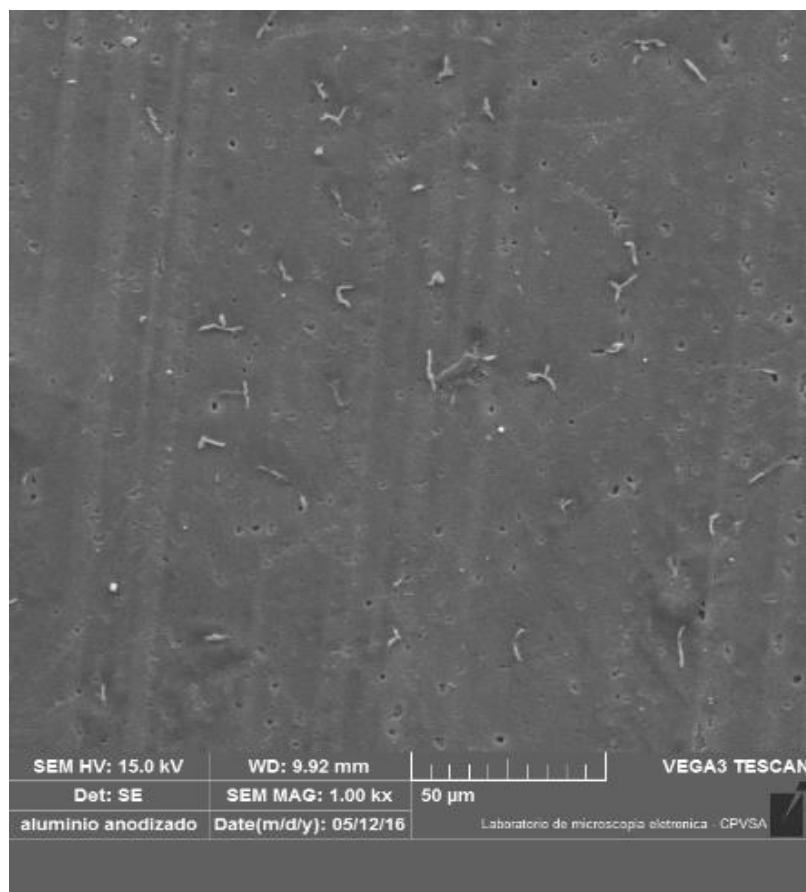


Figura 11: MEV da amostra do Hidróxido de alumínio recozido a 310°C. Aumento de 1.000 X.

Com o aumento de 1.000 X já é possível ver a estrutura porosa. Contudo, ainda existem linhas de orientação preferencial dos grãos devido ao processo de laminação da amostra de alumínio, o que corrobora com o crescimento desordenado dos poros.

Observa-se que a camada anodizada apresenta uma microestrutura formada por grãos de tamanho uniformemente variados. Porém ainda não é possível verificar se a estrutura uniforme de grãos está envolvida por uma rede de poros intercomunicantes.

Após a primeira anodização, a membrana sofreu ataque químico com ácido ortofosfórico 30% para a retirada da primeira camada porosa crescida com poros heterogêneos e também para fazer a decapagem superficial da placa de alumínio, com o objetivo de reduzir rugosidade do material que serviu como substrato para o crescimento da camada anódica. Após este procedimento, foi realizada a segunda anodização para obtenção da camada anódica porosa com crescimento controlado dos grãos.

5.3 TRATAMENTO TÉRMICO DAS MEMBRANAS A 1200°C

O tratamento térmico foi necessário para que ocorresse a transformação de fase do material, passando de amorfo (gibbsita), para o cristalino (α -alumina), suas estruturas são ilustradas nas Figuras 12 e 13, respectivamente:

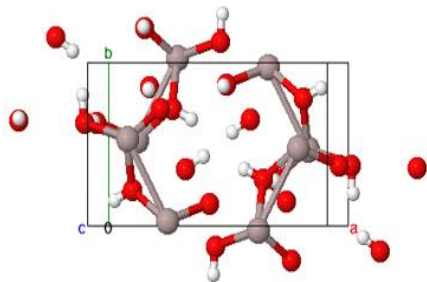


Figura 12: Estrutura cristalina da Gibbsita. (Fonte: American Mineralogist, 2016).

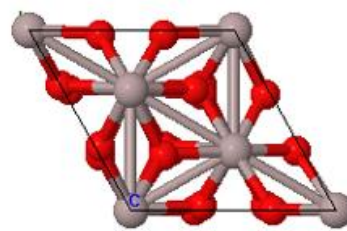


Figura 13: Estrutura cristalina da Alumina α . (Fonte: American Mineralogist, 2016).

O tratamento térmico também tem o objetivo de aumentar resistência mecânica e controlar a porosidade da membrana. A Figura 14 mostra a micrografia da membrana tratada termicamente a 1200°C. É possível observar a estrutura porosa formada, ela tem uma aparência texturizada com a presença de poros de tamanhos e formas bastante variados. Neste aumento de 20.000 vezes, é possível observar poros com tamanhos variando entre 34 e 88 μm .

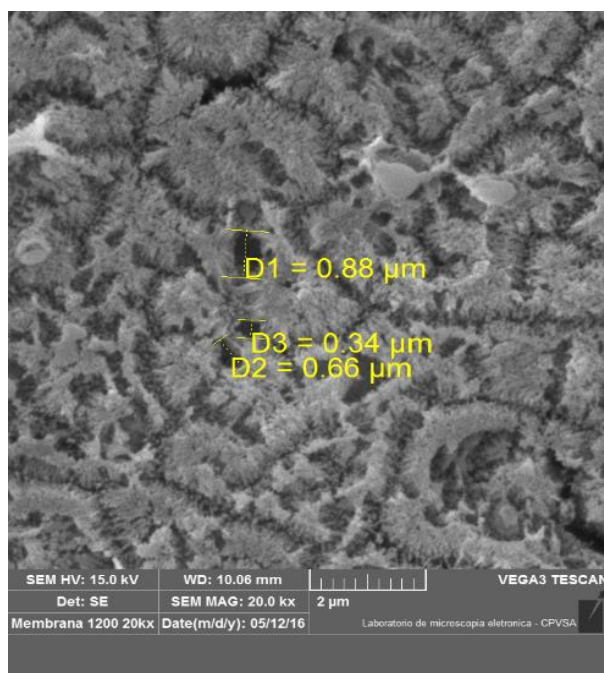


Figura 14: MEV da membrana sinterizada a 1200°C. aumento de 20.000 X

5.3.1 MEMBRANAS ANODIZADAS ANTES E APÓS SINTERIZAÇÃO

As figuras 15 e 16 representam as micrografias das amostras de hidróxido de alumínio e de Alumina, respectivamente. Ambos com aumento de 10.000 X.

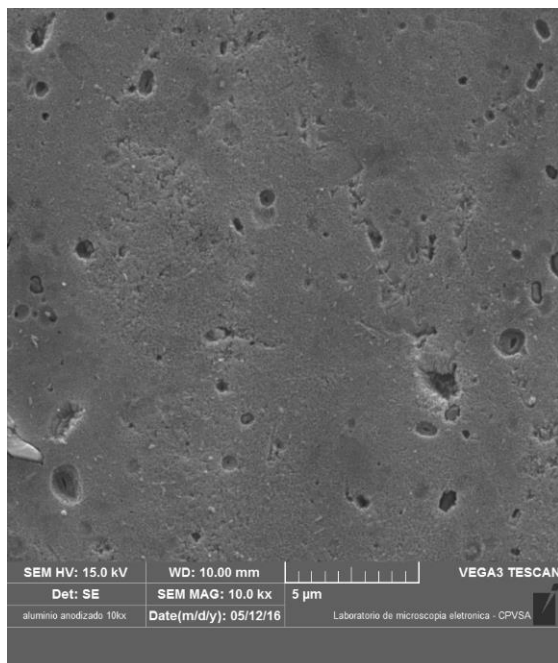


Figura 15: MEV da membrana de Hidróxido de Alumínio. Aumento de 10.000 X.

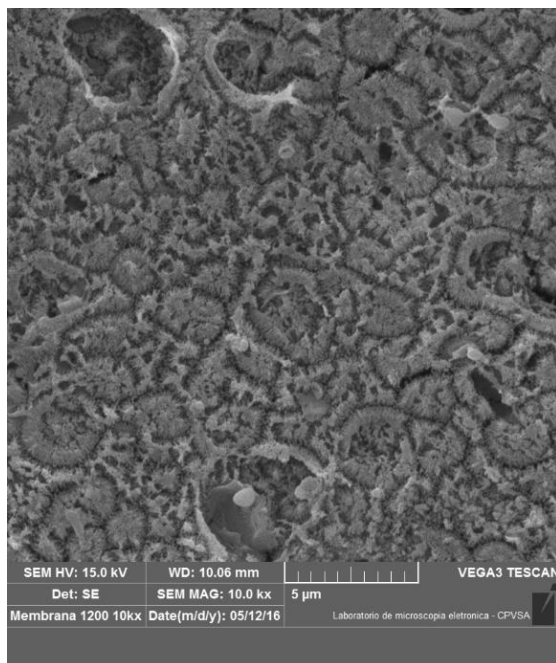


Figura 16: MEV da membrana de Alumina. Aumento de 10.000 X.

No Hidróxido de alumínio é possível observar que a estrutura dos poros é irregular com tamanhos e formatos heterogêneos. O ataque químico utilizado para a retirada da primeira camada anódica favoreceu o crescimento da estrutura porosa com presença de mais poros, menores e profundos.

Fica evidente quando se compara as micrografias, a diferença de porosidade e distribuição dos poros entre elas, onde a membrana de alumina apresenta uma rede de poros intercomunicantes com poros maiores e poros menores demonstrando a grande área superficial deste material. Isto permite afirmar que a membrana de alumina anódica apresenta porosidade controlada e consequente possibilidade de aplicação na filtração de fluídos.

5.4 MICROTUBOS DE ALUMINA

Um dos objetivos do presente trabalho foi determinar a temperatura de tratamento térmico para promover a sinterização das membranas e concomitantemente com este processo, o enrolamento das mesmas. Porém, como conhecido pela literatura, o hidróxido de alumínio (gibbsita), se transforma em α -alumina (corundum), somente acima de 1100° C. Devido isto, a temperatura escolhida para o tratamento térmico foi de 1200° C.

Após o tratamento térmico, foi possível observar o processo de enrolamento das membranas. Segundo TIMOTEO JR (2012) isso foi possível por conta não somente da temperatura, mas também pela presença do elemento sulfuroso (SO^{3-}), que causou uma tensão superficial nas membranas favorecendo o seu enrolamento.

TIMOTEO JR (2012) afirma que:

“As membranas que apresentaram a característica de enrolamento tinham sido pouco atacadas durante o procedimento de dissolução da camada barreira e abertura dos poros profundos. E dessa forma, tinham deixado resíduos de enxofre, impregnados nas membranas”.

A Figura 17 ilustra a micrografia da vista geral dos microtubos obtidos após o tratamento térmico de sinterização à 1200° C.

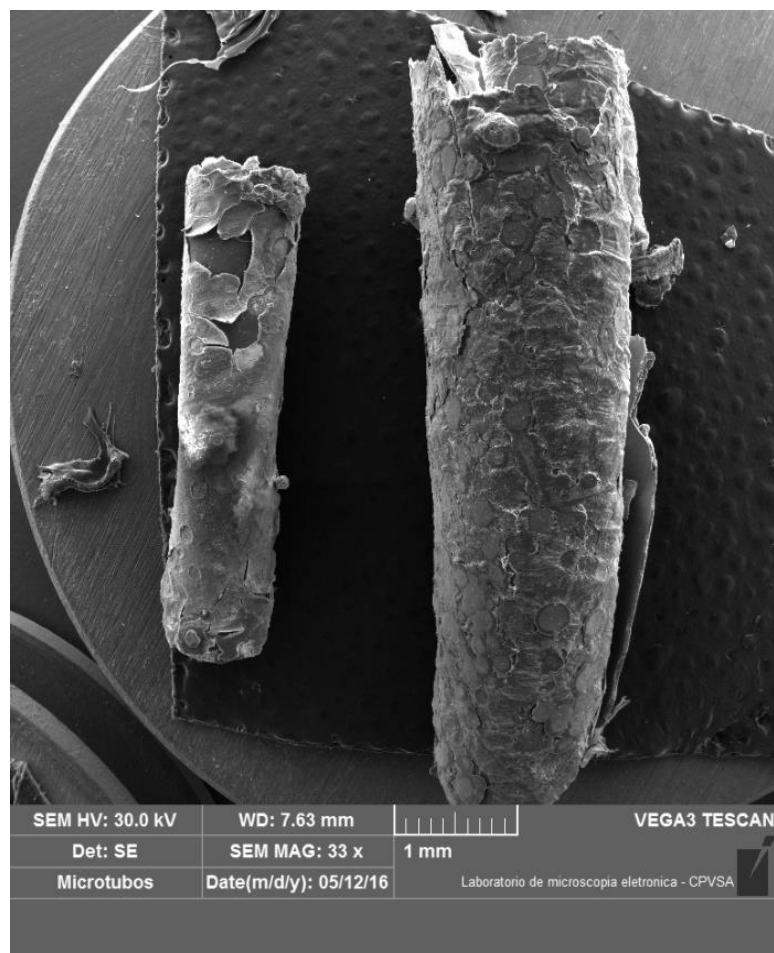


Figura 17: Microtubos de alumina. Aumento de 33X.

A partir da análise da micrografia, é possível afirmar que os diâmetros dos microtubos variam entre 0,5 e 1mm, isto mostra a necessidade em melhorar os parâmetros no processo de obtenção da membrana. Como por exemplo, os controles de temperatura do eletrólito e potencial eletrolítico das células, que influenciam diretamente no tamanho, forma e crescimento dos poros, e indiretamente no formato dos microtubos.

Apesar da pouca uniformidade dos microtubos obtidos, este materiais apresentam características intrínsecas à alumina, como, resistência à altas temperaturas, inertibilidade química, alta durabilidade, pouco desgaste e possibilidade de limpeza facilitando seu reuso em filtros.

Estas características mais do que tornam este material extremamente interessante para aplicação em filtros, na verdade abre um novo leque de possibilidades de processos de filtração, podendo ser utilizados em filtragem de fluidos a altas temperaturas, pois

estas membranas fundem acima de 2000° C e podendo ser utilizadas também na indústria de materiais refratários.

5.4.1 SUPERFÍCIE EXTERNA DOS MICROTUBOS.

A micrografia mostrada na Figura 18 revela a superfície externa do microtubo com aumento de 10.000 X. Nesta imagem é possível observar maioritariamente a presença de uma estrutura mais homogênea e não porosa, o que notadamente é uma característica necessária aos microtubos, uma vez que impede possível extravasamento do fluido e confina o mesmo no interior do microtubos durante a filtração.

Contudo ainda é possível verificar a existência de “marcas” de poros que foram fechados durante o processo de sinterização das membranas.

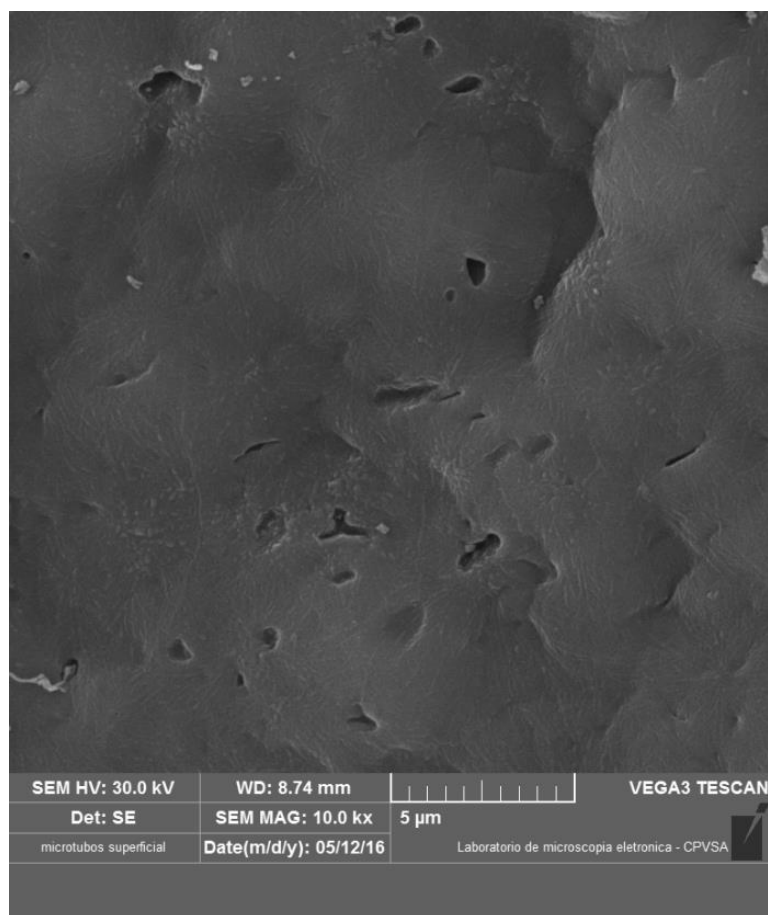


Figura 18: MEV da superfície de um microtubo. Aumento de 10.000 X.

5.4.2 SUPERFÍCIE INTERNA DOS MICROTUBOS

A Figura 19 ilustra a ampliação da superfície da região interna do microtubo com aumento de 20.000X. Esta micrografia revela uma perceptível regularidade estrutural na trama dos poros, onde é possível observar, diferentemente da superfície externa mostrada anteriormente, uma alta porosidade com presença de poros grandes e pequenos.

Esta característica na morfologia do material é interessante, pois aumenta a área superficial do microtubos e favorece o processo de filtração. Além disso, existem estudos onde foram obtidos nanofios de níquel utilizando membranas de alumina anódica como substrato, a partir da eletrodeposição de níquel (LOVISA, 2011). Isto abre mais uma possibilidade de aplicação das membranas, de depositar elementos filtrantes nos poros dos microtubos com o objetivo de melhorar a eficiência.

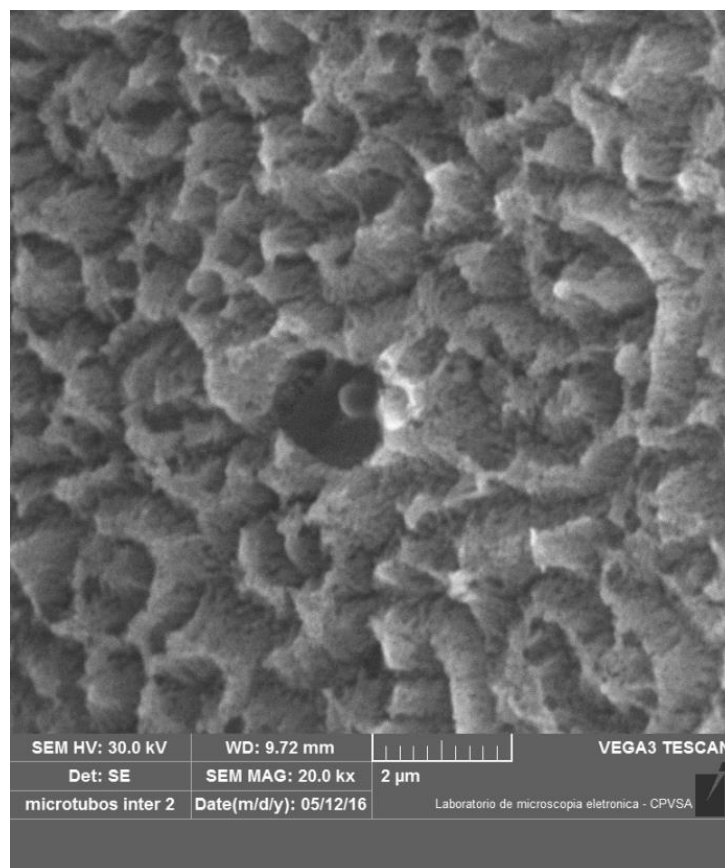


Figura 19: MEV da região interna do microtubo. Aumento de 20.000 X

A micrografia da Figura 20, a seguir, mostra a espessura da camada anódica dos microtubos, nesta imagem é possível ver na região mais a esquerda, a estrutura dos poros homogêneos que se refere à parte interna dos microtubos. Já na região central, é possível verificar a estrutura colunar dos poros que cresceu perpendicularmente à superfície da placa de alumínio. Na imagem, a membrana está com uma espessura de aproximadamente $27\mu\text{m}$.

Em comparação com a espessura da plaquinha de alumínio metálico mostrado na Figura 9, pode-se verificar que houve uma redução considerável da espessura inicial, isto denota uma falta de controle de parâmetros, uma vez que o esperado era que a espessura da camada anódica, fosse aproximada à espessura da camada de alumínio metálico.

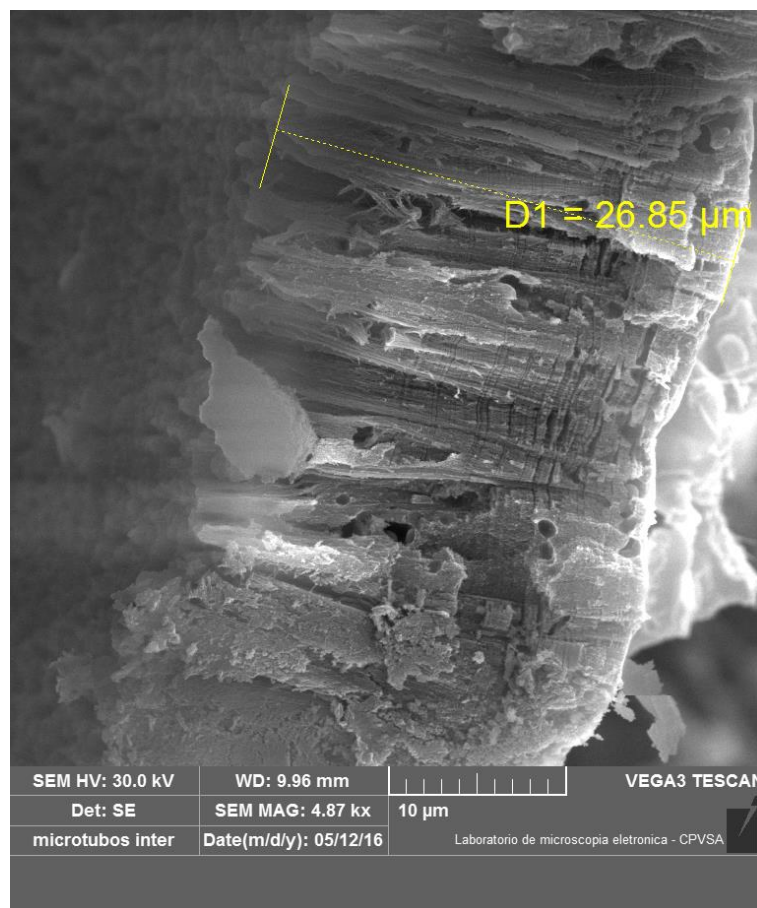


Figura 20: MEV da região interna do microtubo. Aumento de 20.000 X

Finalmente, após a análise das micrografias obtidas via MEV, foi possível observar toda estrutura das camadas de alumínio metálico antes da anodização e das

membranas de alumina anódica, após o tratamento térmico de sinterização à 1200° C. Foi possível observar a morfologia e tamanho dos poros crescidos a partir do processo de anodização em duas etapas, bem como também foi possível verificar com detalhes a superfície dos microtubos.

Este trabalho teve o objetivo de estudar a obtenção de microtubos de alumina anódica, bem como avaliar a possibilidade de utilizar esse novo material para a filtração de fluidos, como por exemplo, a água servida pela CAERN à comunidade do Município de Pau dos Ferros. Nas conclusões serão citadas as principais contribuições do trabalho e sugestões para trabalhos futuros.

6. CONCLUSÃO

A membrana antes do recozimento apresentava uma estrutura regular, heterogênea e com impressões do processamento por laminação. Após os processos de anodização e ataque químico, obteve-se membranas de hidróxido de alumínio com estrutura amorfa.

Após o tratamento térmico obteve-se a estrutura cristalina da alumina, que passou pelo MEV, para análise da sua morfologia superficial.

Antes do tratamento térmico as membranas de alumina anódica eram planas, após o tratamento térmico tenderam ao empenamento e algumas se enrolaram completamente corroborando com um dos objetivos do trabalho.

As membranas adquiridas neste trabalho se mostraram versáteis para serem, utilizadas nas mais diversas situações, podendo ser aplicadas para obtenção de nanomateriais, como, por exemplo, nanofiltros; meio poroso com estabilidade térmica para catálise e microfiltração com possível deposição de elementos filtrantes para melhorar a eficiência do filtrante.

6 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. ASOH, H. et al. Growth of anodic porous alumina with square cells. **Electrochimica Acta**, v. 48, 2003.
2. ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE CORROSÃO. **Corrosão**. Disponível em: <<http://www.abraco.org.br/corros15.htm>>. Acesso em: 14 nov. 2005.
3. BASTOS, Ricardo Martins de Paiva. **NANOTECNOLOGIA: UMA REVOLUÇÃO NO DESENVOLVIMENTO DE NOVOS PRODUTOS**. 2006. 35 f. Tese (Doutorado) - Curso de Engenharia de Produção, Uff, Juiz de Fora, 2006.
4. BOCCHETTA, P. et al. Influence of initial treatments of aluminium on the morphological features of electrochemically formed alumina membranes. **Elsevier Science B.V**, 2003.
5. CESOL HP. **Osmose**. Disponível em: <<http://www.geocities.com/CollegePark/Bookstore/8237/osmose/osmose.htm>>. Acesso em: 14 nov. 2005.
6. CHEN, W. et al. An environment-friendly electrochemical detachment method for porous anodic alumina. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 600, p. 257–264, 2007.
7. CONSTANTINO, V. R. L. et al. Preparação de compostos de alumínio a partir da bauxita: considerações sobre alguns aspectos envolvidos em um experimento didático. **Química Nova**, v. 25, n. 3, p. 490-498, 2002.
8. DELCOLLE, Roberta. **Projeto e manufatura de membranas cerâmicas via prensagem isostática para separação em emulsões óleo vegetal/água por microfiltração tangencial**. 2010. 149 f. Tese (Doutorado) - Curso de Engenharia Mecânica, Escola de Engenharia de São Carlos, São Paulo, 2010.
9. DESPIC, A., PARKHUTIK, V.P. Electrochemistry of aluminum in aqueous solutions and physics of its anodic oxide. In: BOKRIS, J.O.; WHITE, R.E.; CONWA, B.E. (Orgs.). **Modern aspects of electrochemistry**. New York: Plenum Press, 1989. p. 401–504.
10. DURAN, N.; MATTOSO, L. H. C.; MORAIS, P. C. Nanotecnologia: introdução, preparação e caracterização de nanomateriais e exemplos de aplicação. São Paulo: Artliber Editora, 2006.

11. FERREIRA, O. P. Nanotubos e nanobastões de óxidos e sulfetos de metais de transição obtidos via sistemas bidimensionais (lamelares): preparação , caracterização e propriedades – TESE – UNICAMP – Campinas, SP: (SN), 2006.
12. GONG, Dawei et al. Controlled Molecular Release Using Nanoporous Alumina Capsules. **Biomedical Microdevices**, v. 5, n. 1, p. 75-80, mar. 2003.
13. HAN, J.K. et al. Structure of alumina nanowires synthesized by chemical etching of anodic alumina membrane. **Physica E**, v. 36, p. 140–146, 2007.
14. HSIEH, H. P.; BHAVE, R. R.; FLEMING, H. L. Microporous Alumina Membranes. **Journal of Membrane Science**, 1988.
15. INGUANTA, R. et al. Fabrication of metal nano-structures using anodic alumina membranes grown in phosphoric acid solution: tailoring template morphology. **Applied Surface Science**, v. 253, p. 5447–5456, 2007.
16. INGUANTA, R. et al. Fabrication of metal nano-structures using anodic alumina membranes grown in phosphoric acid solution: tailoring template morphology. **Applied Surface Science**, v. 253, p. 5447–5456, 2007.
17. INNOCENTINI, M. D. M. et al. The permeability of ceramics foams. **Bulletim American Ceramic Society**, v. 78, 1999.
18. ISHIZAKI, Kozo; KOMARNEN, Sridhar; NANKO, Makoto. **Porous Materials: Process technology and applications**. 1998. 240 f. Tese (Doutorado) - Curso de Materials Engineering, Springer Science+business Media Dordrecht, Springer Us, 1998.
19. LEI, Y.; CAI, W. P.; ZHANG, L. D. Fabrication, characterization and physical properties of nanostructured metal replicated membranes. In: SHENG, P., TANG, Z. (Orgs.). **Nano science and technology – novel structures and phenomena**. Reino Unido: Taylor & Francis, 2003.
20. LEI, Y.; CAI, W.; WILDE, G. Highly ordered nanostructures with tunable size, shape and properties: A new way to surface nano-patterning using ultra-thin alumina masks. **Progress in Materials Science**, v. 52, p. 465–539, 2007.
21. LEVÄNEM, E. Colloidal processing of aluminium oxide for membrane applications, **Ceramics International**, v. 29, 2003.
22. LI, A. P. et al. Hexagonal pore arrays with a 50–420 nm interpore distance formed by self-organization in anodic alumina. **Journal Applied Physics**, 1998.

23. LOVISA, L. X. ; TIMOTEO JUNIOR, J.F. ; PASKOCIMAS, C. A. ; FLOREOTO, N. T. . Electrodeposition of Ni nano-particles in Alumina Anodic Membranes.. In: X SBPMat, 2011, Gramado. X Brazilian MRS Meeting, 2011.
24. LYMAN, T., et al. Metals Handbook-Heat Treating, Cleaning and Fishing. 8. ed. American Society for Metals ED, 1967.
25. Martins, J.V.B. “Perspectivas de Desenvolvimento no Brasil de Alguns Polímeros especiais. (1a : processos com membranas)”. Rio de Janeiro, 1987.
26. MARTINS, L. **Apontamentos sobre anodização**: Q.A.E. FEUP//DEEC. 2001.
27. MASUDA, H.; SATOH, M. Fabrication of gold nanodot array using anodic porous alumina as an evaporation mask. **Japanese Journal Applied Physics**, 1996.
28. MENG, G. W. et al. Controlled fabrication of hierarchically branched nanopores, nanotubes, and nanowires. **Proceeding of the National Academy of Sciences**, USA, 2005.
29. OLIVEIRA, A. R. M.; ZARBIN, A. J. G. Um Procedimento simples e barato para a construção de um equipamento ‘*Dip-Coating*’ para deposição de filmes em laboratório. **Química Nova**, São Paulo, v. 28, n. 1, p. 141-144, 2005.
30. OLIVEIRA, A. R. M.; ZARBIN, A. J. G. Um Procedimento simples e barato para a construção de um equipamento ‘*Dip-Coating*’ para deposição de filmes em laboratório. **Química Nova**, São Paulo, v. 28, n. 1, p. 141-144, 2005.
31. ONO, S. et al. Relationship between Pore Diameter to Cell Diameter Ratio and Self-Ordering of Anodic Porous Alumina. **Electrochemistry**, v. 71, n. 2, 2003.
32. ONO, S.; MASUKO, N. Design of Three-Dimensional Porous Structure of Anodic Alumina Using Heat Treatment and Acid Dissolution. **ATB Metallurgie**, v. 43, n. 1-2, 2003a.
33. ONO, S.; SAITO, M.; ASOH, H. Self-ordering Behavior of Anodic Porous Films Formed on Aluminum. **ATB Metallurgie**, v. 43, n. 1-2, 2003.
34. PARKHUTHIK, V.P.; SHERSHULSKY, V.I. J. Theoretical modelling of porous oxide growth on aluminium. **J. Phys. D.**, v. 25, p. 1258-1263, 1992.
35. SAKAIRI, M. et al. Local Removal of Thick Anodic Oxide Film on Aluminum with A Photon Rupture Technique and Local Metal Deposition. **Electrochemistry**, v. 71, p. 920-926, 2003
36. SANTOS, R. D. Membrana para Dessalinização. In. 2003. In: CONGRESSO DE INICIAÇÃO CIENTIFICA, 14. Natal. **Anais...** Natal: UFRN, 2003.

37. THOMPSON, G. E. Porous anodic alumina: fabrication, characterization and applications. **Thin Solids Films**, v. 297, p. 192 – 201, 1997.
38. TIMOTEO JR., J. F. Anodização para obtenção de membranas de Alumina. DISSERTAÇÃO, UFRN, Natal/RN, p. 70, 2007.
39. TIMOTEO JUNIOR, José Flávio. Membrana de alumina anódica: comportamento da microestrutura e estudos das propriedades ópticas após tratamento térmico / José Flávio Timóteo Júnior. - 2012.