



UNIVERSIDADE FEDERAL RURAL DO SEMI-ÁRIDO  
PRÓ-REITORIA DE PESQUISA E PÓS-GRADUAÇÃO  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E ENGENHARIA DE  
MATERIAIS

KARINE VANESCA DA CUNHA BEZERRA SILVA

OXIDAÇÃO POR PLASMA ELETROLÍTICO DE FOLHAS DE ALUMÍNIO  
COMERCIAL COMO PROPOSTA DE MEMBRANA FILTRANTE

MOSSORÓ

2023

KARINE VANESCA DA CUNHA BEZERRA SILVA

OXIDAÇÃO POR PLASMA ELETROLÍTICO DE FOLHAS DE ALUMÍNIO  
COMERCIAL COMO PROPOSTA DE MEMBRANA FILTRANTE

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais da Universidade Federal Rural do Semi-Árido como requisito para obtenção do título de mestre em Ciência e Engenharia de Materiais.

Linha de Pesquisa: Síntese de nanopartículas, biopolímeros e materiais nano estruturados.

Orientador: Prof. Dr. Júlio César Pereira Barbosa.

Coorientador: Prof. Dr. Francisco Odolberto de Araújo.

MOSSORÓ

2023

© Todos os direitos estão reservados a 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 tomar-se-á de domínio público após a data de defesa e homologação da sua respectiva ata. A mesma poderá servir de base literária para novas pesquisas, desde que a obra e seu (a) respectivo (a) autor (a) sejam devidamente citados e mencionados os seus créditos bibliográficos.

S586o Silva, Karine Vanesca da Cunha Bezerra.  
Oxidação por plasma eletrolítico de folhas de  
alumínio comercial como proposta de membrana  
filtrante / Karine Vanesca da Cunha Bezerra  
Silva. - 2023.  
51 f. : il.

Orientador: Júlio César Pereira Barbosa.  
Coorientador: Francisco Odolberto de Araújo.  
Dissertação (Mestrado) - Universidade Federal  
Rural do Semi-árido, Programa de Pós-graduação em  
, 2023.

1. PEO pulsado. 2. alumínio. 3. membrana. 4.  
microporosidade. I. Barbosa, Júlio César Pereira  
, orient. II. Araújo, Francisco Odolberto de, co-  
orient. III. Título.

Ficha catalográfica elaborada por sistema gerador automático em conformidade  
com AACR2 e os dados fornecidos pelo(a) autor(a).  
Biblioteca Campus Mossoró / Setor de Informação e Referência  
Bibliotecária: Keina Cristina Santos Sousa e Silva  
CRB: 15/120

O serviço de Geração Automática de Ficha Catalográfica para Trabalhos de Conclusão de Curso (TCC's) foi desenvolvido pelo Instituto de Ciências Matemáticas e de Computação da Universidade de São Paulo (USP) e gentilmente cedido para o Sistema de Bibliotecas da Universidade Federal Rural do Semi-Árido (SISBI-UFERSA), sendo customizado pela Superintendência de Tecnologia da Informação e Comunicação (SUTIC) sob orientação dos bibliotecários da instituição para ser adaptado às necessidades dos alunos dos Cursos de Graduação e Programas de Pós-Graduação da Universidade.

KARINE VANESCA DA CUNHA BEZERRA SILVA

OXIDAÇÃO POR PLASMA ELETROLÍTICO DE FOLHAS DE ALUMÍNIO  
COMERCIAL COMO PROPOSTA DE MEMBRANA FILTRANTE

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais da Universidade Federal Rural do Semi-Árido como requisito para obtenção do título de mestre em Ciência e Engenharia de materiais.

Linha de Pesquisa: Síntese de nanopartículas, biopolímeros e materiais nano estruturados.

Orientador: Prof. Dr. Júlio César Pereira Barbosa.

Coorientador: Prof. Dr. Francisco Odolberto de Araújo.

Defendida em: 31/ 08/ 2023.

BANCA EXAMINADORA

Júlio

César

Pereira

Barbosa

Assinado em  
forma digital  
por Júlio César  
Pereira Barbosa  
Dados:  
2023.10.17  
18:41:15 -03'00'

Júlio César Pereira Barbosa, Prof. Dr. (UFRN)  
Presidente

Patrícia Mendonça Pimentel, Prof. Dra. (UFERSA)  
Membro Examinador

Maria das Graças Dias da Silva, Prof. Dra. (UERN)  
Membro Examinador

Dedico este trabalho, primeiramente a Deus, que me oferece força e coragem diante das dificuldades enfrentadas. Ao meu marido Jeferson, aos nossos filhos Giovanna e Davi, aos quais dedico imensurável amor. Dedico também aos meus pais, Assis Bezerra e Ivaneide da Cunha, e à minha irmã Jane Souza que me apoiaram e me ajudaram na concretização deste sonho.

## **AGRADECIMENTOS**

A Deus por estar sempre presente, pelas oportunidades que me foram dadas e pela força para enfrentar qualquer dificuldade.

Ao meu marido Jeferson da Silva, pelo amor dedicado e pela compreensão das minhas ausências, necessárias para se cumprir esta caminhada, aos nossos filhos Giovanna e Davi por iluminarem todos os meus dias.

À minha família, em especial a minha mãe Ivaneide que sempre depositou em mim amor e fé, e a minha querida irmã Jane Souza por toda a ajuda dada, pelas cobranças que me fez e pelo exemplo que é para mim.

Aos meus professores, orientador e coorientador, Dr. Júlio César e Dr. Francisco Odolberto, respectivamente, por dividirem seus conhecimentos e pela atenção que ajudaram muito para a realização do presente trabalho.

Ao professor Dr. Clodomiro Alves Júnior por ter compartilhado conhecimentos e experiências que contribuíram totalmente para a minha formação.

Ao professor Dr. Francisco Wilton Miranda da Silva por todos os ensinamentos, pela confiança e paciência durante o período de estágio, uma experiência enriquecedora na minha formação profissional.

A todos os meus amigos da turma Lab. Plasma da UFERSA e em especial a Tatiane, Geidilany, Lucas e Jussier pelo apoio e inteira disponibilidade e boa disposição com que sempre me trataram.

Obrigada a todas as pessoas que contribuíram direta e indiretamente para a conclusão deste trabalho.

“Ser humilde para evitar o orgulho,  
mas voa alto para alcançar a sabedoria”.  
Santo Agostinho

## RESUMO

No presente trabalho, folhas de alumínio comercial foram submetidas à Oxidação por Plasma Eletrolítico (Plasma Electrolytic Oxidation – PEO) na perspectiva da obtenção de membranas filtrantes. Discos de 20 mm x 0,05 mm (diâmetro x espessura) foram previamente deformados por microperfuração com cargas de 5, 10 e 15 kg e posteriormente tratados com PEO durante 5 min, utilizando corrente pulsada de 20,7 A.  $dm^{-2}$ . Uma solução de silicato de sódio ( $2\text{ g. L}^{-1}$ ) foi usada como eletrólito. As amostras tratadas foram caracterizadas quanto às fases cristalinas (Difração de Raios-X), composição (Fluorescência de Raios-X), número e distribuição de diâmetro de poros (Microscopia Eletrônica de Varredura e *Software ImageJ*), molhamento (superfície e paredes dos poros) e transmissão óptica no comprimento de onda 650 nm. Os resultados apontam que a microperfuração tem influência direta na formação de poros interconectados no material tratado. Essa membrana tem capacidade de resistência térmica e química superior às membranas orgânicas, tornando relevante o seu desenvolvimento. Embora sua sofisticação seja inferior a versões de furos nanométricos, a membrana com perfurações micrométricas atende a demandas menos refinadas como tratamento de águas residuais, esterilização de líquidos etc., com a vantagem da produção simples, lidando apenas com a deformação mecânica de folhas de alumínio através de superfícies pontiagudas e exposição ao plasma eletrolítico.

**Palavras-chave:** PEO pulsado; alumínio; membrana; microporosidade.



## ABSTRACT

In the present work, commercial aluminum sheets were submitted to Electrolytic Plasma Oxidation (PEO) in order to obtain filter membranes. Disks measuring 20 mm x 0.05 mm (diameter x thickness) were previously deformed by microperforation with loads of 5, 10 and 15 kg and subsequently treated with PEO during 5 min, using a pulsed current of 20.7 A.  $dm^{-2}$ . A sodium silicate solution (2 g.  $L^{-1}$ ) was used as electrolyte. The treated samples were characterized in terms of crystalline phases (X-Ray Diffraction), composition (X-Ray Fluorescence), number and distribution of pore diameter (Scanning Electron Microscopy and *ImageJ Software*), wettability (surface and pore walls) and optical transmission at a wavelength of 650 nm. The results indicate that microperforation has a direct influence on the formation of interconnected pores in the treated material. This membrane has thermal and chemical resistance superior to organic membranes, making its development relevant. Although its sophistication is less than nano-hole versions, the membrane with micro-hole perforations meets less refined demands like wastewater treatment, liquid sterilization, etc., with the advantage of simple production, dealing only with the mechanical deformation of aluminum sheets through sharp surfaces and exposure to electrolyte plasma.

**Keywords:** pulsed PEO; aluminum; membrane; microporosity

## LISTA DE FIGURAS

|                                                                                                                                                                                                                                                  |    |
|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| Figura 1 - Esquema do preparo de membrana de alumina por método sol-gel .....                                                                                                                                                                    | 16 |
| Figura 2 - Esquema do processo de anodização em folha de alumínio .....                                                                                                                                                                          | 17 |
| Figura 3 - Fases do processo de produção de membrana de alumina porosa por anodização. Pré-tratamento da folha de alumínio (a), realização da anodização (b) e abertura dos poros por corrosão ácida (c).....                                    | 18 |
| Figura 4 - Representação dos estágios e as correspondentes imagens da anodização e processo PEO.....                                                                                                                                             | 21 |
| Figura 5 - Ilustração das camadas do revestimento PEO .....                                                                                                                                                                                      | 22 |
| Figura 6 - Representação genérica do processo de formação do revestimento PEO em um metal qualquer ( $Me^{n+}$ ).....                                                                                                                            | 24 |
| Figura 7 - Diferentes descargas na superfície de alumínio durante processo PEO                                                                                                                                                                   | 25 |
| Figura 8 - Micrografia de revestimento PEO em alumínio, demarcando região de ressolidificação do óxido fundido (a), orifício central da cratera, onde ocorre a ejeção (b), material ejetado pela cratera (c) e microfissura localizada (d) ..... | 27 |
| Figura 9 - Esquema de regime de corrente pulsada .....                                                                                                                                                                                           | 28 |
| Figura 10 - Representação esquemática do processo de pré deformação em amostras.                                                                                                                                                                 | 31 |
| Figura 11 - Amostras produzidas a partir de folhas de alumínio comercial .....                                                                                                                                                                   | 31 |
| Figura 12 - Esquema do aparato experimental utilizado no tratamento PEO.....                                                                                                                                                                     | 32 |
| Figura 13 - Esquema do aparato experimental utilizado no ensaio de molhamento                                                                                                                                                                    | 33 |
| Figura 14 - Esquema do aparato montado para ensaio de transmissão óptica.....                                                                                                                                                                    | 34 |
| Figura 15 - Curva Tensão x Tempo para tratamento de PEO em amostras .....                                                                                                                                                                        | 34 |
| Figura 16 - Morfologia superficial da amostra Controle em magnitude de ampliação 1 kx e 4 kx (a) face 1 e (b) face 2 .....                                                                                                                       | 35 |
| Figura 17 - Morfologia superficial da amostra MP/5 kg em magnitude de ampliação 1 kx e 4 kx (a) face 1 e (b) face 2 .....                                                                                                                        | 36 |
| Figura 18 - Morfologia superficial da amostra MP/10 kg em magnitude de ampliação 1 kx e 4 kx (a) face 1 e (b) face 2 .....                                                                                                                       | 36 |
| Figura 19 - Morfologia superficial da amostra MP/15 kg em magnitude de ampliação 1 kx e 4 kx (a) face 1 e (b) face 2 .....                                                                                                                       | 37 |
| Figura 20 - Distribuição do diâmetro de poros para amostra (a) controle, (b) MP/5 kg, (c) MP/10 kg e (d) MP/15 kg .....                                                                                                                          | 38 |
| Figura 21 - Porosidade média das faces de amostras submetidas à PEO .....                                                                                                                                                                        | 39 |

|                                                                                                                                                            |    |
|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| Figura 22 – BSE por elétron secundário nas sessões transversais de amostras tratadas por PEO. (a) Controle, (b) MP/5 kg, (c) MP/10 kg e (d) MP/15 kg ..... | 40 |
| Figura 23 - DRX para todas as amostras de alumínio .....                                                                                                   | 42 |
| Figura 24 - Vista superior das amostras em ensaio de molhamento após 60 s (a) Área de absorção da água e (b) área de absorção do corante.....              | 44 |
| Figura 25 - Face inferior da amostra MP/15 kg, após ensaio de molhamento .....                                                                             | 45 |
| Figura 26 - Comportamento das amostras (a) MP/5 kg, (b) MP/10 kg e (c) MP/15 kg em função do tempo de exposição com transmissão óptica de 650 nm .....     | 45 |

## **LISTA DE TABELAS**

|                                                                                                |    |
|------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| Tabela 1- Parâmetros elétricos adotados no tratamento das amostras.....                        | 32 |
| Tabela 2 – Percentual de componentes majoritários das amostras, determinados por FRX.<br>..... | 41 |

## SUMÁRIO

|                                                                          |    |
|--------------------------------------------------------------------------|----|
| 1. INTRODUÇÃO .....                                                      | 13 |
| Objetivos.....                                                           | 15 |
| Objetivo geral .....                                                     | 15 |
| Objetivos específicos .....                                              | 15 |
| 2. REFERENCIAL TEÓRICO .....                                             | 16 |
| Membrana porosa de alumina e anodização.....                             | 16 |
| 2.1.2 Membranas inorgânicas porosas: tipos e aplicações.....             | 19 |
| Modificação de superfícies e Oxidação por Plasma Eletrolítico (PEO)..... | 20 |
| PEO em alumínio .....                                                    | 22 |
| Influência dos parâmetros elétricos no processo PEO.....                 | 27 |
| Regime de corrente pulsado e ciclo de trabalho .....                     | 28 |
| Frequência .....                                                         | 28 |
| Composição e concentração do eletrólito .....                            | 29 |
| 3. METODOLOGIA .....                                                     | 30 |
| Preparo das amostras .....                                               | 30 |
| Tratamento de Oxidação por Plasma Eletrolítico.....                      | 31 |
| Caracterização .....                                                     | 32 |
| 4. RESULTADOS E DISCUSSÃO .....                                          | 34 |
| Processo de PEO.....                                                     | 34 |
| Morfologia e porosidade de membranas.....                                | 35 |
| Composição e fases cristalinas .....                                     | 41 |
| Ensaio de molhamento por espalhamento .....                              | 43 |
| Transmissão óptica .....                                                 | 45 |
| 5. CONCLUSÕES .....                                                      | 46 |
| 6. PERSPECTIVAS DE TRABALHOS FUTUROS .....                               | 46 |

|                  |    |
|------------------|----|
| REFERÊNCIAS..... | 48 |
|------------------|----|

## 1. INTRODUÇÃO

Os metais leves como alumínio e suas ligas possuem vastas aplicações industriais, em virtude do seu potencial de reciclagem, alta resistência ao desgaste e baixa densidade. Aliada a essas propriedades, o baixo ponto de fusão, alta reatividade e alta dureza desses materiais, no entanto, requer o seu processamento para aplicações industriais, a fim de conferir uma resistência adicional ao desgaste e a corrosão, por exemplo (DEHNAVI et al., 2013; MILLER et al., 2000). Devido à sua alta afinidade com o oxigênio, o alumínio pode ser processado para a obtenção de membranas de alumina porosa ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ), que apresentam vantagens em relação a membranas orgânicas, como suportar altas temperaturas e ambientes químicos agressivos e não estarem sujeitas a ataques biológicos (HSIEH; BHAVE; FLEMING, 1988). Em razão disso, as membranas inorgânicas possuem inúmeras aplicações, seja no tratamento de águas residuais, esterilização de líquidos da indústria farmacêutica, clarificação e esterilização de bebidas, e até mesmo na fabricação de queijos por ultrafiltração etc. (HSIEH; BHAVE; FLEMING, 1988; LI et al., 2008).

O método mais comum para produzir esse tipo de membrana a partir de alumina é a oxidação unilateral de folhas finas de alumínio em eletrólito ácido, em um processo conhecido como anodização. Após o processamento por oxidação anódica do material, é realizada a corrosão em ácido forte para abertura dos poros, ou seja, é um processo que ocorre em duas etapas (HSIEH; BHAVE; FLEMING, 1988). Através dessa técnica, a superfície do metal é alterada, fornecendo uma camada de óxido anódico ao material, sob a forma de um aglomerado auto coordenado de poros (MANZOOR et al., 2023).

Apesar da possibilidade de obtenção de membranas com características desejáveis a partir do ajuste de parâmetros do processo, como tensão de trabalho e o eletrólito utilizado, o processamento de alumínio por anodização apresenta óbices como a necessidade de pré-tratamento do substrato por recozimento e polimento (JESSENSKY; MÜLLER; GÖSELE, 1998; MASUDA et al., 1997; YUAN et al., 2004). Aliado a isso, coexiste o fato de utilizar produtos não amigáveis ao meio ambiente, isto é, ácidos fortes. Portanto, é interessante o desenvolvimento de técnicas alternativas para a oxidação do alumínio na obtenção de membranas porosas.

Nesse sentido, a Oxidação por Plasma Eletrolítico (PEO) é uma técnica que permite a oxidação de materiais em uma única etapa, por meio de um processo de baixo custo que utiliza soluções alcalinas de baixa concentração como eletrólitos, oferecendo

vantagens sobre a anodização e outras técnicas de eletrodeposição (DEHNAVI et al., 2013; KASEEM et al., 2021). Além disso, por meio do PEO é possível produzir revestimentos mais espessos, de maior dureza e resistência térmica, em razão da maior força de ligação com o substrato, motivada pelo efeito de cristalização causado pela alta temperatura do processo (DEHNAVI et al., 2013; SIKDAR et al., 2021), tornando possível a confecção de membranas filtrantes mais resistentes do que versões orgânicas.

Assim, o presente estudo tem como objetivo o processamento de folhas de alumínio comercial por PEO, propondo uma técnica alternativa à anodização convencional para a obtenção de membranas microporosas.



## **Objetivos**

### **Objetivo geral**

Submeter folhas de alumínio comercial à Oxidação por Plasma Eletrolítico, a fim de propor uma técnica alternativa ao processo de anodização convencional, para a obtenção de membranas microporosas.

### **Objetivos específicos**

- Submeter amostras de folhas de alumínio comercial ao tratamento PEO simultâneo nas duas faces;
- Avaliar a influência de diferentes pré-tratamentos de amostras de alumínio por microperfuração para a obtenção de material poroso;
- Caracterizar amostras tratadas quanto à microestrutura, composição e fases cristalinas;
- Demonstrar a formação de poros interconectados nas amostras tratadas, através de ensaios adicionais de molhamento e transmissão de luz nas amostras.

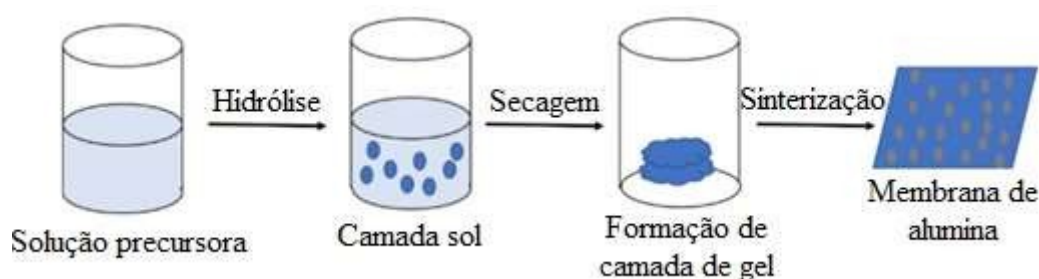
## 2. REFERENCIAL TEÓRICO

### Membrana porosa de alumina e anodização

As membranas inorgânicas microporosas de alumina têm sido utilizadas na resolução de uma variedade de problemas, sobretudo em processos de separação industrial. Entre as principais características, essas membranas apresentam estabilidade química, térmica e mecânica, longa vida útil, além de facilidade de limpeza e restauração. Sua fabricação se dá por dois métodos gerais: “*slipcasting*” de um suporte poroso e anodização (HSIEH; BHAVE; FLEMING, 1988; LEE et al., 2000).

O *slipcasting* consiste na produção de uma pasta de material cerâmico para obtenção de um suporte poroso. A pasta usada para produção da membrana deve conter partículas bem dispersas e de tamanho uniforme, preparadas por processo de precipitação, clarificação ou método sol-gel, cujo processo é ilustrado pela Figura 1 (HSIEH; BHAVE; FLEMING, 1988; MANZOOR et al., 2023).

Figura 1 - Esquema do preparo de membrana de alumina por método sol-gel.



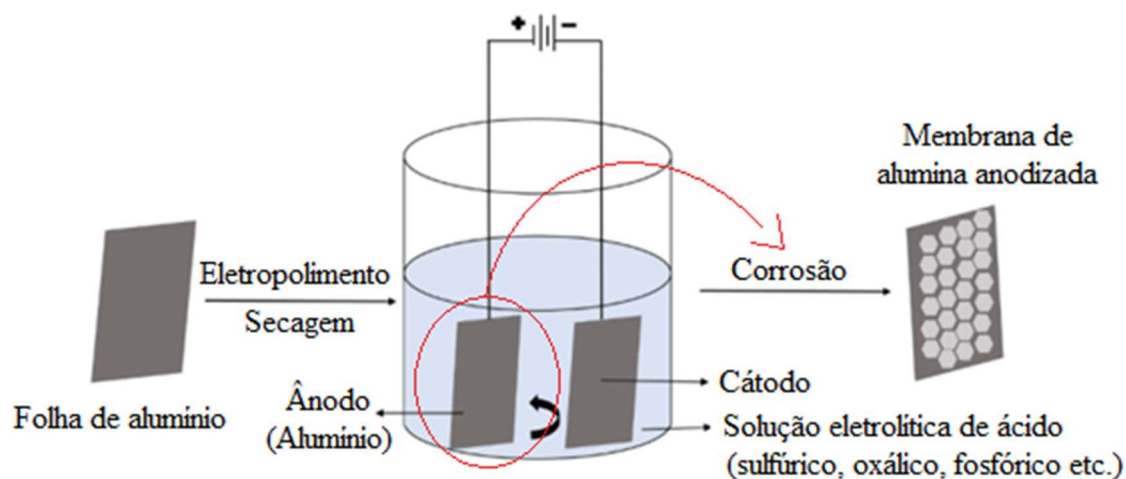
Fonte: Adaptado de Manzoor et al. (2023).

A técnica sol-gel pode ser definida em duas rotas principais a depender dos materiais precursores utilizados: sais metálicos ou alcóxidos. O processamento se dá em meio aquoso ou orgânico através da hidrólise do precursor para precipitar um hidróxido e, sua posterior peptização por adição de ácido. A formação do gel se dá pela conexão das partículas em uma rede tridimensional e seu crescimento através de reações de condensação, produzindo um óxido polimérico que é separado do solvente no fim do processo (JULBE et al., 1993; TOPUZ; ÇİFTÇIOĞLU, 2010). É um processo que ocorre em baixa temperatura e leva a obtenção de materiais homogêneos e, para a produção de alumina, em específico, são empregadas soluções de boemita em água com ácido nítrico ou clorídrico (JULBE et al., 1993).

A anodização, por sua vez, consiste na oxidação de uma face de folhas finas de alumínio, polarizado anodicamente em meio ácido (normalmente soluções de ácido oxálico, sulfúrico ou fosfórico), onde a corrente elétrica passa através do banho na

presença de um cátodo. A Figura 2 esquematiza esse processo que se inicia com o preparo da amostra por eletropolimento e secagem; após isso, é realizado o processamento por anodização e, em por fim, a porção não oxidada do alumínio é submetida à corrosão em ácido forte, para abertura dos poros, formando uma membrana.

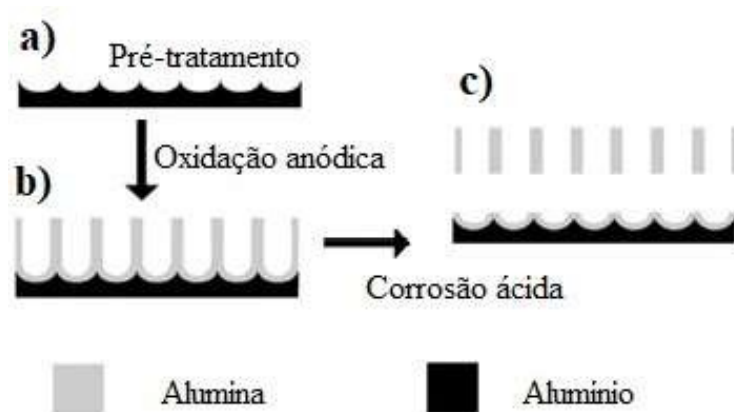
Figura 2 - Esquema do processo de anodização em folha de alumínio.



Fonte: Adaptado de Manzoor et al. (2023).

Esse é o método mais comum para a produção de membranas de alumina ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) e resulta em produtos assimétricos, compostos por uma camada de óxido de espessura entre 0,1-300 micrômetros e uma camada seletiva de poros nanométricos (CHEN et al., 2006; HSIEH; BHAVE; FLEMING, 1988; MANZOOR et al., 2023; YUAN et al., 2004). Em outras palavras, através do processo de anodização é formada uma fina camada de alumínio denso seguida de uma matriz ordenada de nanoporos medindo de 4 a 200 nm (Figura 3) (BELWALKAR et al., 2008; YUAN et al., 2004).

Figura 3 - Fases do processo de produção de membrana de alumina porosa por anodização. Pré-tratamento da folha de alumínio (a), realização da anodização (b) e abertura dos poros por corrosão ácida (c).



Fonte: Adaptado de Yuan et al. (2004).

A literatura especializada reporta que as membranas porosas de alumina, em geral, podem ser obtidas em três regimes de crescimento na anodização: ácido sulfúrico a 25 V, que leva a uma distância de poros de 63 nm; ácido oxálico a 40 V, para distâncias de poros de 100 nm e ácido fosfórico a 195 V, formando poros distanciados em 500 nm (LI et al., 2008; MANZOOR et al., 2023; MASUDA; FUKUDA, 1995; MASUDA; HASEGWA; ONO, 1997; NIELSCH et al., 2002). No entanto, para a obtenção de uma membrana com características ideais é necessário um pré-tratamento da folha de alumínio, que incluem o recozimento e polimento da peça a ser tratada para a formação de poros bem ordenados (JESSENSKY; MÜLLER; GÖSELE, 1998; MASUDA et al., 1997; YUAN et al., 2004).

Apesar das limitações, as membranas inorgânicas de alumina porosa obtidas por anodização apresentam propriedades físicas e químicas únicas em relação a outros tipos de membranas, como as orgânicas. Com isso, podem operar em temperaturas mais altas e suportar ambientes químicos mais agressivos, não sofrer ataques microbiológicos etc. Podendo ser aplicadas no tratamento de águas residuais, esterilização de líquidos, clarificação de bebidas, fabricação de queijos, fotônica entre outros (HSIEH; BHAVE; FLEMING, 1988; LI et al., 2008). Assim, a otimização do processo para obtenção de membranas de alumina por meio de técnicas com menos óbices é de grande interesse.

### 2.1.2 Membranas inorgânicas porosas: tipos e aplicações

As membranas inorgânicas podem ser utilizadas em temperaturas mais altas do que as membranas orgânicas (acima de 120 °C), possuem melhor estabilidade estrutural e suportam ambientes químicos mais corrosivos, tornando-as apropriadas para aplicações em reatores de membranas, por exemplo (HSIEH; BHAVE; FLEMING, 1988; JULBE et al., 1993). As membranas microporosas são aquelas cujos poros apresentam diâmetro menor que 2 micrometros e, nesse grupo são incluídas as membranas amorfas e cristalinas (zeólita). Já as membranas inorgânicas densas são aquelas feitas de material cerâmico policristalino e que permitem que certas espécies de gases permeiem sua estrutura cristalina, como as membranas metálicas (LIN, 2001). A seguir serão discutidas algumas propriedades e aplicações dessas membranas.

Membrana microporosa de carbono: apresentam propriedades de separação de nitrogênio e oxigênio superiores a outras membranas poliméricas, no entanto, devido a sua espessura considerável, propriedades como seletividade e permeabilidade ficam comprometidas (LIN, 2001).

Membranas de sílica microporosa: apresentam excelentes propriedades de separação de gases, ideias para moléculas pequenas como hidrogênio. Quando obtidas por método sol-gel, podem apresentar boa resistência mecânica, apesar de apresentarem baixa estabilidade química e térmica (LIN, 2001).

Membrana de zeólitas: são membranas microporosas de alumina-silicato cristalino, com tamanho de poro uniforme da ordem de 2 µm, apresentando também poros inter cristalinos de menores diâmetros. Suas aplicações estão na catálise e adsorção sob a forma de cristalitos e na separação de componentes gasoso em reatores de membrana (LIN, 2001).

Membranas densas: representadas pelas membranas metálicas, apresentam espessura variável, da ordem de submícrons a alguns microns, têm como principal aplicação a purificação de H<sub>2</sub> e são normalmente usadas em temperaturas entre 300 e 600 °C. A mais conhecida é a de liga de paládio (LIN, 2001).

Membrana de alumina nanométrica: produzida por oxidação anódica de alumínio em meio ácido, resultando em uma estrutura de poros bem ordenados, de diâmetro médio da ordem de 50 nm (THORMANN et al., 2007). Suas aplicações são inúmeras, sobretudo em processos de filtração, permeando desde a área das ciências biológicas, na produção de biossensores, até estudos da área ambiental, viabilizando processos de

dessalinização/purificação de água e detecção de poluentes tóxicos entre outros (LIU; TIAN; ZHANG, 2021; THORMANN et al., 2007).

### **Modificação de superfícies e Oxidação por Plasma Eletrolítico (PEO)**

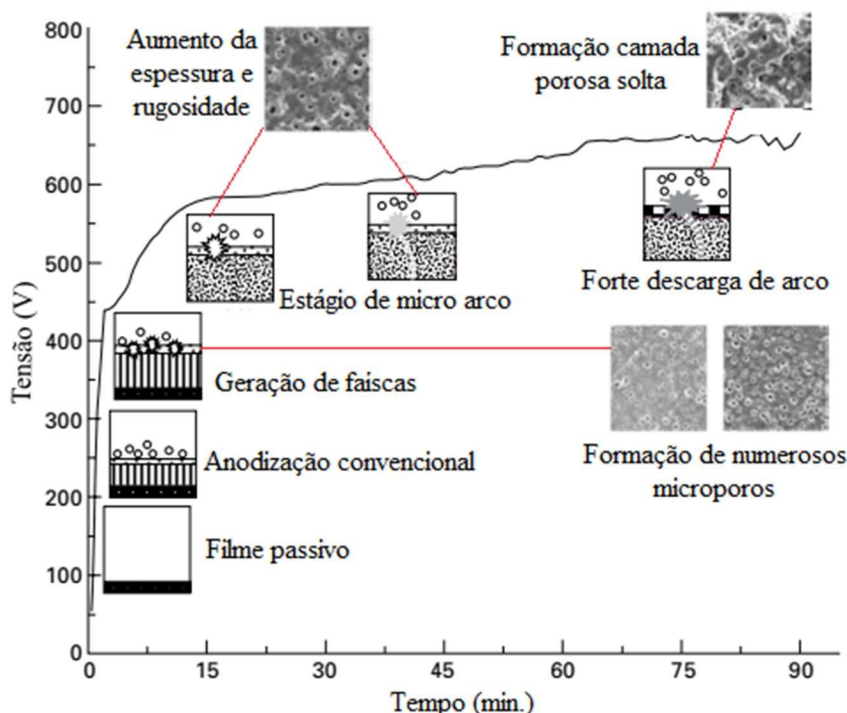
As técnicas fundamentais para modificação de superfícies podem ser definidas em termos dos métodos de revestimento a seco (que englobam todos os tipos de deposição a vapor) e os métodos de revestimento úmido, que dizem respeito às técnicas de anodização, anteriormente citadas (KASEEM et al., 2021). Na anodização convencional, o processo ocorre em tensão entre 20 e 80 V, enquanto o procedimento de anodização dura opera em voltagens superiores, de até 120 V, a fim de aprimorar propriedades do revestimento, como espessura e dureza (BLAWERT; BALA SRINIVASAN, 2010; KASEEM et al., 2021).

A Oxidação Eletrolítica por Plasma (PEO), por sua vez, é uma técnica derivada da anodização, potencialmente promissora para sanar esses óbices. Apesar de utilizar a mesma configuração da anodização, a PEO opera em parâmetros superiores (400-700 V), gerando microdescargas de plasma com curta duração, capazes de alterar as propriedades da superfície dos metais através de reações eletroquímicas com eletrólitos de base alcalina (DEHNAVI, 2014; DUNLEAVY et al., 2009; KASEEM et al., 2021; MÉCUSON et al., 2005). Dentre esses, os mais comuns são soluções aquosas de cloreto de potássio, cloreto de amônio etc. contendo baixas concentrações (3-6%) de bases pouco nocivas ao ambiente como *KOH* e *NaOH* (DURADJI; KAPUTKIN; DURADJI, 2017).

O mecanismo básico de formação dos revestimentos para as duas técnicas é mostrado na Figura 4. As superfícies metálicas são naturalmente dotadas de um filme passivo, de efeito protetor limitado e, conforme se aplica a tensão no meio eletrolítico, muitas bolhas de gás são produzidas, o que, na anodização convencional, corresponde ao momento em que se forma um filme de isolamento poroso perpendicular ao substrato. Após atingir certo valor, ocorre a ruptura dielétrica e a formação de finas descargas de faíscas ao longo do filme isolante é observada. Estas descargas são responsáveis pela formação de microporos uniformes no revestimento e, a partir desse estágio que se configura o início do processo de PEO. Aumentando a tensão até um limite em que a estabilidade é atingida, a cor das faíscas muda de branco para amarelo e em seguida para vermelho-alaranjado. Nesse estágio, conhecido como estágio de microarco, a espessura do revestimento de PEO aumenta mais rapidamente, resultando em um aumento do valor da tensão e redução do número de faíscas, que se tornam mais intensas e causam

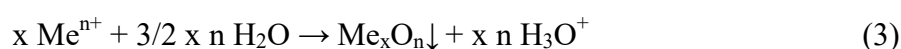
rugosidade na superfície. Como o decorrer do processo, devido ao aumento da tensão, uma forte descarga de arco pode aparecer, dando origem a uma camada de revestimento poroso e solto, por isso, é indesejável que se atinja essa condição (JIANG; WANG, 2010).

Figura 4 - Representação dos estágios e as correspondentes imagens da anodização e processo PEO.



Fonte: Adaptado de Jiang, Wang (2010).

As reações químicas que ocorrem durante o processo de PEO se dão quando um eletrodo metálico polarizado anodicamente é imerso em um eletrólito, juntamente com um cátodo. Se o eletrodo de metal é insolúvel no eletrólito, por exemplo, há a liberação de oxigênio em decorrência da eletrólise da água (Reação 1). Por outro lado, se o metal é solúvel no eletrólito, o eletrodo será consumido no processo (Reação 2). Além dessas reações, a principal delas diz respeito à reação entre o material do ânodo e o oxigênio fornecido pelo eletrólito, formando um filme passivo fino, geralmente composto por óxidos ou hidróxidos do material do ânodo (Reação 3) (SIKDAR et al., 2021; SIMCHEN et al., 2020).



Do ponto de vista físico, o início do processo é demarcado pela formação de uma descarga de faíscas na superfície, quando a tensão é capaz de superar a rigidez dielétrica,

isto é, o limite de tensão a que os átomos de um material podem ser submetidos sem sofrerem ionização (WEI et al., 2007). Quando isso ocorre, é estabelecido um estado de plasma onde o material do substrato é convertido em um composto, do qual fazem parte o material do substrato, oxigênio e componentes do eletrólito (SIMCHEN et al., 2020).

No início do processo, as quebras se concentram em regiões da superfície onde a atuação do campo elétrico é mais intensa, manifestando-se visivelmente sob a forma de microdescargas discretas. Com sua evolução, as descargas tornam-se maiores e os eventos de quebra mais visíveis, com isso são formadas fases cristalinas de alta temperatura e transformação de óxido já formado; as vizinhanças do canal de descarga sofrem aquecimento; ocorre a refusão e até a destruição do óxido formado, se for aplicada uma descarga muito alta (SIMCHEN et al., 2020). A ocorrência de descargas que causam destruição da camada de óxido é dependente dos parâmetros do processo (SIMCHEN et al., 2020).

No geral, a formação do revestimento de PEO envolve três operações simultâneas, isto é, reações eletroquímicas, reações químicas de plasma e reações de difusão do oxigênio térmico. Suas estruturas consistem em três camadas, sendo uma mais interna densa e fina, uma camada intermediária densa e uma camada externa tipicamente porosa (Figura 5). Essa porosidade ocorre devido à liberação de gás durante o processo de PEO e confere ao revestimento obtido uma maior porosidade em relação àquele obtido por anodização (SIKDAR et al., 2021).

Figura 5 - Ilustração das camadas do revestimento PEO.



Fonte: Adaptado de Simchen et al. (2020).

#### PEO em alumínio

Os metais leves como ligas de alumínio e magnésio, têm aplicações em diferentes indústrias em relação a outros materiais como o aço, tendo em vista sua facilidade de



fabricação, potencial de reciclagem, alta resistência ao desgaste/corrosão e baixa densidade. Essas aplicações requerem, muitas vezes, adição de acabamentos que confirmem uma resistência a mais a esses materiais em relação ao desgaste e corrosão, considerando suas características intrínsecas de alta reatividade aliadas a baixa dureza e ponto de fusão (DEHNAVI et al., 2013; MILLER et al., 2000). Assim, apesar das inúmeras técnicas disponíveis para a deposição de revestimentos em materiais metálicos, aquelas que envolvem altas temperaturas, como os métodos de deposição a vapor, são menos adequadas para o tratamento de Al e Mg, enquanto a PEO vem ganhando espaço no setor de processamento desses materiais (KASEEM et al., 2021).

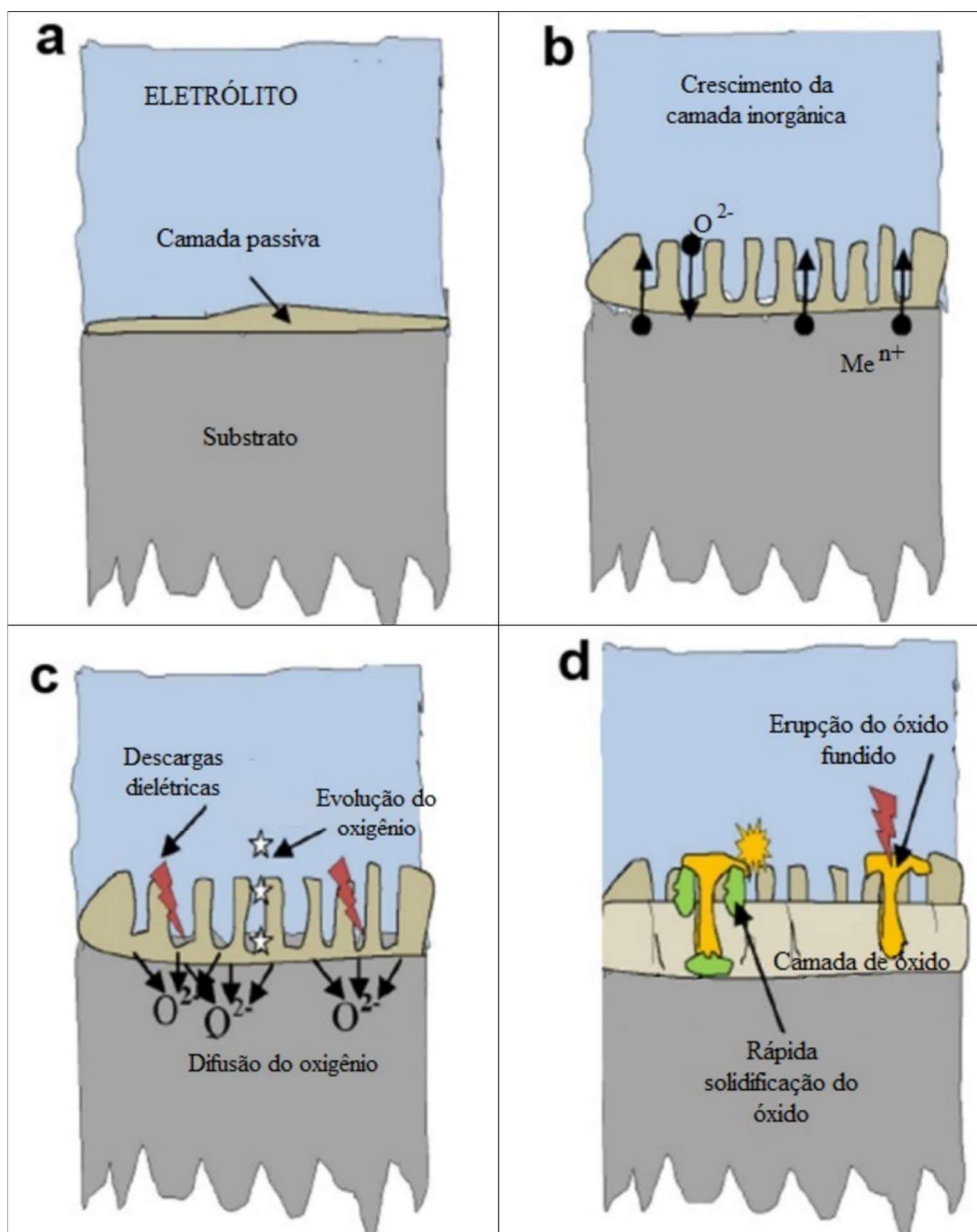
O alumínio, em especial, é um dos materiais mais comuns, amplamente utilizado na fabricação de peças de movimento rápido e que atuam em atmosferas corrosivas (SIMCHEN et al., 2020). Devido a sua alta afinidade com o oxigênio, o alumínio apresenta, naturalmente, uma fina película de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  em sua superfície, que confere resistência ao desgaste e micro dureza a camada de base. Entretanto, muitas vezes é necessário um aumento no grau de proteção ao material, por isso, o tratamento da superfície é realizado através de técnicas como a PEO (DURADJI; KAPUTKIN; DURADJI, 2017).

O processamento de PEO do alumínio e suas ligas é, normalmente, conduzido em um eletrólito alcalino de silicato, sob tensões de 300 a 1000 V, em regimes de DC, AC, pulsada ou contínua. A ruptura dielétrica para esse material ocorre acima de 300 V e o crescimento da camada de óxido ocorre conforme as micro descargas são formadas aleatoriamente na superfície do metal, incorporando elementos do eletrólito no revestimento (YEROKHIN et al., 2004). Com esse processo, a espessura do revestimento de óxido cresce dezenas de micrômetros, melhorando a resistência e propriedades de barreira térmica do material (SIKDAR et al., 2021).

As primeiras etapas do processamento de alumínio por PEO correspondem a formação e crescimento do filme passivo do substrato em razão da aplicação de uma alta voltagem em um meio eletrolítico (Figura 6ab). Conforme discussões anteriores, o crescimento da camada de óxido leva a um aumento da tensão no processo, de modo que as partes mais fracas da camada passam a sofrer ruptura dielétrica em decorrência desse fenômeno (Figura 6c). Devido à alta temperatura do processo, a camada de óxido se funde na região de micro descargas e é ejetada da interface substrato-revestimento para a superfície do revestimento, solidificando-se ali devido a menor temperatura do eletrólito

na região externa (Figura 6d). Esse processo é regido por três tipos de descargas para o alumínio em eletrólito de silicato (KASEEM et al., 2021).

Figura 6 - Representação genérica do processo de formação do revestimento PEO em um metal qualquer ( $\text{Me}^{n+}$ ).

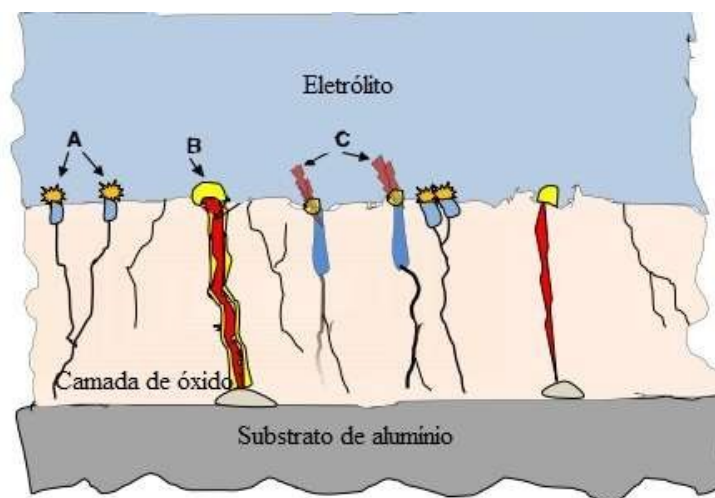


Fonte: Adaptado de Hussein et al. (2013).

Os diferentes tipos de descarga possíveis são ilustrados na Figura 7. As descargas do tipo A, são as descargas de gás que ocorrem perto da superfície do revestimento. Já as descargas mais fortes, que ocorrem a partir da interface substrato-revestimento são descargas do tipo B, que tendem a afetar significativamente a microestrutura e morfologia do revestimento, tornando-o mais poroso. Existem ainda, descargas que ocorrem dentro dos poros do revestimento, denominadas tipo C (HUSSEIN; NIE; NORTHWOOD,

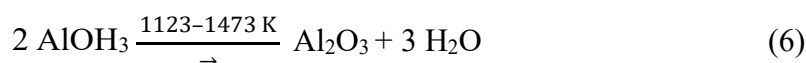
2010). Quanto menos micro descargas do tipo B ocorrem, menos porosa tende a ser a camada interna do óxido (HUSSEIN; NIE; NORTHWOOD, 2010).

Figura 7 - Diferentes descargas na superfície de alumínio durante processo PEO.



Fonte: Adaptado de Hussein, Nie, Northwood (2010).

Quimicamente as reações que ocorrem são as seguintes: o substrato de alumínio entra em contato com o eletrólito durante o processo de PEO e começa a se dissociar em íons  $\text{Al}^{3+}$  (Reação 4). Caso haja disponibilidade de  $\text{O}_2$  no meio reacional, a formação do óxido de alumínio ocorre através da Reação 5 mas, na maioria dos casos a formação do  $\text{Al}_2\text{O}_3$  se dá pela desidratação do  $\text{AlOH}_3$  (Reação 6), que se forma devido a reação entre o alumínio e os íons hidróxido abundantes no meio reacional (Reação 7) (KASEEM et al., 2021).



A camada de óxido de alumínio oriunda da PEO compreende estruturas cristalinas e amorfas devido ao processo de resfriamento desigual. A fase amorfa tem origem em condições de resfriamento rápido, enquanto as fases cristalinas surgem do resfriamento lento dos produtos fundidos nos canais de descarga (CHENG et al., 2015; KASEEM et al., 2021; WANG et al., 2018). A composição dessas fases no revestimento é representada, majoritariamente por  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ , que é uma fase estável com alto ponto de fusão e alta dureza devido a sua estrutura hexagonal compacta; e  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ , fase metaestável devido a sua estrutura composta por camadas de ânions de oxigênio em estrutura cúbica, compactados com cátions em sítios octaédricos e tetraédricos; devido a

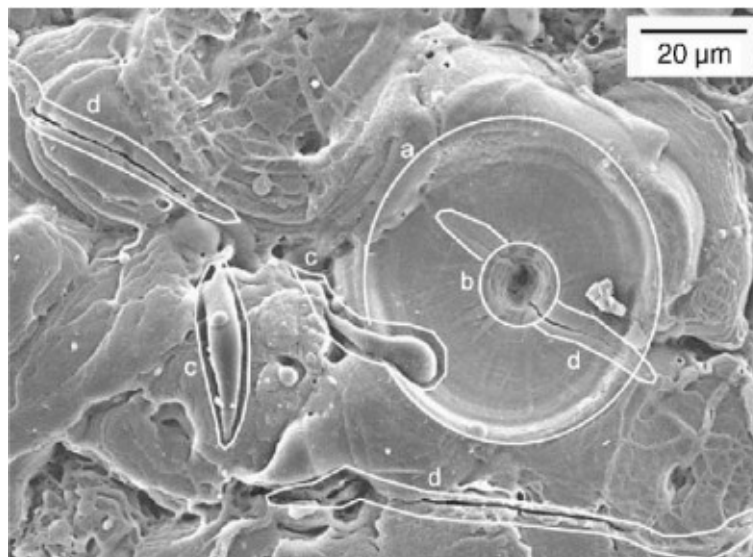
essa instabilidade, tende a se transformar em  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  ao ser aquecida entre 800 e 1200 °C. Se o eletrólito for silicato, é possível ainda encontrar a fase mulita ( $3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ ) na superfície externa do revestimento PEO, que tem como característica a boa estabilidade, ou seja, é pouco reativa (KASEEM et al., 2021; KHAN et al., 2010; LV et al., 2006; WEI; YAN; TIAN, 2005). O teor de espécies de silício da região externa do revestimento PEO em alumínio ocorre devido a influência dos poros formados no revestimento, que podem prender o eletrólito e permitir que a sílica se forme após a descarga de plasma (HUSSEIN; NIE; NORTHWOOD, 2010; LV et al., 2006).

Além de ter influência direta nas fases que compõem o revestimento PEO, a alta temperatura do processo induz ainda a formação de gás  $\text{O}_2$  por oxidação de íons hidroxila ( $\text{OH}^-$ ) (Reação 8) (KASEEM et al., 2021).



De acordo com Kaseem et al. (2021) e Snizkho et al. (2004, 2007) o gás formado no tratamento de substratos de alumínio em soluções alcalinas é, comumente, composto por cerca de 95% de oxigênio, aproximadamente 3% de hidrogênio, além de traços de nitrogênio e água. O nitrogênio é formado a partir do ar atmosférico residual no meio reacional, enquanto o hidrogênio pode ter origem tanto na decomposição da água quanto ser um produto da eletrólise do plasma (SNIZHKO et al., 2007). As bolhas de gás atuam como precursoras dos locais de ruptura que dão origem as descargas de plasma. E tais eventos de descarga levam a formação de estruturas semelhantes a vulcões no revestimento, conforme Figura 8 (KASEEM et al., 2021).

Figura 8 - Micrografia de revestimento PEO em alumínio, demarcando região de ressolidificação do óxido fundido (a), orifício central da cratera, onde ocorre a ejeção (b), material ejetado pela cratera (c) e microfissura localizada (d).



Fonte: Curran; Clyne (2005).

Uma vez que as atividades do plasma têm influência direta na formação de microdefeitos, o controle das descargas tornou-se essencial para manipular as propriedades do revestimento a fim de sanar deficiências como baixa dureza e baixa resistência ao desgaste oriundas dessa característica da PEO (KASEEM et al., 2021).

#### Influência dos parâmetros elétricos no processo PEO

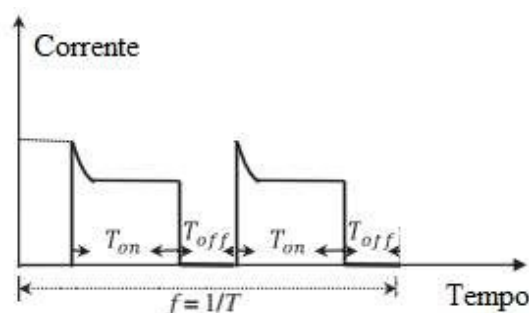
O tipo de descargas empregada no processo afeta a morfologia, estrutura, taxa de crescimento e dureza do revestimento PEO (DEHNAVI, 2014; SIKDAR et al., 2021). Assim, melhorias nas propriedades podem ser alcançadas por meio de ajustes dos parâmetros elétricos (KASEEM et al., 2021).

Os modos de corrente elétrica empregados no processo de PEO podem ser DC e AC. Os regimes AC são mais eficazes para obtenção de filmes mais espessos e de menor porosidade em relação a DC (KHAN et al., 2010; SIKDAR et al., 2021). Entretanto, um módulo DC pulsado permite um maior controle de duração do pulso da descarga aliando a um menor consumo energético, tornando-se mais barato e conveniente (FAMIYEH; HUANG, 2019; JIANG; WANG, 2010; KHAN et al., 2005; SIKDAR et al., 2021).

### Regime de corrente pulsado e ciclo de trabalho

No processo de revestimento de PEO formado sob regime de potencial de pulso, a tensão é aplicada periodicamente (ligada e desligada), em uma frequência específica conforme mostra a Figura 9.

Figura 9 - Esquema de regime de corrente pulsada.



Fonte: Adaptado de Hussein, Nie, Northwood (2010).

Nessa condição, um único pulso corresponde a dois períodos  $T_{on}$  (tensão ligada) e  $T_{off}$  (tensão desligada) que, por sua vez, definem o ciclo de trabalho ( $D_t$ ) utilizado, a partir da Equação 1 (AMIRI et al., 2020; DEHNAVI et al., 2013; HUSSEIN; NIE; NORTHWOOD, 2010).

$$D_t = \frac{T_{on}}{T_{on} + T_{off}} \cdot 100\% \quad (1)$$

Assim, um ciclo de trabalho de 80%, por exemplo, significa que o tratamento PEO está sendo executado com a tensão ligada durante esse percentual em relação ao tempo total de tratamento. De acordo com observações de Akbar et al. (2017) a espessura do revestimento da PEO tende a diminuir com o aumento do ciclo de trabalho (AKBAR et al., 2017; SIKDAR et al., 2021).

Analogamente, Dehnavi et al. (2013) observaram uma redução na intensidade de micro descargas aliadas a uma maior distribuição espacial na amostra quando um ciclo de trabalho mais baixo é aplicado durante o processo de PEO em alumínio. Em virtude disso, poros de menor tamanho foram observados sob esta condição.

### Frequência

A frequência de trabalho desempenha papel importante no processo PEO, atuando sobre o tempo de descarga localizada. Em menores frequências (da ordem de 100 a 200

Hz), por exemplo, em virtude da maior duração do ciclo, uma maior quantidade de descargas contínuas pode ocorrer em um mesmo local, intensificando a temperatura e pressão nos canais de descarga e, como consequência, formar poros de maior diâmetro (NAYHENE; LIMA, 2020; ZOU et al., 2015).

Por outro lado, frequências mais altas levam à redução no crescimento do revestimento, bem como, podem resultar em uma menor concentração de silício nos revestimentos obtidos em soluções de silicato, em virtude da menor intensidade das microdescargas que ocorrem em um dado local (DEHNAVI et al., 2015; NAYHENE; LIMA, 2020; ZOU et al., 2015).

#### Densidade de corrente

A densidade de corrente é um dos parâmetros que influenciam diretamente no crescimento em espessura da camada de óxido no processo PEO (SNIZHKO et al., 2007). De acordo com Dehnavi et al. (2015), densidades de corrente elevadas proporcionaram um maior crescimento do revestimento e favoreceram a transformação de fase gama em alfa  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , no tratamento de alumínio por PEO. Um melhor crescimento e espessura foi obtido operando-se em 20 A/dm<sup>2</sup> (DEHNAVI et al., 2014, 2015; KHAN et al., 2010).

No entanto, uma alta densidade de corrente aliada a longos tempos de deposição podem resultar na formação de grandes crateras/defeitos na superfície do revestimento, em virtude da atuação das fortes microdescargas que ocorrem nos locais mais fracos da superfície (isto é, nos poros). Com isso, a resistência à corrosão do material pode ser comprometida (DEHNAVI et al., 2015).

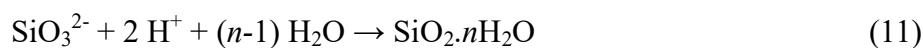
#### Composição e concentração do eletrólito

Para minimizar os defeitos estruturais do revestimento de PEO através de alterações no comportamento da descarga de plasma, a modificação da composição do eletrólito é outro fator determinante (KASEEM et al., 2021). De maneira geral, os sais mais comuns para o processo em metais de Al, Mg, Ti e suas ligas são silicatos, fosfatos, aluminatos, fluoretos, boratos e estanatos (SIMCHEN et al., 2020).

Para o alumínio, especificamente, os silicatos são amplamente utilizados, levando a incorporação de óxidos de silício e fases mistas de alumina-sílica no revestimento, o que resulta em um efeito passivante no substrato ao mesmo tempo em que impedem a dissolução da alumina formada. Com isso, a espessura alcançável do revestimento é aumentada (SIMCHEN et al., 2020).

A incorporação dessas espécies do eletrólito no revestimento ocorre através do transporte de ânions da solução para a camada de difusão e dessa para a interface revestimento/eletrólito. Com isso, esses ânions são adsorvidos na superfície do filme e incorporados ao revestimento (LV et al., 2006; SKELDON et al., 1995). No caso da PEO em alumínio, a alumina se forma nas interfaces entre o revestimento/metal e revestimento/eletrólito, através da migração dos íons  $O_2^-$ ,  $OH^-$  e  $Al^{3+}$  impulsionada por um alto campo elétrico (LV et al., 2006; YEROKHIN et al., 1999).

Em eletrólito de silicato de sódio, os íons  $SiO_3^{2-}$  dissociados (reação 9) são transportados para a interface revestimento/eletrólito e as reações 10 a 11 podem ocorrer, resultando na formação de camadas de gel na interface (LV et al., 2006).



Devido à tendência das espécies de Si se concentrarem na superfície do revestimento, eletrólitos a base de silicato criam uma camada caracteristicamente porosa durante o processo de PEO, mas se esse efeito for indesejado, o uso de fosfatos no eletrólito pode conferir maior adesão ao revestimento, devido ao maior poder de penetração e distribuição uniforme do elemento fósforo (P) na interface metal/revestimento (AMIRI et al., 2020; LV et al., 2006). A fim de conferir melhores condições para obtenção de revestimentos PEO com alta taxa de crescimento, outras propriedades dos eletrólitos como condutividade e basicidade podem ser ajustadas também pela adição de reagentes alcalinos KOH e NaOH (MARTIN et al., 2015; SNIZHKO et al., 2007).

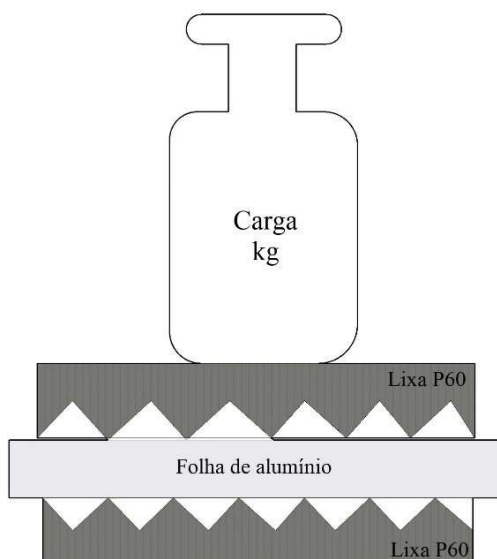
### 3. METODOLOGIA

#### Preparo das amostras

Discos com 20 mm de diâmetro foram recortados de folhas de alumínio comercial marca Boreda<sup>®</sup> (espessura 0,05 mm) e pré deformados com lixa de ferro P60, usando cargas de 5, 10 e 15 kg, a fim de produzir superfícies com diferentes microperfurações (MP) para o tratamento de PEO (Figuras 10 e 11).

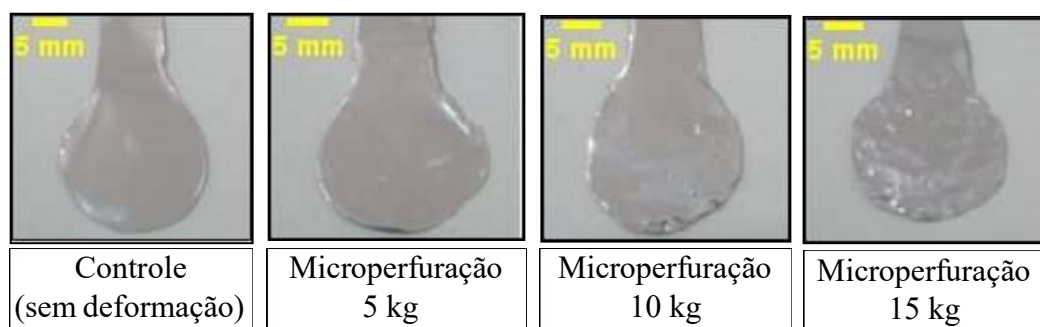


Figura 10 - Representação esquemática do processo de pré deformação em amostras.



Fonte: Autoria própria (2023).

Figura 11 - Amostras produzidas a partir de folhas de alumínio comercial.

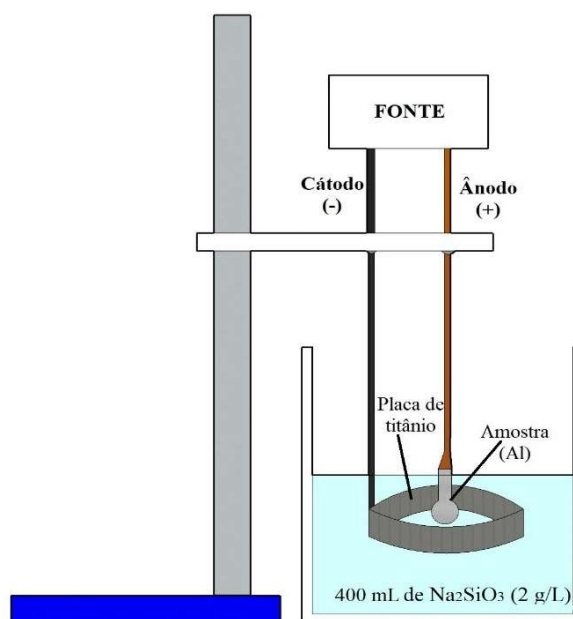


Fonte: Autoria própria (2023).

### Tratamento de Oxidação por Plasma Eletrolítico

O tratamento foi realizado em uma célula eletrolítica, cujo ânodo consiste na amostra a ser tratada (folhas de alumínio) e o cátodo é formado por uma barra circular de titânio (dimensões: 22 mm de altura e 70 mm de diâmetro interno), para permitir o tratamento de ambos os lados da amostra (Figura 12). Os eletrodos foram imersos em 400 ml de solução eletrolítica de  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$  ( $2 \text{ g.L}^{-1}$  e pH de 11,5) e conectados a uma fonte de corrente pulsada PLASMA LIITS<sup>®</sup>, operando em  $T_{\text{on}}$  igual a 100 ms e  $T_{\text{off}}$  igual a 50 ms, a partir dos quais foi calculado o ciclo de trabalho (Tabela 1). A densidade de corrente e a duração do tratamento foram fixadas em  $20,7 \text{ A/dm}^2$  e 5 minutos, respectivamente.

Figura 12 - Esquema do aparato experimental utilizado no tratamento PEO.



Fonte: Autoria própria (2023).

Tabela 1- Parâmetros elétricos adotados no tratamento das amostras.

| Parâmetros                                 |       |
|--------------------------------------------|-------|
| Densidade de corrente (A/dm <sup>2</sup> ) | 20,7  |
| T <sub>on</sub> (ms)                       | 100   |
| T <sub>off</sub> (ms)                      | 50    |
| Ciclo de trabalho (%)                      | 66,67 |
| Frequência (kHz)                           | 6,6   |

Fonte: Autoria própria (2023).

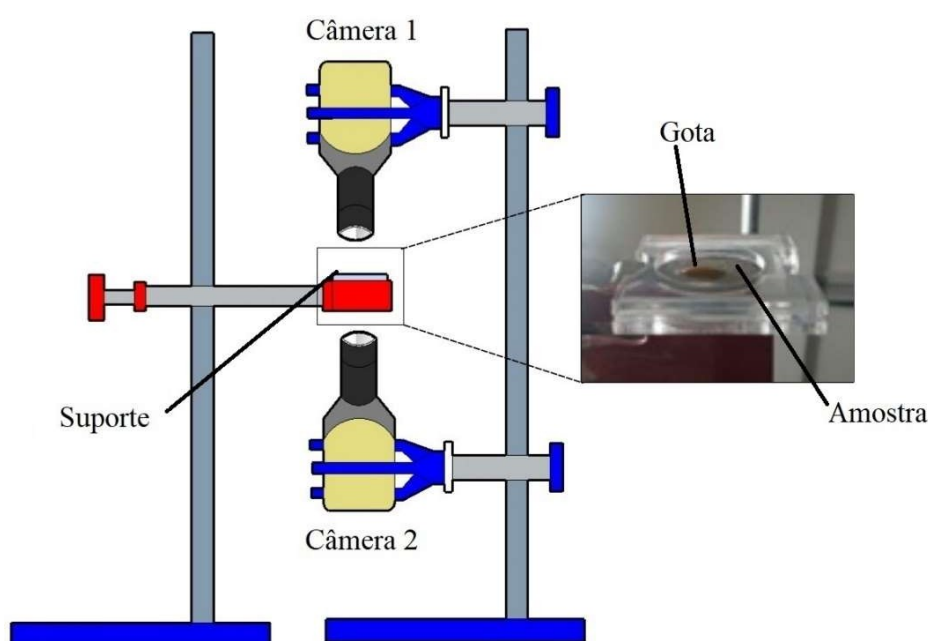
### Caracterização

A morfologia superficial e transversal das amostras foi determinada a partir das micrografias obtidas em um microscópio eletrônico de varredura de alta resolução, modelo VEGA3, marca TESCAN. O número, tamanho e distribuição de poros, foram analisados a partir das micrografias eletrônicas, usando o *software ImageJ*. A composição e as fases cristalográficas foram analisadas por Fluorescência de Raios-X (FRX) e Difração de Raios-X (DRX), respectivamente em espectrômetro EDXRF, modelo EDX-7200 e difratômetro de raios-X, modelo XRD-6000, ambos da marca SHIMADZU®. Além disso, foram realizados ensaios de molhamento e transmissão óptica das

membranas tratadas, para avaliar a formação de poros interconectados nas folhas tratadas por PEO.

O ensaio de molhamento por espalhamento foi realizado utilizando uma seringa para gotejar 10  $\mu\text{L}$  de solução aquosa de Alaranjado de metila 0,5  $\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$  na superfície das amostras tratadas por PEO. A escolha do líquido se deu pela cor característica da solução, o que facilita a visualização. A área de absorção do líquido pelas amostras foi registrada por duas câmeras digitais, conforme Figura 13. A partir dessa área, foi realizada a análise de imagens e estimado molhamento das amostras.

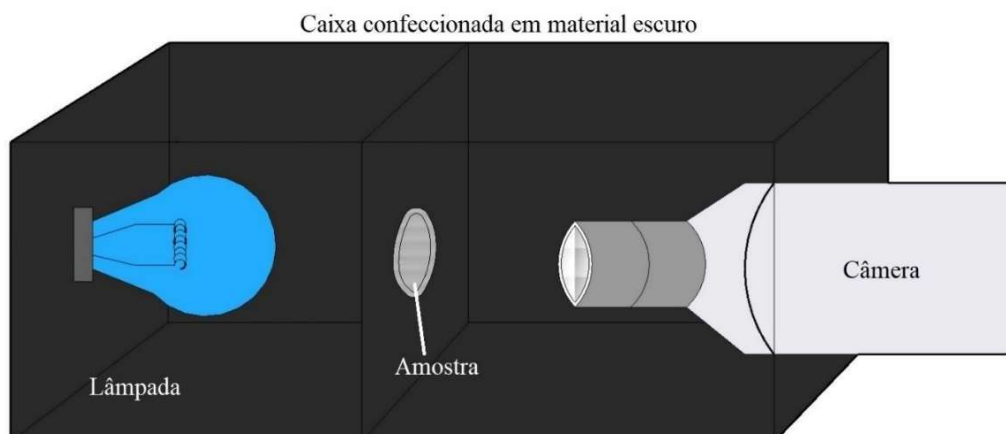
Figura 13 - Esquema do aparato experimental utilizado no ensaio de molhamento.



Fonte: Autoria própria (2023).

A fim de confirmar a existência de poros interconectados nas folhas de alumínio tratadas por PEO, foi realizado um ensaio de transmissão óptica, isto é, um método para avaliar a transmissão de luz no comprimento de onda de 650 nm através das membranas produzidas. Para isso, foi montada uma estrutura em uma caixa de material escuro, contendo uma fonte de luz em uma das extremidades; um suporte para prender a amostra no centro e uma câmera fotográfica na outra extremidade (Figura 14).

Figura 14 - Esquema do aparato montado para ensaio de transmissão óptica.



Fonte: Autoria própria (2023).

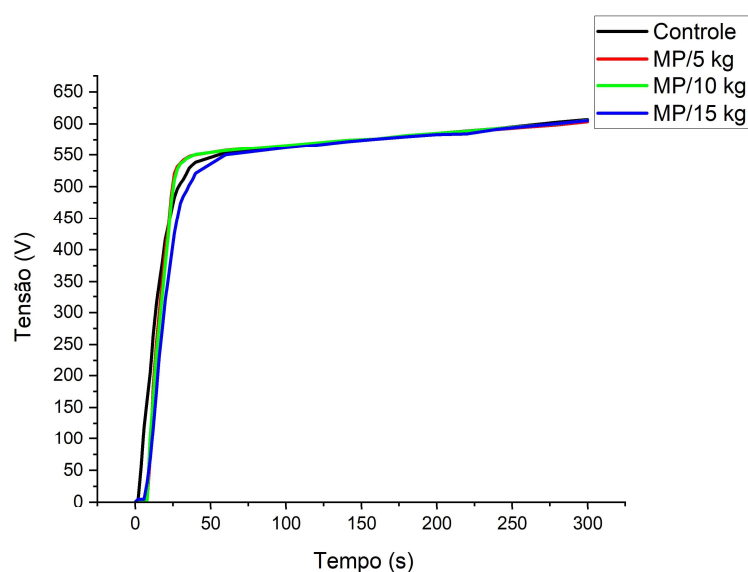
O ensaio foi realizado utilizando comprimento de onda de 650 nm, que corresponde à luz de cor vermelha. Cada amostra foi submetida a tempos de exposição à fonte de luz de 1, 15 e 30 segundos, onde foram coletados registros fotográficos.

#### 4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

##### Processo de PEO

Os tratamentos de todas as amostras foram realizados com densidade de corrente constante, onde as etapas do processo de formação do óxido podem ser observadas pela inclinação das curvas de Tensão x Tempo de tratamento (Figura 15).

Figura 15 - Curva Tensão x Tempo para tratamento de PEO em amostras.



Fonte: Autoria própria (2023).

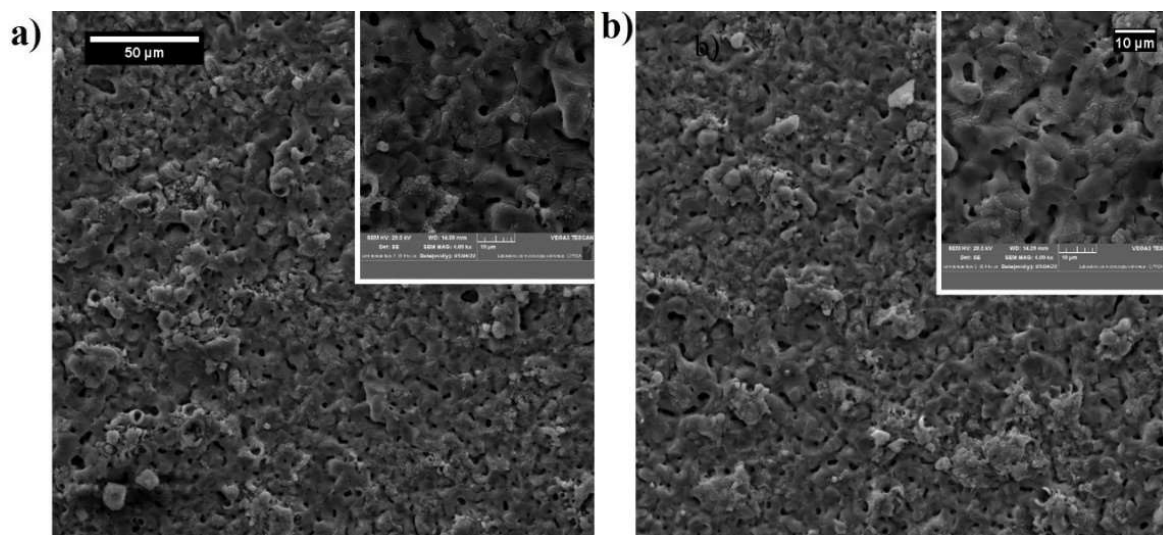
O processo de eletrólise convencional ocorre até aproximadamente 30 s e após esse tempo a ruptura dielétrica é alcançada. Isso significa que a partir desse momento os átomos do material sofrem ionização e um estágio de plasma se inicia na superfície do ânodo, resultando na formação das centelhas, micro arcos e arcos de alto potencial (SNIZHKO et al., 2007). Os valores de tensão máxima alcançados em 300 s são semelhantes em todos os tratamentos, isto é, aproximadamente 600 V.

O período de incubação que antecede a quebra da ruptura dielétrica aos 30 segundos, normalmente está associado a etapa de crescimento do filme de óxido, bem como, à ocorrência de reações secundárias como a dissolução do alumínio, por exemplo (SNIZHKO et al., 2007).

### **Morfologia e porosidade de membranas**

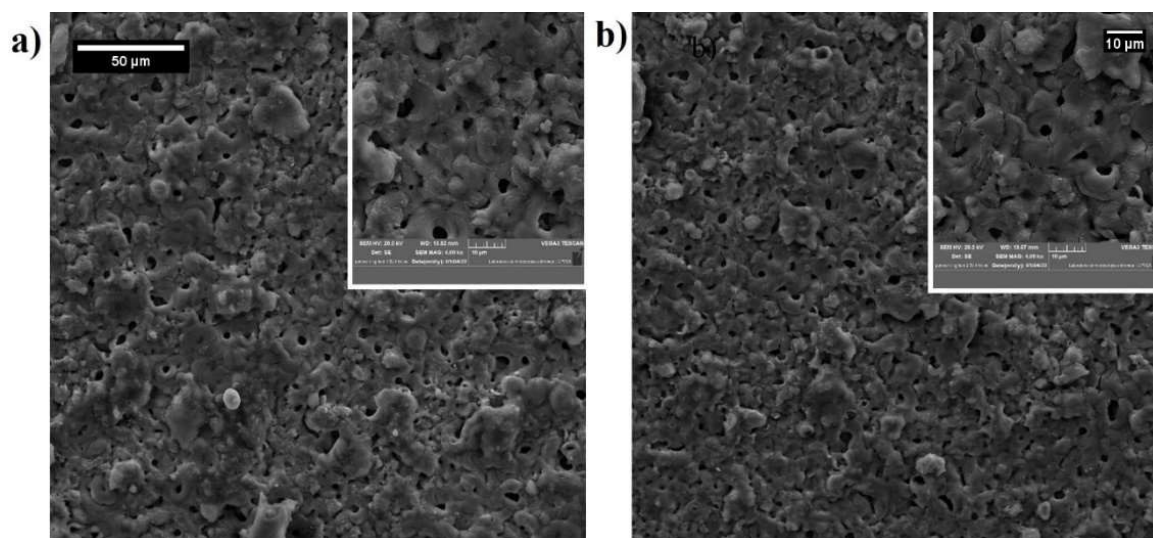
O tratamento das amostras resultou na formação de filmes porosos nas duas faces das folhas de alumínio previamente preparadas. As micrografias de ambas as faces das quatro amostras submetidas à PEO são mostradas nas Figuras 16 a 19.

Figura 16 - Morfologia superficial da amostra Controle em magnitude de ampliação 1 kx e 4 kx (a) face 1 e (b) face 2.



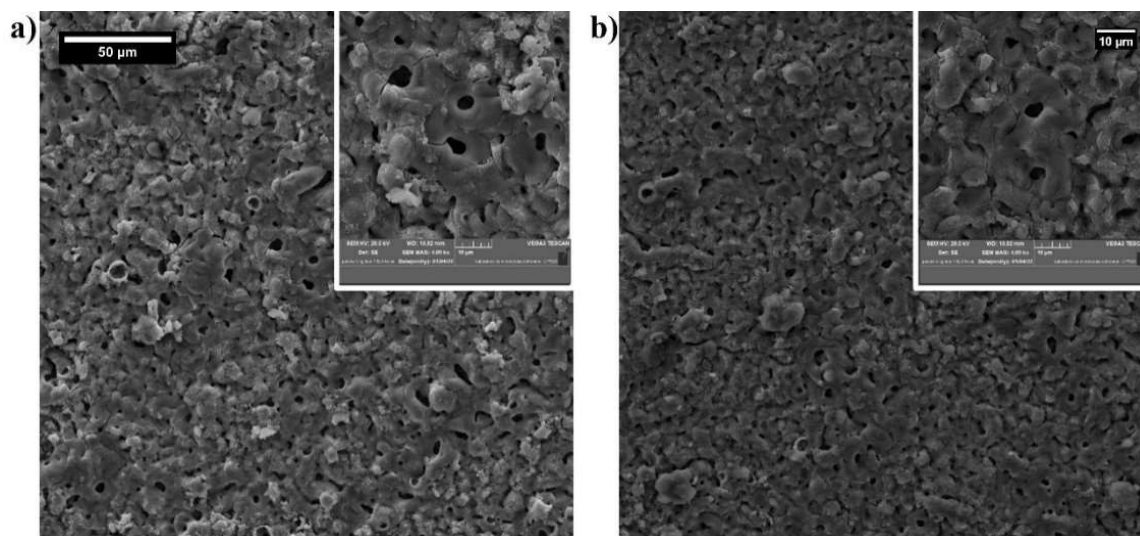
Fonte: Autoria própria (2023).

Figura 17 - Morfologia superficial da amostra MP/5 kg em magnitude de ampliação 1 kx e 4 kx (a) face 1 e (b) face 2.



Fonte: Autoria própria (2023).

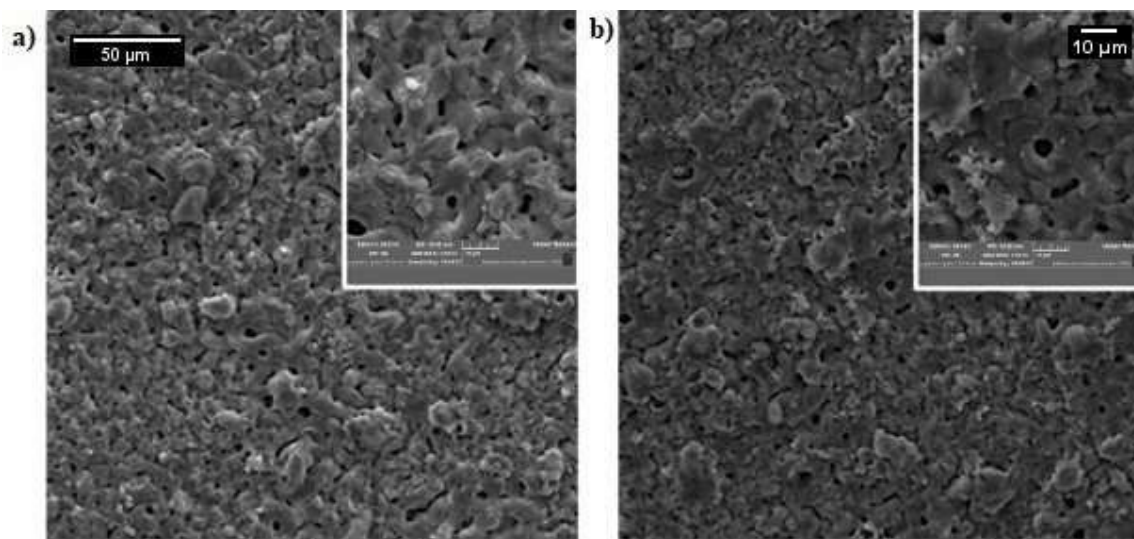
Figura 18 - Morfologia superficial da amostra MP/10 kg em magnitude de ampliação 1 kx e 4 kx (a) face 1 e (b) face 2.



Fonte: Autoria própria (2023).



Figura 19 - Morfologia superficial da amostra MP/15 kg em magnitude de ampliação 1 kx e 4 kx (a) face 1 e (b) face 2.

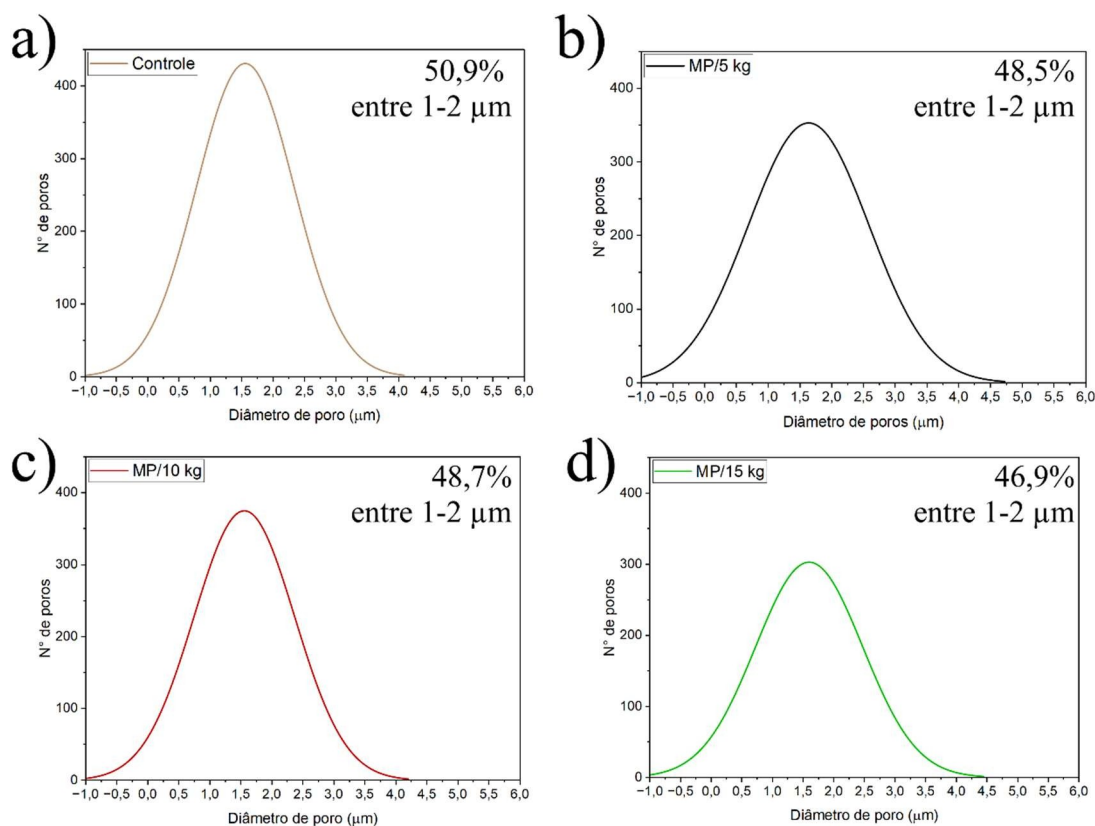


Fonte: Autoria própria (2023).

É sabido que a superfície do revestimento de PEO apresenta morfologia característica, causada por microporos, canais de descargas e até mesmo microtrincas formadas pelas descargas de plasma (KASEEM et al., 2021). Durante o processo, é comum a formação de estruturas de “panquecas” com um orifício central, por onde o material fundido é ejetado da interface revestimento/substrato devido à alta temperatura e campo elétrico do processo (DEHNAVI et al., 2013). Observa-se a formação dessas estruturas em todas as superfícies de alumínio submetidas ao processo de PEO, independente do pré-tratamento utilizado.

Analisando o diâmetro dos poros formados em ambas as faces das quatro amostras em função da sua quantidade, foi obtida a distribuição do diâmetro de poros mostrada na Figura 20. Observa-se um padrão de tamanho médio de poros da ordem de 1 a 2 µm em todas as superfícies tratadas entretanto, o percentual de poros com esse diâmetro tende a reduzir, à medida que se aumenta a carga utilizada na microperfuração inicial. Para a amostra Controle, dos 815 poros quantificados, 415 possuem diâmetro entre 1 e 2 micrômetros; em MP/5 kg, de 631 poros totais, 306 medem entre 1 e 2 µm; para MP/10 kg, dos 697 poros, 340 têm esse diâmetro médio e, para MP/15 kg, de 607 poros, apenas 285 medem entre 1 e 2 µm.

Figura 20 - Distribuição do diâmetro de poros para amostra (a) controle, (b) MP/5 kg, (c) MP/10 kg e (d) MP/15 kg.

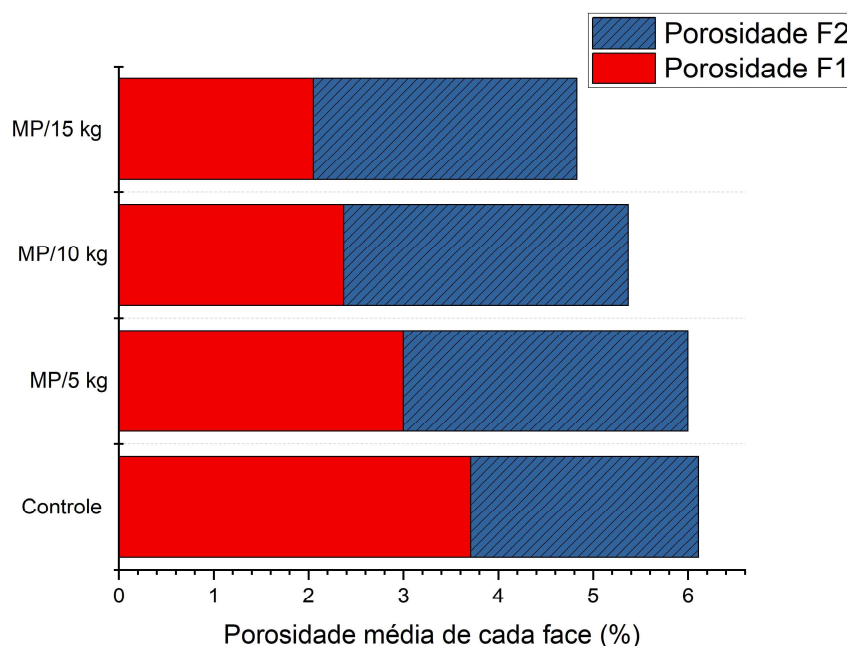


Fonte: Autoria própria (2023).

A porosidade média das faces das amostras pode ser calculada através da divisão entre a área total da superfície pela área total dos poros. A partir desse cálculo, é possível determinar sob quais condições são formados mais poros com o tratamento de PEO. A Figura 21 apresenta a porosidade média percentual de ambas as faces das amostras após o tratamento, onde é possível observar que o aumento da carga usada para o preparo de microperfuração é inversamente proporcional ao aumento da porosidade da folha tratada. Em outras palavras, o preparo por microperfuração levou a formação de uma menor quantidade de poros em ambas as faces.



Figura 21 - Porosidade média das faces de amostras submetidas à PEO.



Fonte: Autoria própria (2023).

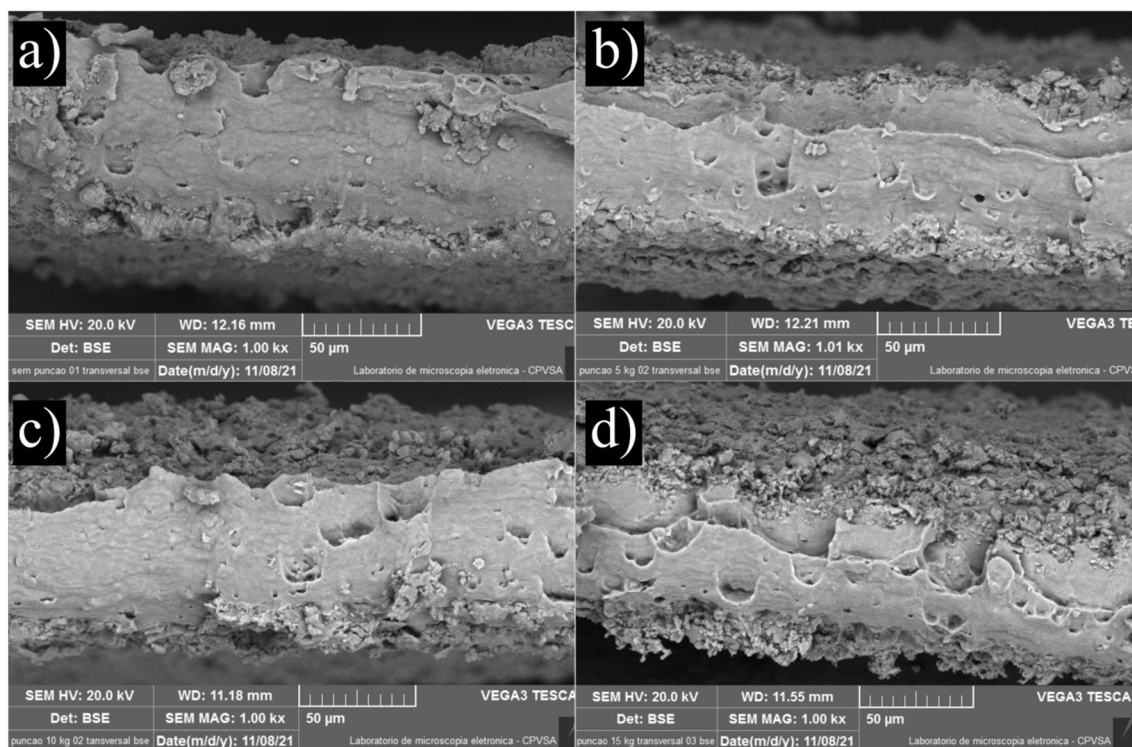
Observou-se uma diferença de porosidade entre as duas faces de uma mesma amostra em todos os casos, o que pode ser resultado direto da não centralização da folha de alumínio em relação ao cátodo circular, o que leva a uma maior porosidade média percentual na face mais próxima do contraeletrodo (face 2 para MP/15 kg e MP/10 kg; face 1 para MP/5 kg e amostra controle). Esse efeito ocorre devido a ocorrência de um campo elétrico não uniforme, onde ao aumento da intensidade ocorre com a proximidade de suas linhas de campo. Essa proximidade das linhas de campo, é uma consequência direta da densidade eletrônica, em outras palavras, o campo elétrico é maior em regiões ricas em elétrons porque suas linhas de campo encontram-se mais próximas (HALLIDAY; RESNICK, 2009). Assim, em razão de uma das faces da amostra apresentar elétrons em maior proporção, a intensidade do campo elétrico a que está submetida é maior e, como consequência, esta face apresenta uma maior porosidade.

Além da porosidade, a espessura e a profundidade dos poros do revestimento PEO são propriedades que também podem ser avaliadas a partir do MEV das seções transversais das peças tratadas. De maneira geral, o revestimento de PEO se divide em três camadas distintas: camada externa; camada interna porosa e camada interna densa. A camada externa, também chamada de camada externa solta, é onde predominam os poros e microdefeitos, já as camadas internas porosa e densa, são compostas por óxido de

alumínio alfa e beta, e têm como característica principal a presença e a ausência de poros, respectivamente (HUSSEIN; NIE; NORTHWOOD, 2010).

As micrografias das sessões transversais obtidas evidenciam a presença da camada externa solta em todas as amostras submetidas ao tratamento, devido a isso, a distribuição do diâmetro de poros é similar em todos os casos. Na camada interna, é difícil distinguir os limites das camadas densa e porosa do revestimento, no entanto, é nítido que amostras submetidas ao preparo inicial com microperfurações de maior carga apresentam poros mais profundos, em outras palavras, nessas amostras há a formação de um revestimento interno poroso mais espesso (Figura 22). A formação de poros de maior profundidade é uma propriedade importante para a fabricação de membranas, uma vez que os poros mais profundos são precursores potenciais de orifícios interconectados entre as faces da amostra.

Figura 22 – BSE por elétron secundário nas sessões transversais de amostras tratadas por PEO. (a) Controle, (b) MP/5 kg, (c) MP/10 kg e (d) MP/15 kg.



Fonte: Autoria própria (2023).

O aumento da profundidade dos poros formados nas amostras microperfuradas com maior carga pode estar diretamente relacionado a diminuição da porosidade média, mostrada anteriormente. Conforme mencionado, algumas regiões estão sujeitas a campos elétricos mais intensos em função de uma maior densidade eletrônica (HALLIDAY; RESNICK, 2009). Uma vez que as amostras microperfuradas com maiores cargas

formaram poros de maior profundidade e menos numerosos, pode-se inferir que a proximidade das linhas de campo elétrico está sendo maior nessas regiões pré-deformadas, levando a ocorrência de descargas mais intensas nessas regiões em detrimento de outras.

### Composição e fases cristalinas

A composição das amostras sem microperfuração e sem tratamento (S/MP S/PEO), bem como as demais, foi determinada por FRX, onde foi identificado que o substrato de alumínio utilizado apresenta uma composição majoritária de Al (aproximadamente 95%) e Mg (cerca de 4%) com traços de Mn e Fe. As informações sobre a composição das diferentes amostras são apresentadas na Tabela 2.

Tabela 2 – Percentual de componentes majoritários das amostras, determinados por FRX.

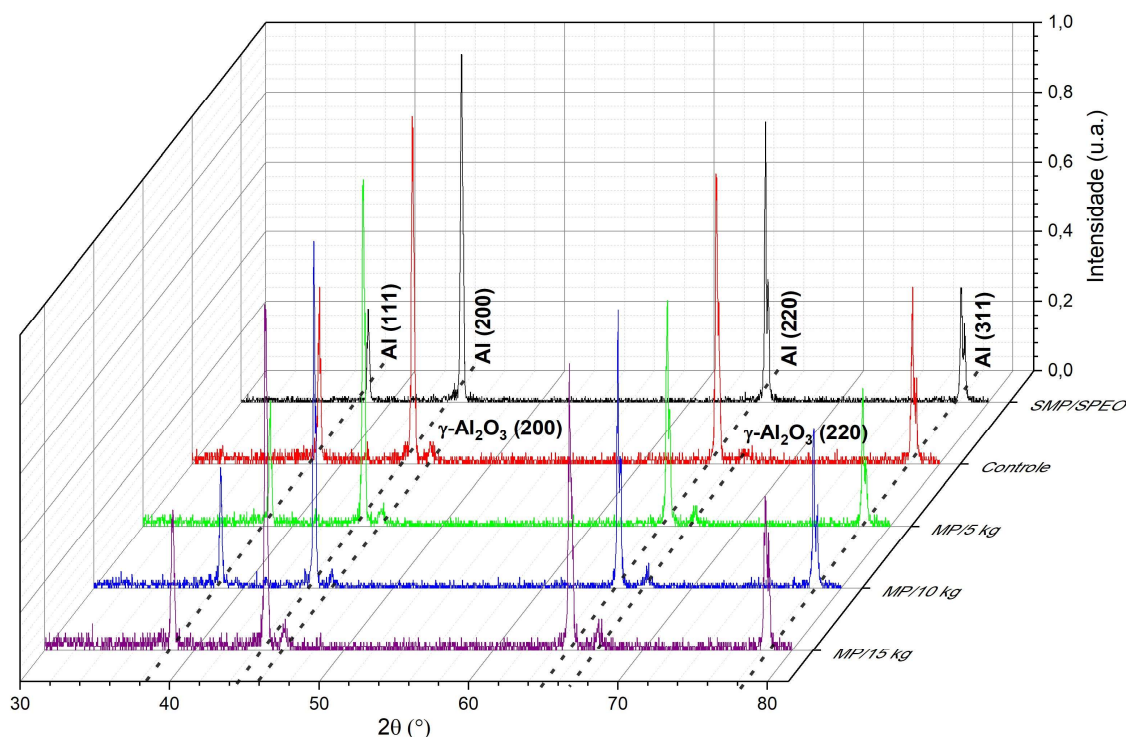
| Amostras   | % de componentes majoritários $\pm$ desvio padrão |                      |                      |                      |                      |
|------------|---------------------------------------------------|----------------------|----------------------|----------------------|----------------------|
|            | Al                                                | Si                   | Mg                   | Mn                   | Fe                   |
| S/MP S/PEO | 94,693 $\pm$<br>0,319                             | 0                    | 3,836 $\pm$<br>0,045 | 0,747 $\pm$<br>0,005 | 0,473 $\pm$<br>0,003 |
| Controle   | 90,803 $\pm$<br>0,414                             | 4,382 $\pm$<br>0,081 | 1,754 $\pm$<br>0,157 | 1,385 $\pm$<br>0,009 | 0,881 $\pm$<br>0,006 |
| MP/5 kg    | 90,403 $\pm$<br>0,409                             | 4,474 $\pm$<br>0,081 | 2,157 $\pm$<br>0,199 | 1,366 $\pm$<br>0,009 | 0,890 $\pm$<br>0,006 |
| MP/10 kg   | 89,90 $\pm$<br>0,407                              | 5,215 $\pm$<br>0,087 | 1,667 $\pm$<br>0,165 | 1,421 $\pm$<br>0,01  | 0,922 $\pm$<br>0,006 |
| MP/15 kg   | 87,763 $\pm$<br>0,426                             | 6,692 $\pm$<br>0,107 | 1,996 $\pm$<br>0,208 | 1,451 $\pm$<br>0,01  | 0,927 $\pm$<br>0,006 |

Fonte: Autoria própria (2023).

Foi observada uma redução gradual no teor de alumínio na amostra tratada por PEO, aliado a um aumento de silício no material, ambos em função do maior peso usado na microperfuração inicial. O que leva a inferir que o processo de PEO em superfícies de maior microperfuração pode estar levando a formação de mais óxido de alumínio com fases de Si, nessas circunstâncias.

A fim de confirmar essas observações, as fases cristalinas das amostras foram determinadas por DRX, cujos difratogramas são mostrados na Figura 23.

Figura 23 - DRX para todas as amostras de alumínio.



Fonte: Autoria própria (2023).

A presença de quatro picos característicos de alumínio (ICOD 00-002-1109) é evidente em todas as amostras, inclusive sem tratamento, no entanto, observa-se uma redução na intensidade de  $Al_{200}$  nas amostras submetidas à PEO. Essa queda é simultânea ao crescimento dos picos característicos do óxido de alumínio (200 e 220) (COD 96-101-0462), que se tornam mais intensos em função do peso usado na microperfuração inicial. Em outras palavras, o pré-tratamento das amostras por microperfuração foi favorável ao crescimento do revestimento de PEO contendo  $\gamma-Al_2O_3$ , principalmente. Em razão da conversão do Al em seu respectivo óxido a partir do tratamento, a redução no teor de alumínio nas amostras tratadas com maiores microperfurações (mostradas pelo FRX) era esperada, uma vez que, nessa situação está sendo formada uma maior quantidade de alumina.

Considerando que o teor de silício nas amostras nas condições supracitadas mostrou um aumento gradual no FRX, esperava-se também a presença de picos de difração da fase mulita nos difratogramas das amostras tratadas, no entanto, isso não foi observado. Uma possível justificativa pode estar no fato que as camadas de silício tendem a ficar na parte mais externa do revestimento, que é muito fino, dessa maneira, os raios-X incidentes podem estar interagindo apenas com o material das camadas mais internas,

impossibilitando a identificação dos componentes superficiais formados durante a PEO através da técnica usada (KASEEM et al., 2021; KHAN et al., 2010; LV et al., 2006; WEI; YAN; TIAN, 2005).

Outra observação importante é que, uma vez que  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  é mais estável, era esperada uma maior proporção dessa fase no revestimento de PEO formado, no entanto, o óxido de alumínio foi formado predominantemente na fase gama, o que pode indicar que o processo ocorreu em temperaturas abaixo do valor necessário para transformação do material (entre 800 e 1200 °C), uma característica do processo PEO pulsado. Além disso, em virtude da baixa resistência do fino revestimento produzido, uma menor tensão é suficiente para sustentar as micro-descargas, o que resulta em descargas de baixa intensidade, que podem não fornecer a energia necessária para a transformação da fase gama em alfa (AKBAR et al., 2017; DEHNAVI et al., 2014; NAYHENE; LIMA, 2020).

### **Ensaio de molhamento por espalhamento**

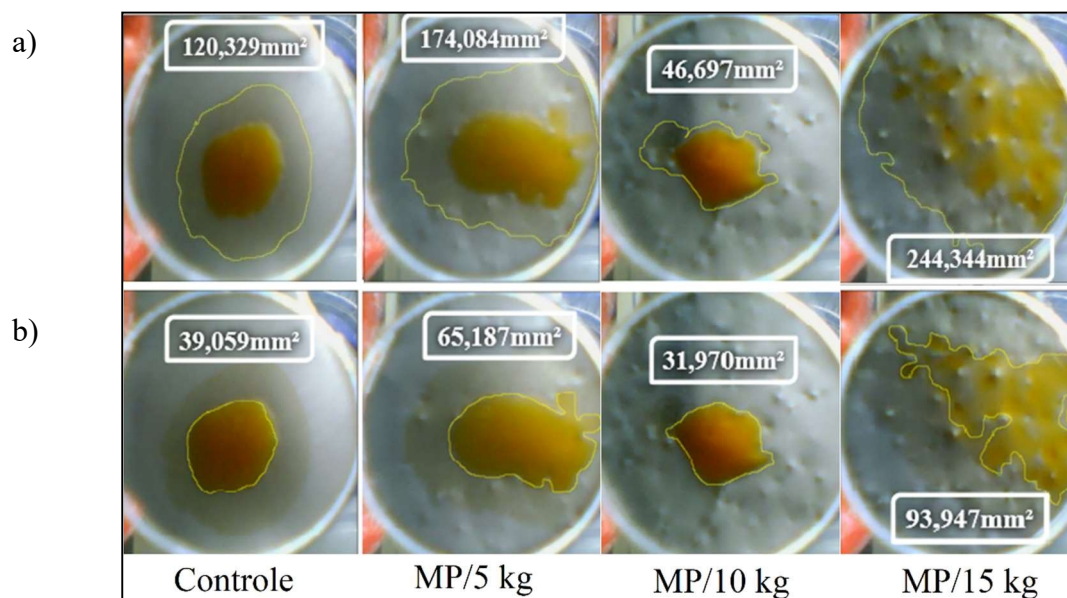
O molhamento de uma superfície está diretamente relacionado à sua porosidade. Para determiná-lo, a superfície de interesse é colocada na posição horizontal e recebe uma gota de líquido, que se espalha até que as forças de adesão sólido/líquido se equilibrem com as de coesão no líquido e com as forças na interface sólido/gás. Nesse momento, se forma o ângulo de contato que, quando baixo, indica um alto espalhamento do líquido no material (LAZGHAB et al., 2005; MATTOS, 2012). A literatura reporta que é possível aumentar esse ângulo com uma superfície a partir do aumento da rugosidade, em outras palavras, do aumento da porosidade do material (GUO; WANG; YUAN, 2013).

Conforme observações anteriores, o tratamento de PEO desencadeou a formação de poros com diâmetro médio de 1,5 a 2 micrômetros, em maior proporção nas amostras que não sofreram tratamento por microperfuração inicial, sendo assim, esperava-se um maior molhamento dessas superfícies, devido ao maior número de poros. No entanto, considerando a possibilidade de formação de poros interconectados/profundos nas amostras submetidas ao tratamento com microperfuração de maiores cargas (isto é, a formação de uma membrana), é provável que parte do líquido tenha permeado além de espalhar-se pela superfície. Dessa forma, essas amostras, apesar da menor quantidade de poros, podem apresentar um maior espalhamento do líquido.

O ensaio foi realizado nas amostras tratadas e a variação da área de absorção do líquido sobre a superfície foi avaliada por captura de imagens das faces do material. Além do molhamento da superfície, o ensaio permite constatar a existência de poros

interconectados, uma vez que, caso presentes, o líquido tende a escoar através do material. Para esse estudo, foram medidas as áreas de absorção de líquido contendo corante em função do tempo e os resultados são mostrados na Figura 24.

Figura 24 - Vista superior das amostras em ensaio de molhamento após 60 s (a) Área de absorção da água e (b) área de absorção do corante.



Fonte: Autoria própria (2023).

Obseva-se uma tendência ao aumento na área de absorção do líquido em função da maior carga da microperfuração. Esse comportamento pode estar relacionado ao espalhamento do líquido em função do tempo em contato com a superfície porosa, bem como, com o processo de evaporação natural e até mesmo, permeabilidade do líquido através da superfície, conforme mencionado.

Na amostra de microperfuração inicial de 15 kg, observou-se a existência de poros interconectados no material, causando o escoamento da solução através da membrana. Isso foi confirmado por imagens da face inferior do material, onde foi identificada a passagem da solução aquosa de Alaranjado de metila (Figura 25). Em outras palavras, foram formados poros mais profundos e/ou interconetados, com diâmetro suficiente para a passagem tanto de moléculas de água (menores), quanto de alaranjado de metila (maiores), a partir da micro deformação inicial com cargas mais elevadas de folhas de alumínio submetidas a PEO.



Figura 25 - Face inferior da amostra MP/15 kg, após ensaio de molhamento.



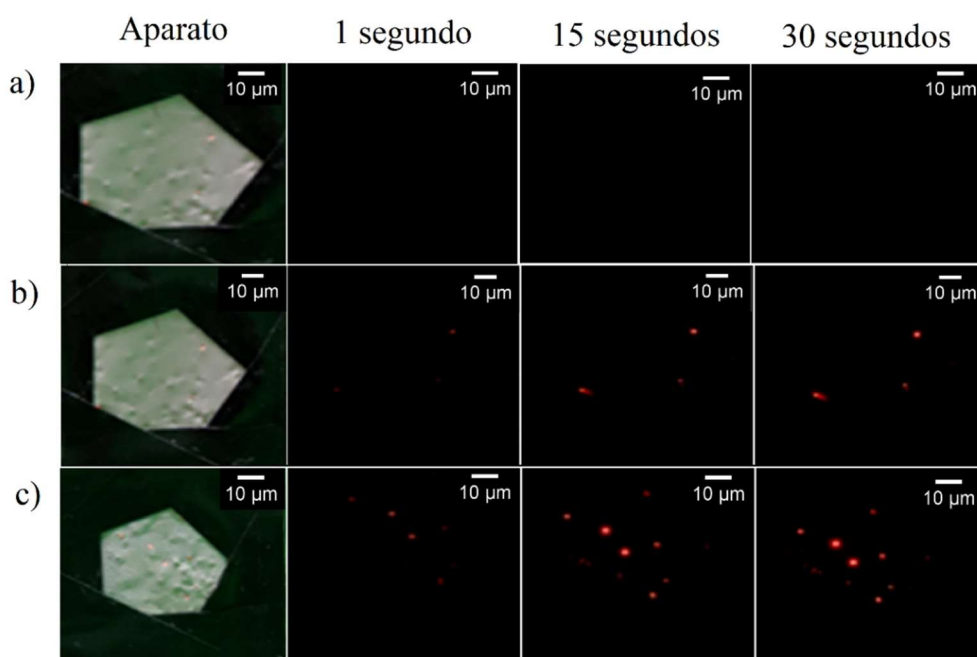
Fonte: Autoria própria (2023).

### Transmissão óptica

Como forma de complementar as discussões anteriores sobre existência de poros interconectados no material tratado por PEO, as amostras foram submetidas também a um ensaio de transmissão óptica, para confirmar a passagem de luz através do material em função do tempo.

Nessa oportunidade, somente as amostras deformadas com microperfurações de 10 kg e 15 kg mostraram transmissão de luz, quando iluminadas. Os poros responsáveis pelo comportamento de transmissão da luz através da amostra apresentam diâmetro médio da ordem de 2 micrômetros, conforme mostra a Figuras 26.

Figura 26 - Comportamento das amostras (a) MP/5 kg, (b) MP/10 kg e (c) MP/15 kg em função do tempo de exposição com transmissão óptica de 650 nm.



Fonte: Autoria própria (2023).

A partir desse ensaio ficou evidente que a formação de uma membrana porosa a partir de folhas de alumínio está condicionada a um pré-tratamento por microperfuração inicial adequado, isto é, é necessária uma maior e mais homogênea microdeformação inicial da folha de alumínio a ser tratada por PEO para se obter uma membrana com maior quantidade de poros interconectados.

Outra observação importante é o aumento da transmissão de luz através dos poros da membrana em função do tempo de exposição. Essa é uma propriedade de membranas de alumina já reportada na literatura, isto é, a capacidade de dispersar a luz anisotrópica. Por esta razão, esse material é comumente empregado em dispositivos ópticos (SAITO et al., 1995; YAKOVTSSEVA; SHULGOV; SHIMANOVICH, 2021).

## **5. CONCLUSÕES**

A busca de processos alternativos para produzir membranas porosas é um campo de pesquisa emergente, considerando as inúmeras aplicações industriais desses materiais ao lado da preocupação com o meio ambiente e redução nos custos de implementação. Nesse contexto, a proposta apresentada para produção de membranas a partir de folhas de alumínio pré-deformadas e submetidas ao processo PEO mostrou-se promissora, uma vez que resultou na formação de material micro perfurado de alumina.

Foi constatado que a pré-deformação do alumínio com cargas acima de 10 kg foi determinante para a formação dos poros mais profundos/interconectados entre as faces do material, distribuídos de forma irregular na superfície em razão da técnica rudimentar de preparo inicial empregada. Além disso, o diâmetro médio dos poros situa-se entre 1,5 e 2  $\mu\text{m}$ , caracterizando a membrana produzida como microporosa e cuja composição consiste principalmente em  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ , fase metaestável da alumina, em razão da temperatura do PEO pulsado.

Embora sua sofisticação seja inferior a versões de furos nanométricos, a membrana com perfurações micrométricas atende a demandas menos refinadas como tratamento de águas residuais, esterilização de líquidos etc., com a vantagem da produção simples, lidando apenas com a deformação mecânica de folhas de alumínio através de superfícies pontiagudas e exposição ao plasma eletrolítico.

## **6. PERSPECTIVAS DE TRABALHOS FUTUROS**

Para trabalhos futuros, sugere-se pré-tensionar a amostra utilizando cargas de 15 kg, em um aparato que possibilite a deformação uniforme do material. Uma vez que o



processamento inicial das folhas de alumínio comercial com maiores cargas se mostrou determinante na formação dos poros interconectados no material obtido por PEO, quanto melhor distribuídos pela superfície forem essas micro deformações, mais uniforme tende a ser a distribuição dos poros formados no PEO, viabilizando a aplicação do material como membrana/peneira microporosa em áreas como tratamento e filtração de águas residuais ou salinas, esterilização de líquidos, clarificação de bebidas, fabricação de queijos, fotônica etc. Além disso, o aparato poderia ser montado numa lógica de deformação em escala, possibilitando a mais rápida confecção de folhas de alumínio prontas para o tratamento de PEO.

## REFERÊNCIAS

AKBAR, A. et al. **Surface Modification of Aluminum Alloy 6060 through Plasma Electrolytic Oxidation**. International Journal of Engineering Works. **Anais...**2017. Disponível em: <www.kwpublisher.com>

AMIRI, M. et al. Investigation of aluminum oxide coatings created by electrolytic plasma method in different potential regimes. **Journal of Composites and Compounds**, v. 2, n. 4, p. 115–122, 1 maio 2020.

BELWALKAR, A. et al. Effect of processing parameters on pore structure and thickness of anodic aluminum oxide (AAO) tubular membranes. **Journal of Membrane Science**, v. 319, n. 1–2, p. 192–198, 1 jul. 2008.

BLAWERT, C.; BALA SRINIVASAN, P. Plasma electrolytic oxidation treatment of magnesium alloys. Em: **Surface Engineering of Light Alloys**. [s.l.] Elsevier, 2010. p. 155–183.

CHEN, J. H. et al. The investigation of photoluminescence centers in porous alumina membranes. **Applied Physics A**, v. 84, n. 3, p. 297–300, 1 ago. 2006.

CHENG, Y. et al. High growth rate, wear resistant coatings on an Al–Cu–Li alloy by plasma electrolytic oxidation in concentrated aluminate electrolytes. **Surface and Coatings Technology**, v. 269, n. 1, p. 74–82, maio 2015.

CURRAN, J. A.; CLYNE, T. W. Thermo-physical properties of plasma electrolytic oxide coatings on aluminium. **Surface and Coatings Technology**, v. 199, n. 2- 3 SPEC. ISS., p. 168–176, 22 set. 2005.

DEHNAVI, V. et al. Effect of duty cycle and applied current frequency on plasma electrolytic oxidation (PEO) coating growth behavior. **Surface and Coatings Technology**, v. 226, p. 100–107, 15 jul. 2013.

DEHNAVI, V. **Surface Modification of Aluminum Alloys by Plasma Electrolytic**. University of Western Ontario: [s.n.].

DEHNAVI, V. et al. Phase transformation in plasma electrolytic oxidation coatings on 6061 aluminum alloy. **Surface and Coatings Technology**, v. 251, p. 106–114, 25 jul. 2014.

DEHNAVI, V. et al. Corrosion properties of plasma electrolytic oxidation coatings on an aluminium alloy – The effect of the PEO process stage. **Materials Chemistry and Physics**, v. 161, p. 49–58, 1 jul. 2015.

DUNLEAVY, C. S. et al. Characterisation of discharge events during plasma electrolytic oxidation. **Surface and Coatings Technology**, v. 203, n. 22, p. 3410–3419, 15 ago. 2009.

DURADJI, V. N.; KAPUTKIN, D. E.; DURADJI, A. Y. Aluminum Treatment in the Electrolytic Plasma During the Anodic Process. **Journal of Engineering Science and Technology Review**, v. 10, n. 3, p. 81–84, jul. 2017.

FAMIYEH, LORD; HUANG, X. Plasma Electrolytic Oxidation Coatings on Aluminum Alloys: Microstructures, Properties, and Applications. **Modern Concepts in Material Science**, v. 2, n. 1, 6 nov. 2019.

GUO, C.; WANG, X.; YUAN, Z. Pore diameter-dependence wettability of porous anodized aluminum oxide membranes. **Journal of Porous Materials**, v. 20, n. 4, p. 673–677, 10 ago. 2013.

HALLIDAY; RESNICK. **Fundamentos de Física: Eletromagnetismo**. 8. ed. Rio de Janeiro: LTC, 2009. v. 3

HSIEH, H. P.; BHAVE, R. R.; FLEMING, H. L. MICROPOROUS ALUMINA MEMBRANES. **Journal of Membrane Science**, v. 39, p. 221–241, 1988.

HUSSEIN, R. O.; NIE, X.; NORTHWOOD, D. O. Influence of process parameters on electrolytic plasma discharging behaviour and aluminum oxide coating microstructure. **Surface and Coatings Technology**, v. 205, n. 6, p. 1659–1667, 15 dez. 2010.

JESSENSKY, O.; MÜLLER, F.; GÖSELE, U. Self-organized formation of hexagonal pore arrays in anodic alumina. **Applied Physics Letters**, v. 72, n. 10, p. 1173–1175, 9 mar. 1998.

JIANG, B. L.; WANG, Y. M. Plasma electrolytic oxidation treatment of aluminium and titanium alloys. Em: **Surface Engineering of Light Alloys**. [s.l.] Elsevier, 2010. p. 110–154.

JULBE, A. et al. The sol-gel approach to prepare candidate microporous inorganic membranes for membrane reactors. **Journal of Membrane Science**, v. 77, p. 137–153, 1993.

KASEEM, M. et al. Recent progress in surface modification of metals coated by plasma electrolytic oxidation: Principle, structure, and performance. **Progress in Materials Science**, v. 117, p. 100735, 1 abr. 2021.

KHAN, R. H. U. et al. Residual stresses in plasma electrolytic oxidation coatings on Al alloy produced by pulsed unipolar current. **Surface and Coatings Technology**, v. 200, n. 5–6, p. 1580–1586, 21 nov. 2005.

KHAN, R. H. U. et al. Surface characterisation of DC plasma electrolytic oxidation treated 6082 aluminium alloy: Effect of current density and electrolyte concentration. **Surface and Coatings Technology**, v. 205, n. 6, p. 1679–1688, 15 dez. 2010.

LAZGHAB, M. et al. **Wettability assessment of finely divided solids**. Powder Technology. **Anais...**29 set. 2005.

LEE, C.-W. et al. Thermotreatment and Chemical Resistance of Porous Alumina Membrane Prepared by Anodic Oxidation. **Korean J. Chem. Eng**, v. 17, n. 3, p. 266–272, 2000.

LI, Y. et al. Fabrication of novel porous anodic alumina membranes by two-step hard anodization. **Nanotechnology**, v. 19, n. 22, p. 225604, 4 jun. 2008.

LIN, Y. S. Microporous and dense inorganic membranes: current status and prospective. **Separation and Purification Technology**, v. 25, p. 39–55, 2001.

LIU, S.; TIAN, J.; ZHANG, W. Fabrication and application of nanoporous anodic aluminum oxide: a review. **Nanotechnology**, v. 32, n. 22, p. 222001, 28 maio 2021.

LV, G. et al. Characteristic of ceramic coatings on aluminum by plasma electrolytic oxidation in silicate and phosphate electrolyte. **Applied Surface Science**, v. 253, n. 5, p. 2947–2952, 30 dez. 2006.

MANZOOR, S. et al. Recent Progress of Fabrication, Characterization, and Applications of Anodic Aluminum Oxide (AAO) Membrane: A Review. **Computer Modeling in Engineering & Sciences**, v. 135, n. 2, p. 1007–1052, 2023.

MARTIN, J. et al. Influence of electrolyte ageing on the Plasma Electrolytic Oxidation of aluminium. **Surface and Coatings Technology**, v. 269, n. 1, p. 36–46, maio 2015.

MASUDA, H. et al. Highly ordered nanochannel-array architecture in anodic alumina. **Applied Physics Letters**, v. 71, n. 19, p. 2770–2772, 10 nov. 1997.

MASUDA, H.; FUKUDA, K. **Ordered Metal Nanohole Arrays Made by a Two-Step Replication of Honeycomb Structures of Anodic Alumina**. [s.l: s.n.].

MASUDA, H.; HASEGAWA, F.; ONO, S. Self-Ordering of Cell Arrangement of Anodic Porous Alumina Formed in Sulfuric Acid Solution. **Journal of The Electrochemical Society**, v. 144, n. 5, p. L127–L130, 1 maio 1997.

MATTOS, A. C. H. **Determinação da molhabilidade de materiais particulados na indústria alimentícia**. Trabalho de Diplomação em Engenharia Química—Porto Alegre: Universidade Federal do Rio Grande do Sul, jul. 2012.

MÉCUSON, F. et al. Diagnostics of an electrolytic microarc process for aluminium alloy oxidation. **Surface and Coatings Technology**, v. 200, n. 1–4, p. 804–808, 1 out. 2005.

MILLER, W. S. et al. Recent development in aluminium alloys for the automotive industry. **Materials Science and Engineering**, v. 280, p. 37–49, 2000.

NAYHENE, R.; LIMA, D. E. **EFEITO DA LARGURA DE PULSODE CORRENTENA OXIDAÇÃO POR PLASMA ELETROLÍTICO EM ALUMÍNIO COMERCIAL PURO**. Mossoró: Universidade Federal Rural do Semi Árido, 2020.

NIELSCH, K. et al. Self-ordering Regimes of Porous Alumina: The 10 Porosity Rule. **Nano Letters**, v. 2, n. 7, p. 677–680, 1 jul. 2002.

SAITO, M. et al. Optical Transmittance of Anodically Oxidized Aluminum Alloy. **Japanese Journal of Applied Physics To**, v. 34, p. 3134, 1995.

SIKDAR, S. et al. Plasma Electrolytic Oxidation (PEO) Process—Processing, Properties, and Applications. **Nanomaterials**, v. 11, n. 6, p. 1375, 22 maio 2021.

SIMCHEN, F. et al. Introduction to Plasma Electrolytic Oxidation—An Overview of the Process and Applications. **Coatings**, v. 10, n. 7, p. 628, 30 jun. 2020.

SKELDON, P. et al. Selective interfacial processes and the incorporation of electrolyte species into anodic films on aluminium. **Philosophical Magazine B**, v. 72, n. 4, p. 391–400, 27 out. 1995.

SNIZHKO, L. O. et al. Anodic processes in plasma electrolytic oxidation of aluminium in alkaline solutions. **Electrochimica Acta**, v. 49, n. 13, p. 2085–2095, 30 maio 2004.

SNIZHKO, L. O. et al. Excessive oxygen evolution during plasma electrolytic oxidation of aluminium. **Thin Solid Films**, v. 516, n. 2–4, p. 460–464, 3 dez. 2007.

THORMANN, A. et al. Nanoporous Aluminum Oxide Membranes for Filtration and Biofunctionalization. **Small**, v. 3, n. 6, p. 1032–1040, 4 jun. 2007.

TOPUZ, B.; ÇİFTÇİOĞLU, M. Sol–gel derived mesoporous and microporous alumina membranes. **Journal of Sol-Gel Science and Technology**, v. 56, n. 3, p. 287–299, 17 dez. 2010.

WANG, R. et al. An investigation about the evolution of microstructure and composition difference between two interfaces of plasma electrolytic oxidation coatings on Al. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 753, p. 272–281, 15 jul. 2018.

WEI, C. B. et al. Anode current effects in plasma electrolytic oxidation. **Surface and Coatings Technology**, v. 201, n. 9–11, p. 5021–5024, 26 fev. 2007.

WEI, T.; YAN, F.; TIAN, J. Characterization and wear- and corrosion-resistance of microarc oxidation ceramic coatings on aluminum alloy. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 389, n. 1–2, p. 169–176, 8 mar. 2005.

YAKOVITSEVA, V.; SHULGOV, V.; SHIMANOVICH, D. Sensors & Transducers Nanoporous Anodic Alumina Membrane as Passive Light Amplifier. **Sensors & Transducers**, v. 248, p. 27–29, 2021.

YEROKHIN, A. L. et al. Plasma electrolysis for surface engineering. **Surface and Coatings Technology**, v. 122, p. 73–93, 1999.

YEROKHIN, A. L. et al. Spatial characteristics of discharge phenomena in plasma electrolytic oxidation of aluminium alloy. **Surface and Coatings Technology**, v. 177–178, p. 779–783, 30 jan. 2004.

YUAN, J. H. et al. A Simple Method for Preparation of Through-Hole Porous Anodic Alumina Membrane. **Chemistry of Materials**, v. 16, n. 10, p. 1841–1844, 1 maio 2004.

ZOU, B. et al. Effect of current frequency on properties of coating formed by microarc oxidation on AZ91D magnesium alloy. **Transactions of Nonferrous Metals Society of China**, v. 25, n. 5, p. 1500–1505, 1 maio 2015.