

*Este exemplar
responde a redação
final da tese defendida
pelo aluno MAURÍCIO URBAN KLEINKE
e aprovada pela Comissão Julgadora
Campinas 20 de maio de 1989
Omar Teschke*

Universidade Estadual de Campinas
UNICAMP

Instituto de Física "Gleb Wataghin"

Departamento de Física Aplicada

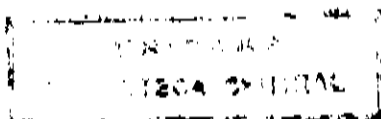
"Turbulência Interfacial em Filmes Coloidais"

Maurício Urban Kleinke

Orientador: Prof. Dr. Omar Teschke

Tese apresentada ao Instituto de Física "Gleb Wataghin, da Universidade Estadual de Campinas, UNICAMP, como parte dos requisitos para a obtenção do grau de Doutor em Física.

Campinas - 1989



CLASSIF.....
AUTOR.....
V..... EX.....
TOMBO BCI 11133

777

I. FÍSICA - UNICAMP

n.º circ. 11133
n.º aut. 11133
..... es. v..... ex.....
n.º tombo 101756 m
06105127

CM-000 35289-4

dedico à chris, ao marcello, à
mainha e ao paigui; além de todas
as pessoas que me ajudaram a
realizar este trabalho

" La tension superficielle à elle seule, provoque
déjà une dépression au centre des cellules et un
excès de pression sur les lignes de faite qui
séparent les cellules concaves les unes des autres "

Abstract

In this work we investigate the correlation between the almost regular pattern size obtained in aluminum anodization for various acid solutions like sulfuric, oxalic, chromic, and phosphoric acids and its wettability variations determined by using a Wilhelmy-type apparatus, obtained for two aluminum electrode polarizations, i.e. anodic deposition and H_2 evolution immersed in the same acid solutions. The correlation between these two factors suggested that these patterns are generated by interface tension gradients induced by Al_2O_3 concentration fluctuations. A theoretical model that describes the forces acting on a colloidal Al_2O_3 layer formed on the electrode surface was developed by using the Navier-Stokes equation. The hypothesis was checked by establishing a correlation between the measured size of periodic cells formed and the measured surface tension variation and assuming that this surface tension variation is the driving force of the liquid layer movement for various sulfuric acid concentrations. A good matching between the model and the measured values was obtained indicating that surface tension gradients may indeed generate turbulence that leads to the formation of the observed regular patterns.

Resumo

Neste trabalho foi investigada a correlação entre as dimensões dos padrões regulares formados durante a anodização de alumínio em ácidos sulfúrico, oxálico, crômico fosfórico e a variação da molhabilidade medida entre dois estados distintos de polarização do alumínio, os estados de evolução de H_2 e de crescimento de óxido na mesma solução ácida. Para esta medida foi desenvolvido um equipamento do tipo Wilhelmy, utilizado para medidas de tensão superficial. A correlação acima citada sugeriu que os padrões fossem formados por gradientes de tensão interfacial induzidos por flutuações da concentração de Al_2O_3 . Um modelo hidrodinâmico utilizando a equação de Navier-Stokes foi utilizado para descrever as forças que atuam na camada coloidal formada durante a oxidação. Esta hipótese foi confirmada através de uma correlação obtida entre as dimensões das células formadas nos padrões regulares e a variação da tensão superficial, propondo que a força motriz que movimenta o colóide e o líquido seja a variação da tensão superficial, para distintas concentrações de ácido sulfúrico. Os resultados indicam que a tensão interfacial pode gerar turbulência, o que provocaria a formação dos padrões regulares observados.

Agradecimentos

Especiais agradecimentos à FAPESP pela bolsa que permitiu o desenvolvimento deste trabalho.

A FINEP, pelo financiamento de parte do projeto desenvolvido.

Ao Prof. Omar Teschke, pela coordenação e orientação deste trabalho, e principalmente, pelo incentivo ao ato de pensar.

Ao Prof. Mário A. Tenan, pela orientação sobre o modelo teórico e análises dos resultados numéricos obtidos.

Ao Prof. David M. Soares, por todas as discussões sobre a eletrônica utilizada e o que ela permitia medir de fato.

Ao Prof. Fernando Galembeck, pelas discussões realizadas sobre a realidade do modelo e das medidas; além dos auxílios na microscopia eletrônica.

Especiais agradecimentos ao Sr. José Roberto de Castro, pelos auxílios prestados no laboratório. Sua colaboração foi de extrema importância para a realização deste trabalho a contento.

Ao Sr. Luiz O. Bonugli, pelas sugestões e montagens mecânica relacionados à balança e à interface; além do auxílio nas montagens eletrônicas.

Ao Eng. Oscar Quilodron Alarcon e ao Eng. Aluisio Agular da Bosch do Brasil, pelas sugestões e pelo uso do microscópio eletrônico.

Ao Eng. Ademir Carubelli, do Depto. de Eletroquímica da Metal Leve, pelas discussões iniciais do trabalho e sugestões de como desenvolvê-lo.

Aos componentes do Centro de Computação "John Rogers", do IFGW, sem os quais este trabalho não seria realizado. Agradecimentos especiais à Sra. Antonela Carvalho Ribeiro, pelo auxílio nos programas gráficos.

Ao Prof. Mário B. de Moraes e ao Sr. Carlos Sales Lambert pelo uso do Laboratório de Polímeros, sempre que necessário.

Aos técnicos da Oficina Eletrônica do IFGW, Sr. José Carlos Caselato e Sr. Claudemir Campagnoli, pelo auxílio com sugestões ou consertos, sempre que necessário.

As secretárias do Grupo de Energia do DFA, Sra. Suzeleim Rodrigues e Sra. Márcia A. Eleutério.

A Comissão de Pós Graduação do IFGW, ao coordenador Prof. Bernardo Laks, Sra. Maria Ignês Mokarzel, Srta. Maria Ap. Meneses e Sr. Armando Mariuzo Jr.

A Seção de Desenho do IFGW, Sr. Vasco Souto Queiroz e Sr. Charles E. da Silva Sistonen.

Ao colega de laboratório, Sr. Wilson Botter Jr., pelo apoio fornecido no decorrer do trabalho.

A todas as outras pessoas envolvidas diretamente ou indiretamente neste trabalho.

Índice

1. Introdução	001
1.1. Filmes Anódicos de Alumínio	001
1.2. Formação dos Óxidos Porosos	003
1.3. A Medida da Molhabilidade	004
1.4. Comparação das Medidas da Molhabilidade com as Células Formadas	008
1.5. Turbulência Interfacial	009
1.6. Modelo Proposto	009
1.7. Experimentos Realizados	010
1.8. Distribuição dos Capítulos	011
2. Modelo para a Geração de Padrões	013
2.1. O Efeito Marangoni	013
2.2. Modelo para a Geração de Padrões	014
2.2.1. Introdução ao Modelo de Geração de Padrões	014
2.2.2. O Modelamento Matemático	017
2.2.3. Condições de Contorno	023
2.2.4. O Número de Marangoni	026
2.3. Resultados Obtidos do Modelo	030
2.3.1. Diagramas de Estabilidade	030
2.3.2. Regiões de Estabilidade e Instabilidade	032
2.3.3. Dependência da Curva de Estabilidade Neutra com γ_0	034
2.3.4. Dependência da Curva de Estabilidade Neutra com a Visc. Superficial e com a Razão μ_1/μ_2 ...	036
2.3.5. Dependência da Curva de Estabilidade Neutra com a Razão D_1/D_2	036
2.4. Perfis das Concentrações e das Velocidades	040

3. Experimental	052
3.1. A Medida da Variação da Molhabilidade	052
3.1.1. O Experimento Proposto	052
3.1.1.1. O Sistema Experimental	053
3.1.1.2. Procedimento Experimental	057
3.1.1.3. Eletrodos, Soluções e Tratamentos	060
3.1.1. Justificativa do Método de Medida Escolhido ...	062
3.2. Padrões na Anodização do Alumínio	065
3.2.1. Filmes Anódicos Porosos de Óxido de Alumínio ..	065
3.2.1.1. Anodização à Tensão Constante	068
3.2.2. Obtenção de Padrões na Oxidação do Al	070
3.2.3. Desenvolvimento do Experimento	074
4. Resultados e Análise dos Dados Experimentais	077
4.1. Resultados do Método de Wilhelmy	077
4.1.1. O Efeito do Menisco Suporte	077
4.1.2. Evolução de Oxigênio ou hidrogênio	080
4.1.3. Força Medida pela Balança na Oxidação de Al em Sol 15% de Ác. Sulfúrico	083
4.1.3.1. Formação e o Arranque do Óxido	086
4.1.3.2. O Efeito da Concentração sobre a γ_{lg}	090
4.1.4. Medidas da Variação da Molhabilidade	091
4.1.5. Variação da Molhabilidade Durante a Anodização de Alumínio em Soluções Ácidas	095
4.1.6. Variação da Molhabilidade Durante a Anodização de Alumínio em Ácido Sulfúrico	108
4.2. Padrões na Anodização do Alumínio	121
4.2.1. Efeito de Ataque Prolongado	121
4.2.2. A Formação de Padrões Celulares	125
4.2.3. Avaliação dos Padrões	127
4.2.3.1. A Área do Eletrodo	134
4.2.3.2. A contagem das Células	134
4.2.3.3. A Densidade de Corrente	135
4.2.3.4. A Carga de Formação do Filme	135

4.2.4.	Resultados Inferidos dos Dados Experimentais ..	137
4.2.5.	Análise Gráfica dos Resultados	141
4.2.5.1.	Comprimento Médio da Diagonal das Células	141
4.2.5.2.	A Espessura do Filme	144
5.	Discussão	147
5.1.	A Diferença da Molhabilidade Durante a Anodização nos Ácidos Crômico, Fosfórico, Oxálico e Sulfúrico ..	147
5.2.	A Diferença da Molhabilidade como Força Impulsora na Movimentação do Menisco	148
5.3.	A Variação da Tensão Interfacial Colóide/Solução	153
5.3.1.	Estimativa de $\partial\gamma/\partial C$ pelo Método de Wilhelmy ...	154
5.3.2.	Estimativa de $\partial\gamma/\partial C$ a Partir das Dimensões das Células	157
5.3.2.1.	O Valor Mais Provável para a Evolução Temporal	159
5.3.2.2.	O Cálculo de $\partial\gamma/\partial C$	159
5.4.	Comparação com as Soluções de Uso Industrial	167
6.	Conclusões e Proposta de Trabalhos Futuros	169
6.1.	Conclusões	169
6.2.	Proposta de Trabalhos Futuros	170
7.	Apêndices	171
7.1.	A Interface Balança-Computador	171
7.1.1.	A Balança Mettler AE163 e a Interface Mettler ME 38750	172
7.1.2.	Sistema de Computação MSX	175
7.1.3.	Potenciostato	176
7.1.4.	Interface de Recepção de Dados	177
7.1.4.1.	Interface de Entrada/Saída	177
7.1.4.2.	Receptor em Laço de Corrente	181
7.1.4.3.	Programação de Controle em Assembler Z80 .	184
7.2.	A Fonte de Corrente	186
8.	Bibliografia	190

1. Introdução

1.1. Filmes Anódicos de Alumínio

Devido a alta afinidade da superfície do alumínio por oxigênio, esta é rapidamente recoberta por uma camada de óxido mesmo quando apenas exposta ao ar. Através da oxidação anódica do alumínio é possível se obter filmes anódicos com excelentes características de proteção contra a corrosão ou para fins decorativos. Sistemas para anodização de alumínio consistem em uma célula eletroquímica preenchida por uma solução ácida onde são mergulhados o eletrodo de alumínio e o contra-eletrodo, além de uma fonte de tensão ou corrente. É formada uma camada de óxido sobre a superfície do alumínio por meio da passagem de corrente elétrica entre os eletrodos. O óxido protege o metal de uma posterior oxidação irregular pela atmosfera e de ataques químicos ou físicos. No caso do óxido formado sobre a superfície ser poroso, ele pode ser colorido, formando painéis decorativos com alto grau de proteção utilizados em arquitetura [1].

As características do filme de óxido anódico formado sobre a superfície do alumínio vão depender de vários fatores, sendo um dos mais importantes o eletrólito utilizado. Dependendo da solubilidade do óxido formado no ácido utilizado para a anodização, o filme de óxido gerado sobre a superfície

será do tipo barreira (um filme homogêneo e sem poros) ou então do tipo poroso. Os óxidos do tipo barreira são obtidos, por exemplo, em alguns eletrólitos orgânicos, incluindo os ácidos cítricos, málico e glicólico. Os filmes de óxido do tipo poroso são obtidos em soluções de ácidos onde estes óxidos sejam parcialmente solúveis. Exemplos destes ácidos são numerosos, porém os mais importantes, devidos principalmente ao seu uso comercial são os ácidos sulfúrico, fosfórico, crômico e oxálico [2].

Os óxidos tipo barreira apresentam uma espessura que depende da tensão aplicada entre o alumínio e o eletrodo auxiliar durante sua formação, apresentando uma tensão de ruptura da ordem de 500 a 700 V, com uma espessura máxima situada entre 7000 e 10000 Å. Estes filmes apresentam uma dependência da espessura com a tensão aplicada de $\sim 14 \text{ Å/V}$ [2]. Para os filmes de óxido de alumínio poroso a espessura do filme vai depender do tempo de anodização, podendo ser muito mais espessos do que os filmes do tipo barreira. A dependência destes filmes com a temperatura é um fator importante, pois em temperaturas mais baixas (0-5 °C) o filme formado é grosso, compacto e duro, enquanto a temperaturas mais elevadas (60-75 °C) o filme obtido é fino, macio e não protetor [2]. Os filmes obtidos a temperaturas mais elevadas são semelhantes aos filmes resultantes de tratamentos de eletropolimento, onde o filme de óxido é atacado pela solução durante o processo de formação, sendo o eletrodo corroído principalmente nas irregularidades de sua superfície, tornando a superfície mais uniforme [3].

1.2. Formação dos Óxidos Porosos

A morfologia relativamente regular e controlada dos óxidos porosos exerce uma grande atração sobre pesquisadores básicos, mas apesar disto, os modelos propostos para explicar a formação dos filmes de óxido poroso de alumínio ainda não são satisfatórios para explicar como o óxido com uma distribuição quase homogênea se transforma em um filme de óxido poroso com uma estrutura quase regular.

A forma do crescimento do óxido do tipo barreira mais aceita é a migração de cátions e ânions através da camada de óxido. O crescimento desta camada se dá nas interfaces óxido/eletrólito e metal/óxido. Os mecanismos envolvidos na transformação da camada de óxido do tipo barreira em poroso são controversos [1]. Keller sugeriu em um trabalho clássico, que falhas na estrutura do filme de óxido do tipo barreira provocariam aumentos localizados da densidade de corrente, resultando em aquecimento da solução por efeito Joule, aumentando assim a taxa de dissolução do óxido pelo ácido [4]. Heber propôs um modelo onde ocorresse a formação de uma camada coloidal no início do processo de anodização, no interior da qual seriam formados bolsões que daria origem as células, sendo estes bolsões formados pelo eletrólito ou por circulação eletro-hidrodinâmica dos ions de OH^- no interior do colóide [5].

Estes modelos explicam a formação de uma única célula, um único poro e não a existência de um padrão morfológico regular, com várias células dispostas em uma estrutura quase regular.

Buscando observar a existência de alguma força relacionada à formação destas células, medimos a variação da molhabilidade durante o processo de anodização do alumínio com a formação de filmes de óxido poroso. Nosso objetivo foi procurar uma correlação entre a medida da variação da molhabilidade durante o processo de anodização e as dimensões das células formadas nestes ácidos. A variação da molhabilidade foi escolhida como parâmetro para buscar esta correlação porque, em um trabalho recente do grupo, mostramos que a taxa de corrosão do ferro em ácido sulfúrico está associada a sua variação da molhabilidade [6].

1.3. A Medida da Molhabilidade

A palavra "molhabilidade" não é uma palavra de uso corrente em português, os termos mais próximos de seu sentido são "umedecimento" e "molhamento", porém nós optamos por adotar "molhabilidade" como uma tradução livre do inglês "wettability".

Quando uma gota é colocada sobre uma superfície sólida, no equilíbrio, ela apresenta um formato parcialmente esférico, controlado pelo tamanho da gota, força da gravidade e uma energia

proporcional à área entre os diferentes meios. A linha de contato da gota com o sólido é um círculo, e o ângulo de contato entre a superfície líquida da gota e o sólido é dado por θ (fig. 1.1.). Vamos definir molhabilidade (no contexto de nosso trabalho) como sendo o valor de $\cos\theta$. Uma superfície "molhada" apresenta um valor de θ igual a zero ($\cos\theta = 1$) e uma superfície não-molhada apresenta um valor de θ igual a π ($\cos\theta = -1$). Vamos afirmar que a molhabilidade é maior (ou menor) quanto maior (ou menor) for o valor de $\cos\theta$.

A equação de Young descreve o equilíbrio em uma linha tríplice de contato, sólido/líquido/gás [7]. Aplicando a equação de Young ao caso da gota de líquido sobre uma superfície sólida, lisa e homogênea, em equilíbrio termodinâmico, temos que o equilíbrio das tensões interfaciais é apresentado na figura 1.2. A equação de Young é dada por:

$$\gamma_{lg} \cdot \cos\theta + \gamma_{sl} = \gamma_{sg} \quad (1.1)$$

onde as tensões interfaciais γ_{lg} , γ_{sl} e γ_{sg} se referem respectivamente às interfaces líquido/gás, sólido/líquido e sólido/gás, sendo θ o ângulo de contato líquido/sólido.

A partir da equação de Young, podemos relacionar a variação da molhabilidade ($\cos\theta$), com valores das tensões interfaciais, que são características das fases envolvidas no sistema que está sendo analisado

$$\cos\theta = \frac{\gamma_{sg} - \gamma_{sl}}{\gamma_{lg}} \quad (1.2)$$

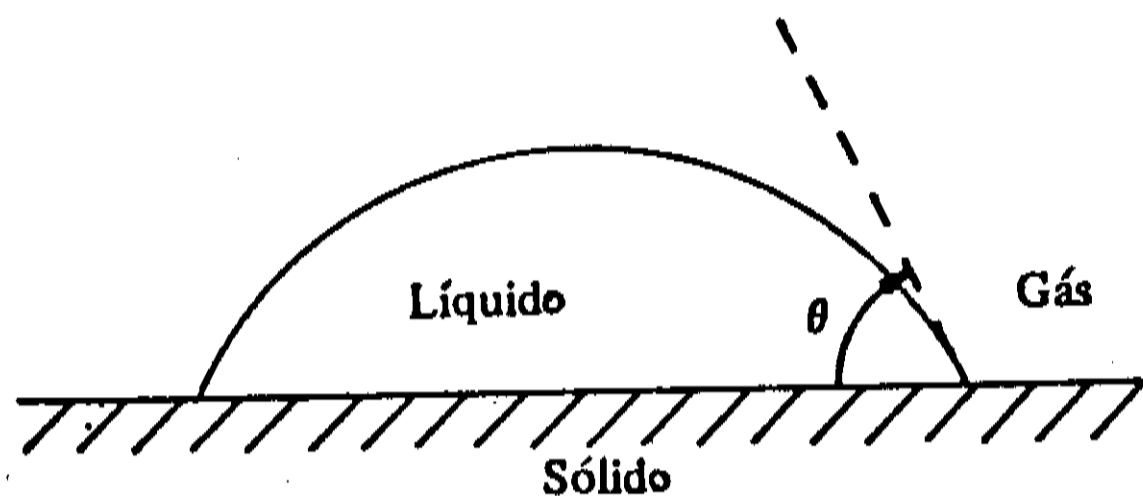


Fig. 1.1. Esquema de uma gota sobre uma superfície parcialmente molhada.

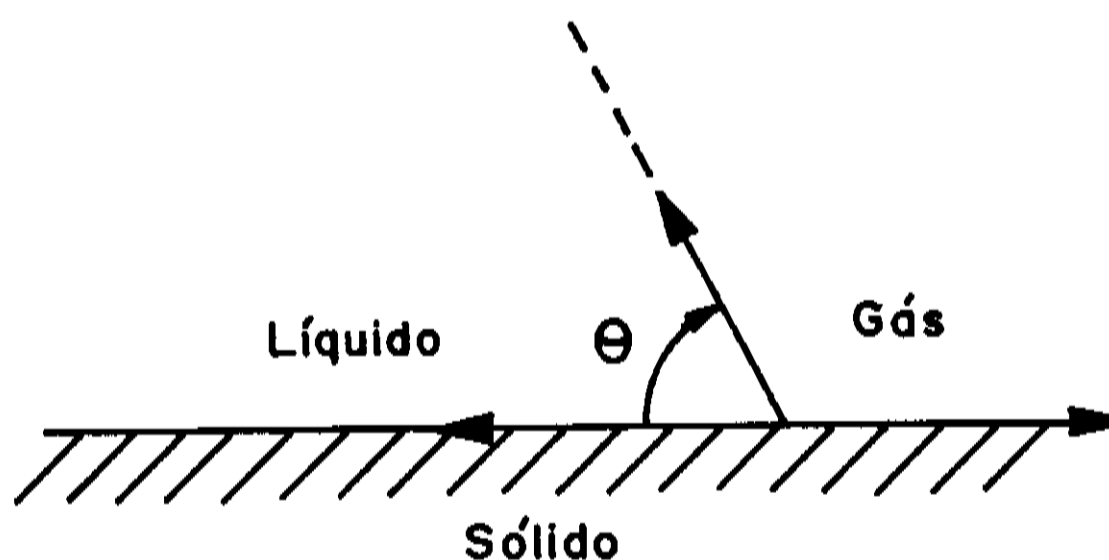


Fig. 1.2. Esquema das tensões interfaciais em uma gota sobre uma superfície sólida. γ_{sg} , γ_{sl} e γ_{lg} são as tensões interfaciais sólido/gás, sólido/líquido e líquido/gás, respectivamente.

Sempre que a razão entre as tensões interfaciais apresentada na eq. (1.2) for maior ou igual a 1, a superfície estará "molhada" [8].

A tensão interfacial entre dois meios, γ , pode ser compreendida em termos termodinâmicos como a energia livre por unidade de área necessária para formar a superfície de separação entre os dois meios; ou como o trabalho necessário para formar uma unidade de área. Em termos de força mecânica, a tensão interfacial pode ser interpretada como a tensão aplicada a uma linha desenhada sobre a interface, que apresenta uma magnitude γ por unidade de comprimento, orientada na direção normal à linha e tangencial à interface [9].

A tensão interfacial líquido/gás pode ser medida utilizando-se distintas técnicas óticas ou gravimétricas. As técnicas óticas envolvem geralmente a medida direta do ângulo de contato entre o menisco de solução e o eletrodo, e as medidas gravimétricas a medida da força que o menisco de solução exerce sobre o eletrodo. O método utilizado em nosso trabalho foi um método gravimétrico semelhante ao método de Wilhelmy, que consiste em se mergulhar parcialmente uma lâmina de vidro ou de Pt na solução e medir o peso do menisco de solução formado em torno da placa. Em nosso experimento, foi acompanhada a variação do peso do fio de alumínio semi-mergulhado em uma solução ácida durante o processo de anodização [11]. Esta medida foi realizada utilizando uma balança eletrônica Mettler com precisão de 10^{-5} g, interfaceada à um microcomputador para acompanhar o experimento em tempo real.

1.4. Comparação das Medidas da Molhabilidade com as Células Formadas

Realizamos medidas da variação da molhabilidade durante a anodização para os ácidos crômico, fosfórico, oxálico e sulfúrico, obtendo a ordenação abaixo para a variação da molhabilidade durante a anodização do alumínio

Ac. Crômico > Ac. Fosfórico > Ac. Oxálico > Ac. Sulfúrico

A variação da molhabilidade que nós medimos foi mínima para o ácido crômico e máxima para o ácido sulfúrico. Wood [1] e Franklin [12] mediram o perímetro das células formadas nos filmes de óxido poroso de alumínio formados em condições de corrente, tensão e temperatura semelhantes entre si. A ordenação do inverso do perímetro das células obtidas nestes ácidos apresenta a mesma sequência medida por nós para a variação da molhabilidade. As menores células são observadas para o ácido sulfúrico e as maiores para o ácido crômico.

Este resultado é muito importante pois indica uma correlação entre o inverso do perímetro das células e a variação da molhabilidade. O fato dos filmes de alumínio poroso apresentarem células e de haver uma variação na tensão interfacial durante o processo de anodização nos levou a propor um modelo para a formação de estruturas de convecção celulares no processo de anodização cuja força motriz é a diferença de tensão interfacial.

1.5. Turbulência Interfacial

Em sistemas hidrodinâmicos de duas fases, o transporte de massa na interface de separação pode ser provocado (ou acentuado) pela turbulência interfacial resultante de gradientes localizados de tensão tensão interfacial. A turbulência interfacial provoca a movimentação dos fluidos em contato na interface, sendo esta movimentação conhecida como o efeito Marangoni [13]. Estes sistemas podem levar a formação de padrões regulares de células; sendo que os primeiros trabalhos experimentais relacionando a formação destas células com a variação da tensão interfacial foram de H. Bénard, no início do século. Células resultantes de variação de tensão interfacial em sistemas de fases fluidas são conhecidas por células de Bénard, em sua homenagem [14].

1.6. O Modelo Proposto

Na anodização o alumínio reage com a solução formando um precipitado sobre a superfície do eletrodo [15]. Dentro da proposta do modelo, este precipitado será aproximado por um filme coloidal sobre a superfície [5] cuja espessura é controlada pela difusão do íon Al^{3+} no colóide e na solução. Variações de tensão interfacial entre o colóide e a solução, devidas à flutuações da concentração do íon Al^{3+} , iniciam um processo de turbulência interfacial que provoca a movimentação do colóide e da solução, redistribuindo o material precipitado sobre a superfície.

O modelo matemático para este processo foi desenvolvido e analisado através da análise linear de estabilidade aplicada ao estado estacionário; tendo sido resolvido numericamente.

1.7. Experimentos Realizados

Foram realizadas medidas utilizando o método de Wilhelmy para a variação da molhabilidade durante a anodização em distintos ácidos. Como o ácido sulfúrico foi o que apresentou a maior variação da molhabilidade, foram realizadas medidas da variação da molhabilidade durante a anodização em várias concentrações de H_2SO_4 . Visando comparar os padrões de células formadas com a variação da molhabilidade, foram obtidos padrões regulares e repetitivos para diferentes concentrações de H_2SO_4 .

A variação da tensão interfacial entre o colóide e a solução em função da variação de concentração de alumínio na solução, foi determinada pelo método de Wilhelmy e estimada indiretamente, com o auxílio do modelo teórico, pelas dimensões das células de anodização.

1.8. Distribuição dos Capítulos

Os capítulos da tese apresentam as seguintes divisões:

No capítulo 2, é apresentada uma discussão sobre o modelo teórico proposto e são analisados os resultados obtidos numericamente.

O capítulo 3 descreve os sistemas experimentais; esclarecendo os procedimentos, as características dos materiais e as soluções utilizadas. Relacionado à este capítulo estão os apêndices, onde são descritos o interfaceamento da balança ao microcomputador e a montagem da fonte de corrente.

No capítulo 4 são apresentados os resultados das medidas de variação da molhabilidade para os ácidos crômico, fosfórico, oxálico e sulfúrico; além das medidas relativas ao ácido sulfúrico em distintas concentrações. Também são apresentados os padrões repetitivos obtidos para o óxido de alumínio.

O capítulo 5 analisa como a força gerada pelo gradiente de molhabilidade pode movimentar uma interface; interpreta as medidas de molhabilidade utilizando o método de Wilhelmy; utiliza os dados experimentais obtidos para as células como parâmetros do modelo teórico, e compara os resultados da variação da molhabilidade medidos no sistema da balança e estimados através do modelo.

Os capítulos subsequentes resumem os resultados,propõe novas possibilidades de trabalho, abertas a partir deste trabalho. Finalmente são apresentados os apêndices relativos a eletrônica utilizada e a bibliografia.

2. Modelo Para a Geração de Padrões

2.1. O Efeito Marangoni

Numa interface líquido/gás ou líquido/líquido pode ocorrer o que se chama de turbulência interfacial, que é a movimentação dos fluidos na região próxima à interface de separação. A turbulência interfacial pode estar relacionada a reações químicas que ocorram simultaneamente com a transferência de massa [16].

Variações aleatórias da tensão interfacial na interface de um líquido em contato com um outro fluido (líquido ou gás) podem ser geradas por flutuações da concentração do íon metálico na interface. Esta variação da tensão interfacial provoca movimentos mecânicos na interface entre os dois fluidos, visando minimizar a energia interfacial. A diminuição da energia interfacial irá se dar através da expansão (ou contração) mecânica da interface onde a tensão interfacial é menor (maior) [17]. Os movimentos da interface geradas por gradientes de tensão interfacial são conhecidos como efeito Marangoni, e ocorrem em líquidos submetidos a gradientes de temperatura, filmes finos de tintas e vários outros sistemas de duas fases com transporte de massa e/ou perturbações em suas tensões superficiais líquido/fluido. Em alguns casos, estes movimentos geram padrões regulares entre as fases envolvidas, sendo estes padrões conhecidos como células de Bénard [14].

2.2. Modelo para a Geração dos Padrões

Este modelo foi desenvolvido conjuntamente com os Professores Omar Teschke e Mário Alberto Tenan, do Instituto de Física "Gleb Wataghin", da UNICAMP. Participei das discussões e realizei todo o trabalho de programação envolvido, no computador VAX 11/780, do Centro de Computação John Rogers. Os resultados numéricos obtidos foram utilizados para propor e analisar os experimentos desenvolvidos no laboratório do Grupo de Interfaces do DFA.

2.2.1. Introdução ao Modelo de Geração de Padrões

O modelo descreve um sistema formado por alumínio/precipitado/solução ácida, onde a espessura do precipitado é controlada por difusão. São considerados somente efeitos do processo anódico de sua formação, não sendo levados em conta os efeitos de agitação devido à produção simultânea de gás na superfície. A espessura do precipitado em função da densidade de corrente é descrita utilizando modelos de crescimento propostos por outros autores [18] ou dados experimentais sobre a espessura do filme e a densidade de corrente.

A única reação eletroquímica explicitada é a formação do precipitado a partir da lei de Faraday, pela oxidação do metal na superfície. Inicialmente, o metal exposto à solução começa a oxidar causando um aumento da concentração de ions Al^{+3} no

eletrólito (que imediatamente serão neutralizados pelo ânion ácido). Quando esta concentração atinge um valor crítico de supersaturação, ocorre a precipitação seguida de coagulação destas substâncias, iniciando a formação de uma camada coloidal de $Al(OH)_3$ sobre a superfície atacada [18],[15],[5]. Vamos considerar que o precipitado formado sobre a superfície pode ser aproximado por um colóide.

Depois de formado o colóide, supomos que em condições galvanostáticas, um processo de difusão estacionária e não convectivo se estabelece na região da interface colóide/solução. O processo de difusão dos íons Al^{3+} no colóide e na solução é aproximado por um processo de difusão em um sistema semi-infinito e unidirecional, aproximação esta utilizada nos casos onde a difusão ocorre em um eletrólito suporte [19].

Assume-se que variações no transporte de massa ou na coagulação do colóide podem gerar flutuações na concentração dos íons metálicos (e conseqüentemente de ânions) na interface colóide/solução. Estas flutuações de concentração geram gradientes de tensão interfacial, que vão provocar movimentação do colóide e da solução, não só na interface mas em ambas as fases, gerando padrões morfológicos. O gradiente de tensão interfacial é contrabalançado por forças dissipativas geradas nos meios que formam a interface e pela própria interface colóide/solução. Como a interface metal/colóide pode ser considerada rígida, somente deslocamentos na interface colóide/solução são considerados.

O modelo proposto é um modelo hidrodinâmico, onde os fluidos são tratados como fluidos newtonianos incompressíveis e isotrópicos, sendo que as diferenças físico-químicas entre o colóide e a solução são caracterizadas pela viscosidade maior do ion Al^{3+} no colóide (μ_1) que na solução (μ_2) e um coeficiente de difusão para o ion Al^{3+} no colóide (D_1) menor do que o na solução (D_2). Os efeitos de cristalização podem ser desprezados para este sistema, bem como as interações localizadas no interior do colóide.

Apesar de uma dispersão coloidal apresentar propriedades visco-elásticas, o colóide pode ser tratado (em primeira aproximação) como um fluido newtoniano de alta viscosidade [20].

Em suma, este modelo analisa um sistema de fluidos em estado estacionário onde o movimento pode ser induzido por gradientes de tensão interfacial na interface colóide/solução. Este efeito é correlato ao que ocorre em películas de tintas onde a variação da tensão interfacial se dá através da evaporação irregular do solvente.

O modelo para a geração de padrões celulares é resolvido através da análise linear de estabilidade aplicada ao estado estacionário, com o movimento hidrodinâmico da camada coloidal e da solução determinando a estrutura formada no filme de óxido na superfície.

2.2.2. O Modelamento Matemático

A configuração a ser estudada é dada na fig. 2.1.(a). Ela consiste em uma camada coloidal de espessura d (fase 1) entre a superfície do metal sendo anodizado e uma fase semi-infinita de solução (fase 2). A direção perpendicular à superfície do colóide é a direção do eixo z , sendo que o plano da superfície do metal está situado em $z=0$. A fig. 2.1.(b). indica esquematicamente como será a modulação da interface colóide/solução em função do gradiente de tensão interfacial e qual o valor do comprimento de onda λ característico da perturbação gerada sobre o estado básico, que é o colóide não perturbado controlado por processos difusivos.

Em mecânica dos fluidos, as duas fases são tratadas como meios contínuos, e a interface entre as duas pode ser interpretada como uma membrana tensionada. Esta aproximação é razoável desde que as dimensões das perturbações que nos interessem sejam muito maiores do que as estruturas moleculares e até mesmo maiores do que os aglomerados formados no colóide. Quando as condições físicas permitem este tipo de aproximação, os efeitos do tipo viscoso da interface podem ser incorporados ao modelo hidrodinâmico pela introdução de dois componentes de viscosidade interfacial, uma viscosidade interfacial de dilatação K e uma tensão interfacial de cisalhamento ϵ [20].

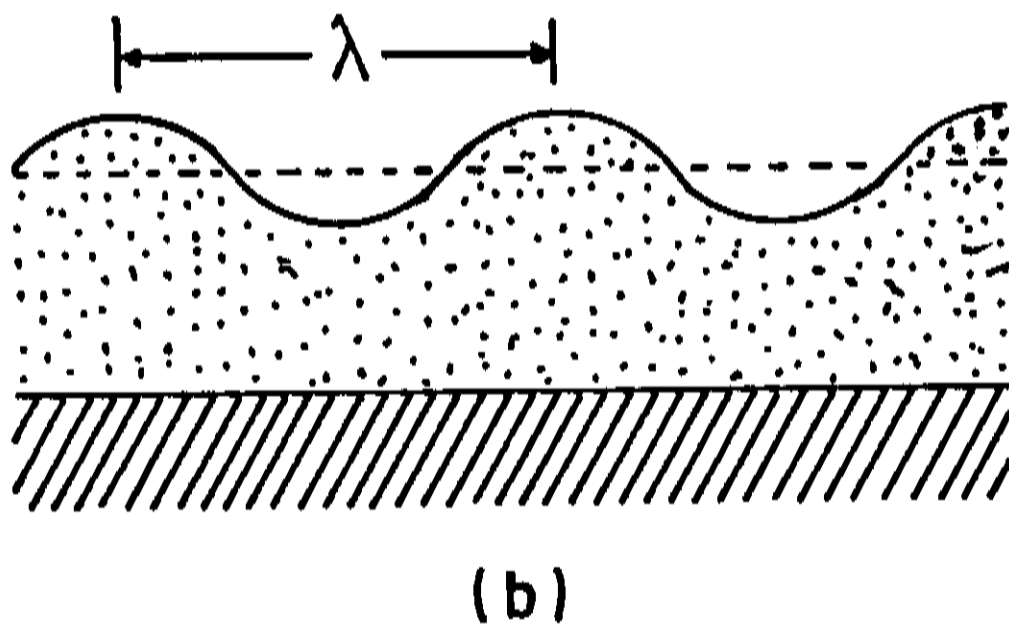
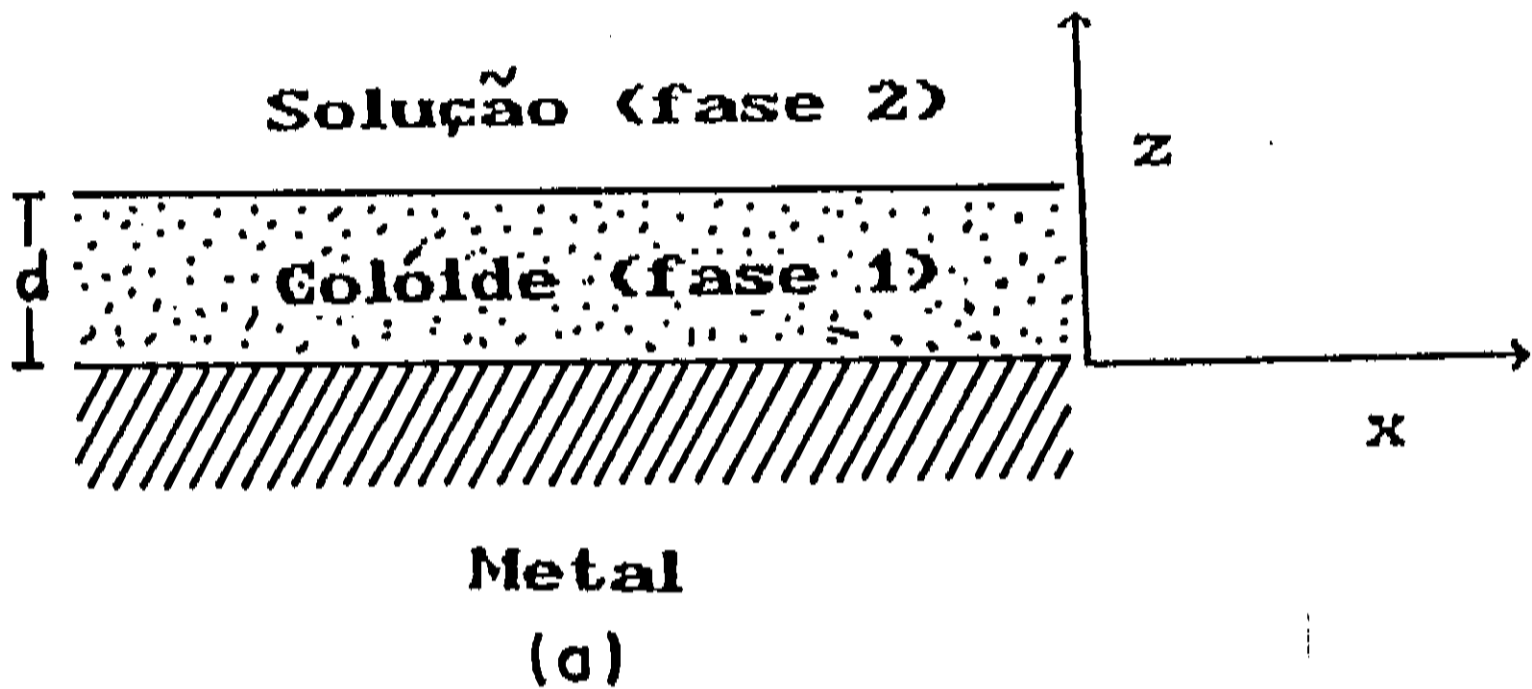


Fig. 2.1. Diagrama esquemático (a) do filme de colóide e (b) a perturbação da interface colóide/solução.

A concentração dos íons em regime estacionário, controlado por difusão do íon de Al^{3+} nos dois meios fluidos é dada por

$$C^0(z) = C_1^0(z) = m \cdot C_{sat} + \frac{i_0}{n \cdot F \cdot D_1} (d-z) \quad 0 \leq z < d \quad (2.1.a)$$

$$C^0(z) = C_2^0(z) = C_{sat} + \frac{i_0}{n \cdot F \cdot D_2} (d-z) \quad z > d \quad (2.1.b)$$

onde o subíndice 1 (2) se refere às fases 1, C_{sat} é a concentração de saturação do íon metálico na solução, i_0 é a densidade de corrente constante no ânodo, n é o número de elétrons envolvidos na reação eletroquímica, F é a constante de Faraday e D_i é o coeficiente de difusão do íon metálico na fase i . O valor de m é a razão entre os coeficientes de atividade para os íons de alumínio na fase do colóide e da solução [21]. Como as duas fases são consideradas em equilíbrio na interface, o valor da atividade deve ser o mesmo para as duas fases.

O modelo propõe que seja resolvida a equação de Navier-Stokes na região do colóide e da solução, com as condições de contorno adequadas. A interface colóide/solução é aproximada por um fluido newtoniano bi-dimensional, com as características de viscosidade já discutidas anteriormente.

As equações dos processos convectivo-difusivos no sistema de fluidos perturbado são as seguintes:

$$\rho \left(\frac{\partial \vec{v}}{\partial t} + \vec{v} \cdot \nabla \vec{v} \right) = - \nabla p + \mu \nabla^2 \vec{v} \quad (2.2)$$

$$\nabla \cdot \vec{v} = 0 \quad (2.3)$$

$$\frac{\partial C}{\partial t} + \vec{v} \cdot \nabla C = D \nabla^2 C \quad (2.4)$$

onde ρ e μ são a densidade e a viscosidade de cada fase de fluido, respectivamente, e C é a concentração do íon metálico (no caso Al^{3+}). As outras quantidades p e \vec{v} são a pressão e a velocidade, respectivamente.

Na eq. de Navier-Stokes (2.2) foi desprezada a contribuição do campo gravitacional ao escoamento do fluido, e a viscosidade μ foi tomada como constante. Na equação da continuidade, eq.(2.3), a densidade do fluido também foi considerada constante.

Vamos resolver as equações para pequenas perturbações, considerando desvios de primeira ordem \tilde{C} , \tilde{p} e \tilde{v} sobrepostas ao estado básico caracterizado por $\vec{v}=0$, $C=C^0$, $p=p^0=cte$.

$$C \cong C^0 + \tilde{C} \quad (2.5)$$

$$\vec{v} = 0 + \tilde{v} \quad (2.6)$$

$$p = p^0 + \tilde{p} \quad (2.7)$$

Por conseguinte, as eqs. 2.2 e 2.4 serão aproximadas por:

$$\rho \frac{\partial \vec{v}}{\partial t} = - \vec{\nabla} \tilde{p} + \mu \nabla^2 \vec{v} \quad (2.8)$$

$$\frac{\partial \tilde{c}}{\partial t} + \vec{v} \cdot \vec{\nabla} c^0 = D \nabla^2 \tilde{c} \quad (2.9)$$

Utilizando a eq. (2.1) podemos reescrever a eq. (2.9)

como

$$\frac{\partial \tilde{c}}{\partial t} - D \nabla^2 \tilde{c} = \left[\frac{10}{n \cdot F \cdot D} \right] v_z \quad (2.10)$$

onde v_z é a componente longitudinal da velocidade.

Para resolver a eq. (2.8), foi adotado o procedimento usual [22] e foram consideradas as seguintes equações de movimento para as componentes de vorticidade ($\vec{\omega} = \vec{\nabla} \times \vec{v}$) e de velocidade

$$\nabla^2 \tilde{p} = 0 \quad (2.11)$$

$$\frac{\partial \omega_z}{\partial t} = \nu \nabla^2 \omega_z \quad (2.12)$$

$$\frac{\partial}{\partial t} \left[\nabla^2 v_z \right] = \nu \nabla^2 \left[\nabla^2 v_z \right] \quad (2.13)$$

onde $\nu = \mu/\rho$ é a viscosidade cinemática do fluido.

Como soluções para as equações (2.13) e (2.9) para a componente z da velocidade e a perturbação da concentração podemos propor soluções do tipo

$$v_z = \psi(x,y) \varphi(z) e^{\beta t} \quad (2.14)$$

e

$$\tilde{c} = \psi(x,y) \eta(z) e^{\beta t} \quad (2.15)$$

onde β é uma constante de evolução temporal, em geral complexa, que vai indicar como a velocidade e a concentração irão evoluir no tempo. As velocidades transversais serão funções da velocidade v_z e das funções $\psi(x,y)$.

As soluções propostas para v_z e \tilde{c} apresentam comportamento dependente do tempo, com suas dependências longitudinais e transversais possíveis de serem separadas, sendo a função transversal $\psi(x,y)$ periódica do tipo ondulatório, i.e., satisfaz a equação de Helmholtz em um plano

$$\nabla_{II}^2 = \frac{\partial^2 \psi}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 \psi}{\partial y^2} = -\alpha^2 \psi \quad (2.16)$$

onde ∇_{II}^2 representa o operador laplaciano em duas dimensões (no plano (x,y)), e a constante α é uma constante de separação que define o tamanho (porém não o formato) das células na estrutura periódica transversal, sendo proporcional à $1/\lambda$. As soluções para a eq. de Helmholtz no plano indicam que as funções $\psi(x,y)$ irão gerar padrões regulares hexagonais ou quadrados. A solução $\psi(x,y)$ para padrões quadrados é dada por

$$\psi(x,y) = \cos(2\pi X) \cdot \cos(2\pi Y) \quad (2.17)$$

onde $X=x/a$ e $Y=y/a$, sendo x e y as variáveis no plano transversal x - y (plano da superfície) e a o comprimento lateral da célula, que é dado por $a = \sqrt{2} \cdot 2\pi/\alpha$.

Para os padrões hexagonais

$$\psi(x,y) = \frac{1}{3} \left[2 \cos\left(\frac{2\pi}{\sqrt{3}}X\right) \cos\left(\frac{2\pi}{3}Y\right) + \cos\left(\frac{4\pi}{3}Y\right) \right] \quad (2.18)$$

onde a é o lado do hexágono e mede $4\pi/(3\alpha)$.

2.2.3. Condições de Contorno

Para se resolver as 2.14 e 2.15 devemos considerar as condições de contorno nas interfaces metal/colóide e colóide/solução, bem como no interior da solução longe da interface colóide/solução.

A interface metal/colóide é considerada rígida, temos então que as condições de contorno para a velocidade são

$$v_z \Big|_{z=0} = 0 \quad \text{e} \quad \frac{\partial v_z}{\partial z} \Big|_{z=0} = 0 \quad (2.19)$$

As condições galvanostáticas impõem a não existência de gradientes de concentração normais à interface sólido/colóide, isto é,

$$\frac{\partial \tilde{c}}{\partial z} \Big|_{z=0} = 0 \quad (2.20)$$

Para as condições de contorno na interface colóide/solução deve se considerar que a superfície apresenta uma suave perturbação no plano $z=d$. Em coordenadas cartesianas, a superfície perturbada é dada por $f=f(x,y,t)=e^{\beta t} \cdot \psi(x,y)$, isto é, a modulação da superfície induzida pela variação da tensão interfacial apresenta a mesma estrutura transversal das variações que a originaram. A superfície apresentará portanto, uma modulação em torno do plano não perturbado $z=d$:

$$z = z_s = d \left[1 + f(x,y,t) \right] = d \left[1 + e^{\beta t} \cdot \psi(x,y) \right] \quad (2.21)$$

A deflexão da superfície deve ser pequena, para f ser uma perturbação comparada à unidade.

A velocidade na superfície (na direção normal) vai depender de como a superfície irá se mover temporalmente devido à perturbação imposta. A velocidade normal na superfície é dada (em ambos os lados da superfície) por

$$v_z = d \frac{\partial f}{\partial t} \quad (2.22)$$

Na interface colóide/solução, a variação da tensão interfacial devida a concentração e a curvatura da interface será contrabalançada pelas forças dissipativas de cisalhamento nos fluidos e na interface

$$\left[\nabla_{II}^2 \tilde{C}_2 - \frac{1_0 d}{n F D_2} \right] \frac{\partial \gamma}{\partial C} = (\kappa + \epsilon) \nabla_{II}^2 \frac{\partial v_z}{\partial z} + \mu_1 \left[\nabla_{II}^2 v_{1z} - \frac{\partial^2 v_{1z}}{\partial z^2} \right] - \mu_2 \left[\nabla_{II}^2 v_{2z} - \frac{\partial^2 v_{2z}}{\partial z^2} \right] \quad (4.23)$$

a tensão interfacial colóide/solução pode ser escrita como uma tensão inicial, γ_0 , sobre a qual será sobreposta uma perturbação $\delta\gamma$. Como a tensão interfacial depende da concentração

$$\gamma = \gamma_0 + \delta\gamma = \gamma_0 + \frac{\partial\gamma}{\partial C} \tilde{C} \quad (2.24)$$

A perturbação no interior do fluido deve desaparecer para regiões no interior da solução e distantes da interface

$$v_z \Big|_{z \rightarrow \infty} = 0 \quad \text{e} \quad \tilde{C} \Big|_{z \rightarrow \infty} = 0 \quad (2.25)$$

O sistema linear pode ser resolvido obtendo-se uma equação implícita determinantal dada por $F(\alpha \cdot d, Ma) = 0$, que depende de vários outros fatores, porém fundamentalmente do número de Ma (que será definido na próxima seção) e do parâmetro adimensional $\alpha \cdot d$, onde $\alpha \cdot d = 2\pi d/\lambda$, e λ está relacionado às dimensões das células. A resolução numérica do determinante F permite se obter os diagramas de estabilidade, discutidos a seguir.

2.2.4. O Número de Marangoni

O escoamento de um fluido pode ser turbulento ou laminar. Os conceitos de escoamento laminar ou turbulento são intuitivos, isto é, um fluido viscoso em escoamento lento apresenta um aspecto sereno, característico do escoamento laminar, onde o movimento do fluido pode ser descrito como uma série de lâminas, umas deslizando sobre as outras. Já o escoamento turbulento é associado a flutuações irregulares em seu interior, sem qualquer ordem aparente. No caso de fluidos submetidos a gradientes térmicos, podem existir efeitos convectivos associados à diferentes forças de empuxo, por variação da densidade do fluido. Os movimentos no interior do fluido podem gerar perturbações em sua superfície, provocando o aparecimento de células da mesma forma que as obtidas por efeito Marangoni. Estas células só irão ser formadas se o fluxo de energia fornecido ao sistema for maior que a potência dissipada. A razão entre a força de empuxo e o produto do arraste viscoso pela taxa de transmissão de calor no fluido é conhecida como número de Rayleigh, Ra [23]. O valor do número de Rayleigh vai definir se o processo de movimentação do fluido é controlado por difusão (onde não irão aparecer as células) ou por convecção térmica. Valores altos de Ra (acima do número crítico de $Ra \sim 1700$) irão provocar processos convectivos que evoluem no tempo [23].

O número de Marangoni é um parâmetro análogo ao número de Rayleigh, dado pela razão entre as forças motriz e viscosas, e representa uma indicação da energia disponível para provocar

movimentação da interface colóide/solução. Os modelos hidrodinâmicos costumam apresentar valores para o número de Marangoni a partir de flutuações de temperatura ou da concentração de tenso-ativos adsorvidos na interface [22], mas para o nosso modelo o número de Marangoni deverá ser calculado em função de parâmetros eletroquímicos e de difusão dos íons.

Para obtermos o número de Marangoni característico deste modelo, vamos calcular aproximadamente a razão entre as forças motriz e dissipativa do sistema

$$\frac{\text{Força Motriz}}{\text{Força dissipativa}} \sim \frac{|\vec{\nabla}(\gamma)|}{\mu \frac{\partial V}{\partial z}} \quad (2.26)$$

onde z é a coordenada normal ao colóide, μ a viscosidade da solução e γ a tensão interfacial colóide-solução.

Como estamos interessados numa estimativa do valor da perturbação na tensão superficial, então podemos aproximar o gradiente de tensão interfacial para um caso bidimensional (x e z , por exemplo)

$$\vec{\nabla}(\gamma) \approx \frac{\partial \gamma}{\partial x} \quad (2.27)$$

A variação de γ irá ocorrer devido a variações de concentração na superfície, podemos, então, reescrever o gradiente $\vec{\nabla}(\gamma)$ em função da variação superficial da concentração

$$\vec{\nabla}(\gamma) \approx \frac{\partial \gamma}{\partial x} \approx \frac{\partial \gamma}{\partial C} \frac{\partial C}{\partial x} \quad (2.28)$$

Como já foi visto, a concentração pode ser escrita como um valor constante mais uma perturbação superposta

$$C = C_0 + \tilde{C} \quad \therefore \Delta C \sim \tilde{C} \quad (2.29)$$

O comprimento da perturbação na superfície de separação pode ser aproximada pelo tamanho da célula formada, λ . O valor de λ pode ser novamente, aproximado pela espessura do filme coloidal, d . A partir destas simplificações, podemos escrever $\Delta x \sim \lambda \sim d$. Com estas simplificações, a eq. (2.28) pode ser reescrita como

$$\vec{\nabla}(\gamma) \approx \frac{\partial \gamma}{\partial C} \frac{\Delta \tilde{C}}{\Delta x} \approx \frac{\partial \gamma}{\partial C} \frac{\tilde{C}}{d} \quad (2.30)$$

A velocidade no colóide é expressa como uma perturbação da velocidade, v . A tensão de cisalhamento pode ser reescrita em função da perturbação da velocidade e da espessura do filme coloidal

$$\mu \frac{\partial v}{\partial z} \approx \mu \frac{v}{d} \quad (2.31)$$

Para reescrever a velocidade em parâmetros eletroquímicos e hidrodinâmicos mais adequados, vamos utilizar eq.(2.9), desprezando a variação temporal da concentração do colóide

$$\vec{v} \cdot \vec{\nabla} C_0 \approx v \frac{\partial C}{\partial z} \approx D \nabla^2 \tilde{C} \quad (2.32)$$

o valor do laplaciano de \tilde{C} pode ser aproximado por

$$\nabla^2 \tilde{C} \approx \frac{\partial^2 \tilde{C}}{\partial x^2} \approx \frac{\tilde{C}}{d^2} \quad (2.33)$$

mantendo as perturbações em primeira ordem de aproximação. A dissolução do eletrodo é expressa por

$$\frac{\partial \tilde{C}}{\partial z} = \frac{i_0}{n \cdot F \cdot D} \quad (2.34)$$

Fazendo a substituição de (2.33) e (2.34) em (2.32), a eq. pode ser rearranjada de modo que

$$v \approx \frac{D \nabla^2 \tilde{C}}{\frac{\partial \tilde{C}}{\partial z}} \approx \frac{D \frac{\tilde{C}}{d^2}}{\frac{i_0}{n \cdot F \cdot D}} \quad (2.35)$$

Reescrevendo a razão entre a força motriz e a força dissipativa obtemos

$$\begin{aligned} \frac{\text{Força motriz}}{\text{Força dissipativa}} &\approx \frac{\frac{\partial \gamma}{\partial C} \frac{\tilde{C}}{d}}{\mu \frac{1}{d} \left[\frac{\tilde{C}}{d} \frac{n \cdot F \cdot D^2}{i_0 d} \right]} \approx \\ &\approx \frac{i_0 \frac{\partial \gamma}{\partial C} d^2}{\mu n \cdot F \cdot D^2} = M_a \end{aligned} \quad (2.36)$$

onde o resultado pode ser definido como o número de Marangoni, M_a , para o modelo apresentado. De acordo com (2.36), M_a é dado em função de parâmetros experimentais obtidos em nosso laboratório (i_0 , $\frac{\partial \gamma}{\partial C}$ e d) e valores conhecidos da literatura (μ , n , F e D).

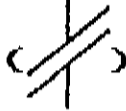
2.3. Resultados Obtidos do Modelo

2.3.1. Diagramas de Estabilidade

Vamos discutir a estabilidade de sistemas que evoluem no tempo por meio de uma constante de evolução temporal β ($e^{\beta t}$). Para valores de β reais, existem três situações possíveis: β menor, igual ou maior que zero. Um valor de β menor que zero significa que as perturbações ao estado básico (moduladas por $e^{\beta t}$) vão desaparecer com o decorrer do tempo, restando apenas o estado básico; soluções deste tipo são consideradas estáveis, isto é, não se alteram no tempo. Para valor de β igual a zero, a perturbação se sobrepõe ao estado básico inicial, e não ocorre nenhuma outra alteração com o decorrer do tempo, sendo chamado de estado de estabilidade neutra. Soluções com valor de β maior que zero vão evoluir no tempo, as perturbações crescem e alteram o estado básico inicial, chamadas de soluções instáveis. Podem ocorrer ainda soluções com valores de β imaginário, que irão apresentar um resultado oscilante para as perturbações, numa solução definida como sobreestabilidade [20].

Este modelo foi resolvido para os casos de estabilidade neutra ($\beta=0$), que separa as regiões de soluções estáveis e instáveis. Também foram realizados cálculos para valores de $\beta>0$, sempre considerando pequenas perturbações sobre o estado básico, que é o de um filme coloidal controlado por difusão.

Os resultados obtidos do cálculo computacional para as possíveis soluções da matriz F são apresentados nos diagramas de estabilidade. No eixo horizontal deste diagrama é dado o valor de $\alpha \cdot d$, um parâmetro adimensional proporcional à razão entre a espessura do colóide e o tamanho das células formadas ($\alpha \cdot d \sim 2\pi/\lambda \cdot d \sim d/\lambda$). No eixo vertical está outro parâmetro adimensional, que é o número de Marangoni, i. e., a razão entre as forças motriz e viscosas. A escala vertical apresenta-se

dividida em duas regiões  pois o valor de Ma pode ser positivo ou negativo, dependendo do sinal de $\partial\gamma/\partial C$ ser positivo ou negativo. Ambas as escalas são logarítmicas.

Sem entrar nos detalhes da resolução numérica do determinante, vamos discutir os resultados obtidos. O colóide será descrito em função dos valores da solução: o colóide deve ser mais viscoso do que a solução ($\mu_1/\mu_2 = 10$); apresentar um coeficiente de difusão menor ($D_1/D_2 = 0,1$) e uma densidade maior ($\rho_1/\rho_2 = 2$). Para a tensão interfacial colóide/solução não perturbada, γ_0 , foi escolhido o valor de 100 dyn cm^{-1} . A viscosidade superficial do colóide é expressa através de um termo adimensional dado por $(K+\epsilon)/\mu d$, que foi considerado igual a 10. Os valores da solução são aproximados por $\mu_2 = 0.01 \text{ cP}$, $D_2 = 5 \cdot 10^{-7} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ e $\rho_2 = 1 \text{ g cm}^{-3}$. Como a atividade é igual no colóide e na solução, e não se conhece o valor da concentração dos íons metálicos na solução, vamos assumir que esta concentração seja igual em ambas as fases nas proximidades da interface, o que vai implicar em um valor de $m=1$. Estes valores irão definir o estado característico sobre o qual serão realizadas alterações, com o interesse de se estudar a importância dos outros parâmetros envolvidos. A análise será realizada a partir da variação destes parâmetros e da obtenção das curvas de estabilidade neutra correspondentes.

Resultados numéricos não incluídos nesta tese mostram que variações na densidade de corrente e na razão entre as atividades do colóide e da solução não alteram significativamente os diagramas de estabilidade obtidos.

2.3.2. Regiões de Estabilidade e Instabilidade

A curva de estabilidade neutra separa o diagrama em regiões estáveis e instáveis (onde as soluções evoluem no tempo). Observa-se no diagrama de estabilidade da figura 2.2 que existem curvas de estabilidade neutra para valores de Ma (e consequentemente de $\partial\gamma/\partial C$) positivos e negativos. Para determinar quais seriam as regiões instáveis do diagrama, foram calculadas as soluções para os valores de β real e positivo. Os valores da constante de evolução temporal são expressos no diagrama de estabilidade por um parâmetro adimensional $\tilde{\beta}$, onde $\tilde{\beta} = \beta d^2 / D_2$.

A região do diagrama de estabilidade acima (abaixo) da curva de estabilidade neutra é instável para situações onde o número de Marangoni apresenta valores positivos (negativos).

O diagrama apresenta resultados importantes:

(a) Valores de força motriz pequenos, não vão proporcionar a formação de células, as possíveis perturbações para valores pequenos de Ma serão amortecidas no tempo.

(b) Valores de $\partial\gamma/\partial C$ positivos apresentam solução para valores de $\alpha \cdot d$ menores. Isto significa que para uma determinada espessura do colóide d fixa, a diagonal das células (que é proporcional a $\lambda \sim 2\pi/\alpha$) será maior para os valores de $\partial\gamma/\partial C$ positivos.

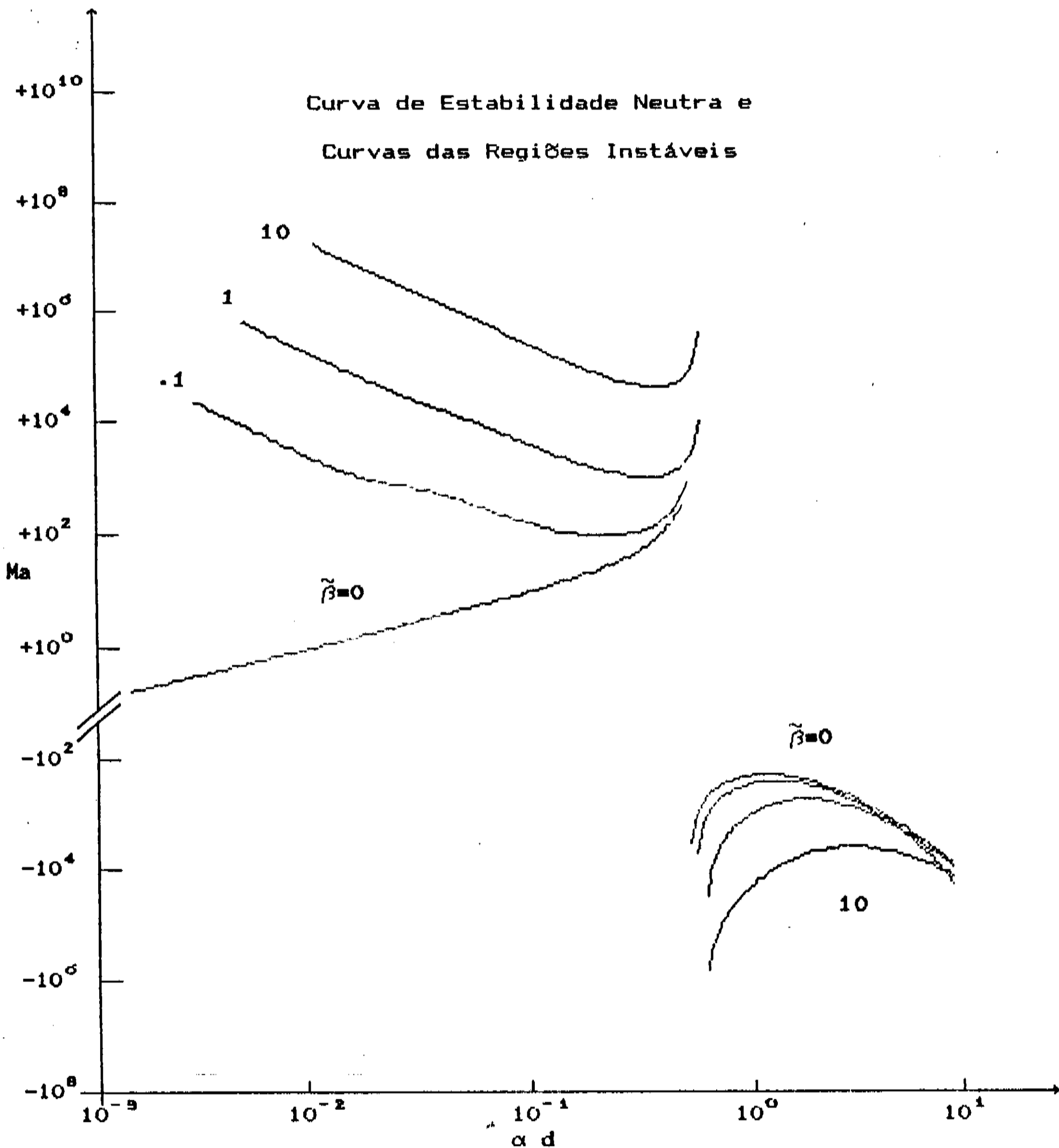


Fig. 2.2. Gráfico da curva de estabilidade neutra e de $\tilde{\beta} > 0$ para o estado padrão do modelo.

2.3.9. Dependência da Curva de Estabilidade Neutra com γ_0

Vamos agora discutir o comportamento das curvas de estabilidade neutra em função da tensão interfacial colóide/solução. O valor da tensão interfacial sólido/gás para um sólido formado por forças moleculares é da ordem de 500 dyn cm^{-1} [24]. Como a tensão interfacial sólido/líquido deve ser menor que a sólido/gás, este resultado justifica nossa escolha inicial. Os resultados da variação do valor de γ_0 entre os valores 1000, 100, 10, 1 e 0,1 dyn cm^{-1} são apresentados na figura 2.3.

Observa-se que em ambas as regiões instáveis do diagrama, existe um valor mínimo do módulo de Ma , abaixo do qual todas as soluções são estáveis. Estes valores são chamados de números de Ma críticos, e existem para ambas as soluções.

As soluções com valores de $\partial\gamma/\partial C$ negativos não sofrem uma influência marcante do valor de γ_0 , apresentando aproximadamente a mesma solução para as curvas de estabilidade neutra com diferentes valores de γ_0 .

Para a região de $\partial\gamma/\partial C$ positivo, um valor mais baixo de γ_0 faz com que se necessite de maior energia (Ma mais alto) para gerar os padrões celulares. Foi mostrado para o sistema experimental Fe/ H_2SO_4 que a adição de surfactantes provoca uma diminuição da turbulência (medida indiretamente pela corrente) [6]. Este resultado é coerente com os resultados do modelo, pois os surfactantes diminuem o valor de γ_0 , então a mesma energia fornecida anteriormente ao sistema provoca uma movimentação menor do sistema, diminuindo os transientes na transição passivo-ativo.

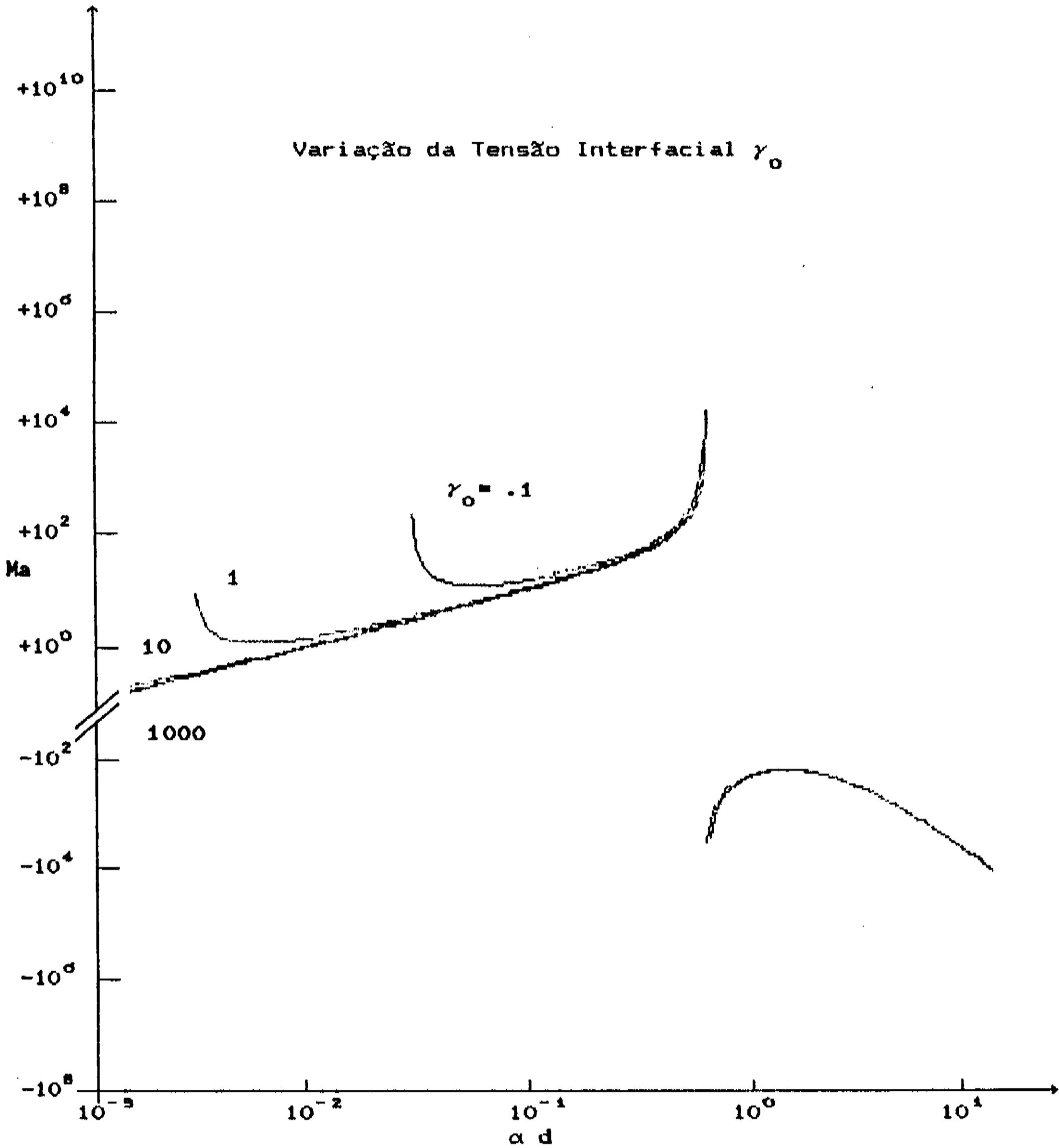


Fig. 2.3. Gráfico da variação da curva de estabilidade neutra em função do valor de γ_0 .

2.3.4. Dependência da Curva de Estabilidade Neutra com a Viscosidade Superficial e com a Razão μ_1/μ_2 .

A força motriz \vec{v} (γ) é contrabalançada pelas viscosidades superficial e dos fluidos, portanto é de se esperar que para movimentar um sistema mais viscoso seja necessária uma maior força motriz, uma maior energia, que seria expressa na forma de um aumento do valor do número de Marangoni crítico. Esta hipótese é confirmada pelos resultados numéricos obtidos do modelo, apresentados nas figuras 2.4 e 2.5.

A variação das curvas de estabilidade neutra em função da razão μ_1/μ_2 é muito semelhante para ambas as regiões do diagrama de estabilidade, sendo que quanto mais viscoso o colóide, maior o valor crítico do Ma . Para a variação da viscosidade superficial a maior variação ocorre na região de valores de $\partial\gamma/\partial C$ negativos.

2.3.5. Dependência da Curva de Estabilidade Neutra com a Razão D_1/D_2

O gráfico da curva de variação da estabilidade neutra em função da razão D_1/D_2 é apresentado na figura 2.6. Quando a razão entre os coeficientes de difusão D_1/D_2 diminui, a área da região instável com valores de $\partial\gamma/\partial C$ negativos decresce. Para valores do coeficiente de difusão do íon no colóide maiores que no eletrólito, desaparece a solução da curva de estabilidade neutra na região de $\partial\gamma/\partial C$ negativo.

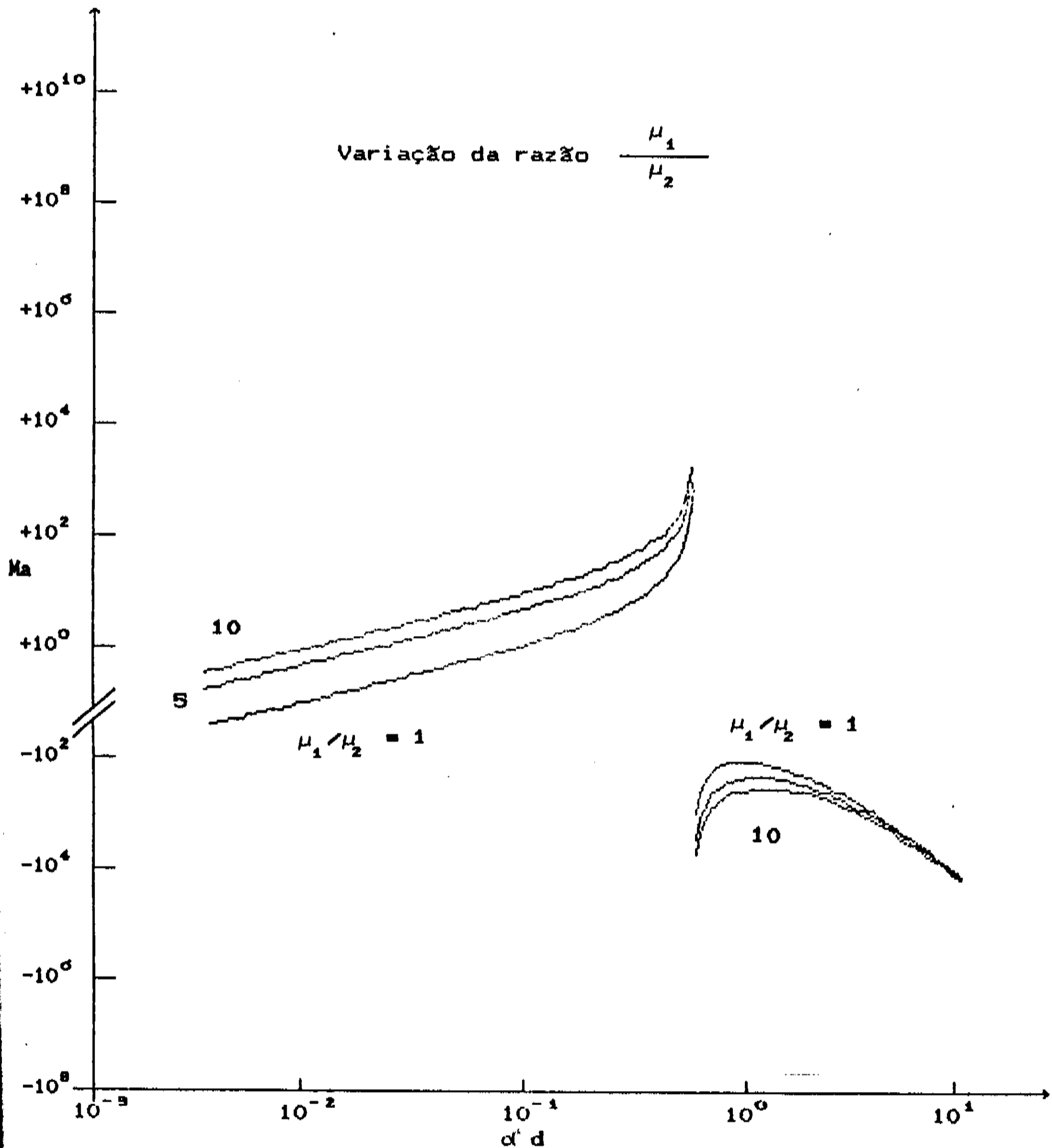


Fig. 2.4. Gráfico da variação da curva de estabilidade neutra em função da razão μ_1/μ_2 .

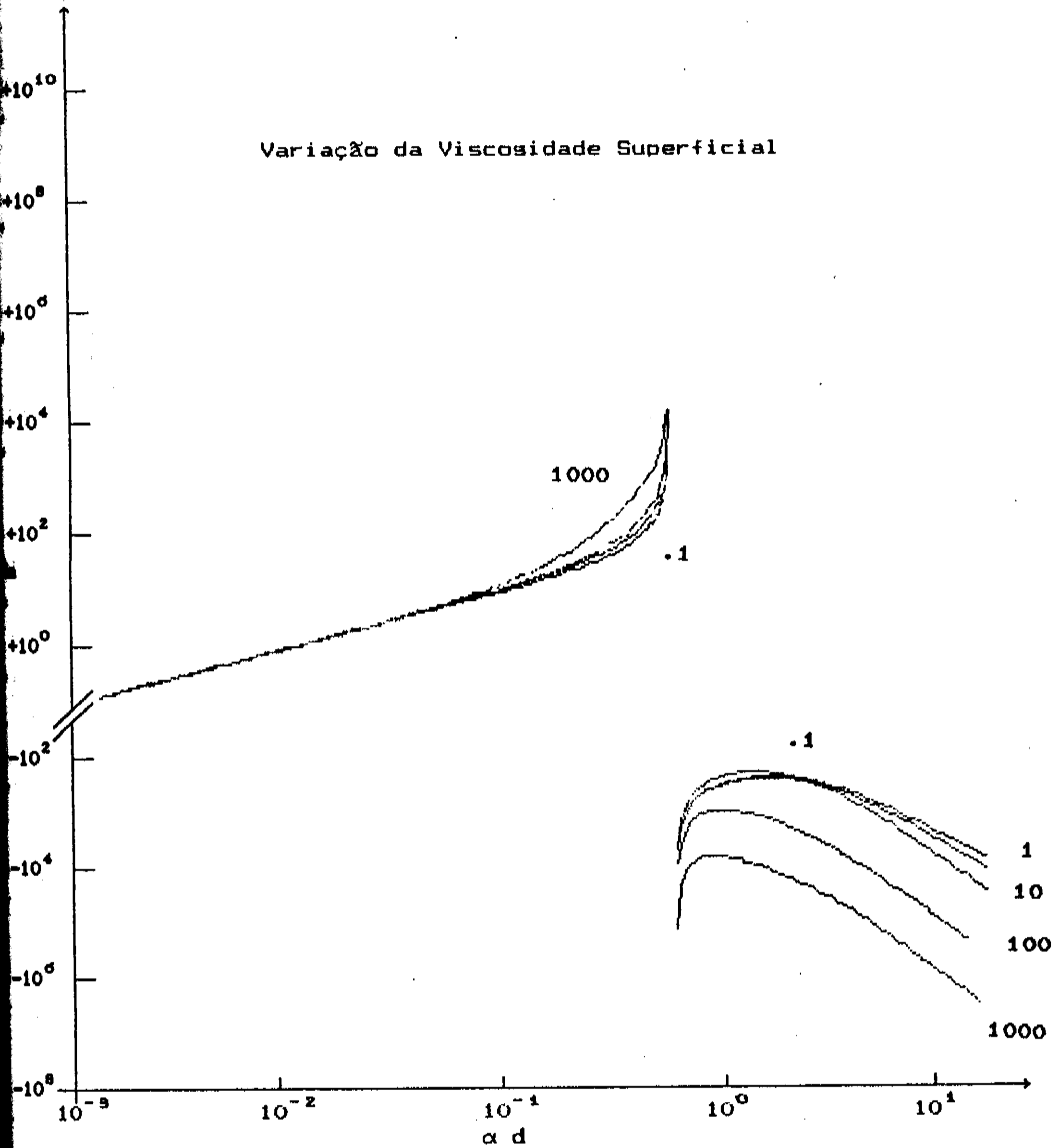


Fig. 2.5. Gráfico da variação da curva de estabilidade neutra em função da viscosidade superficial.

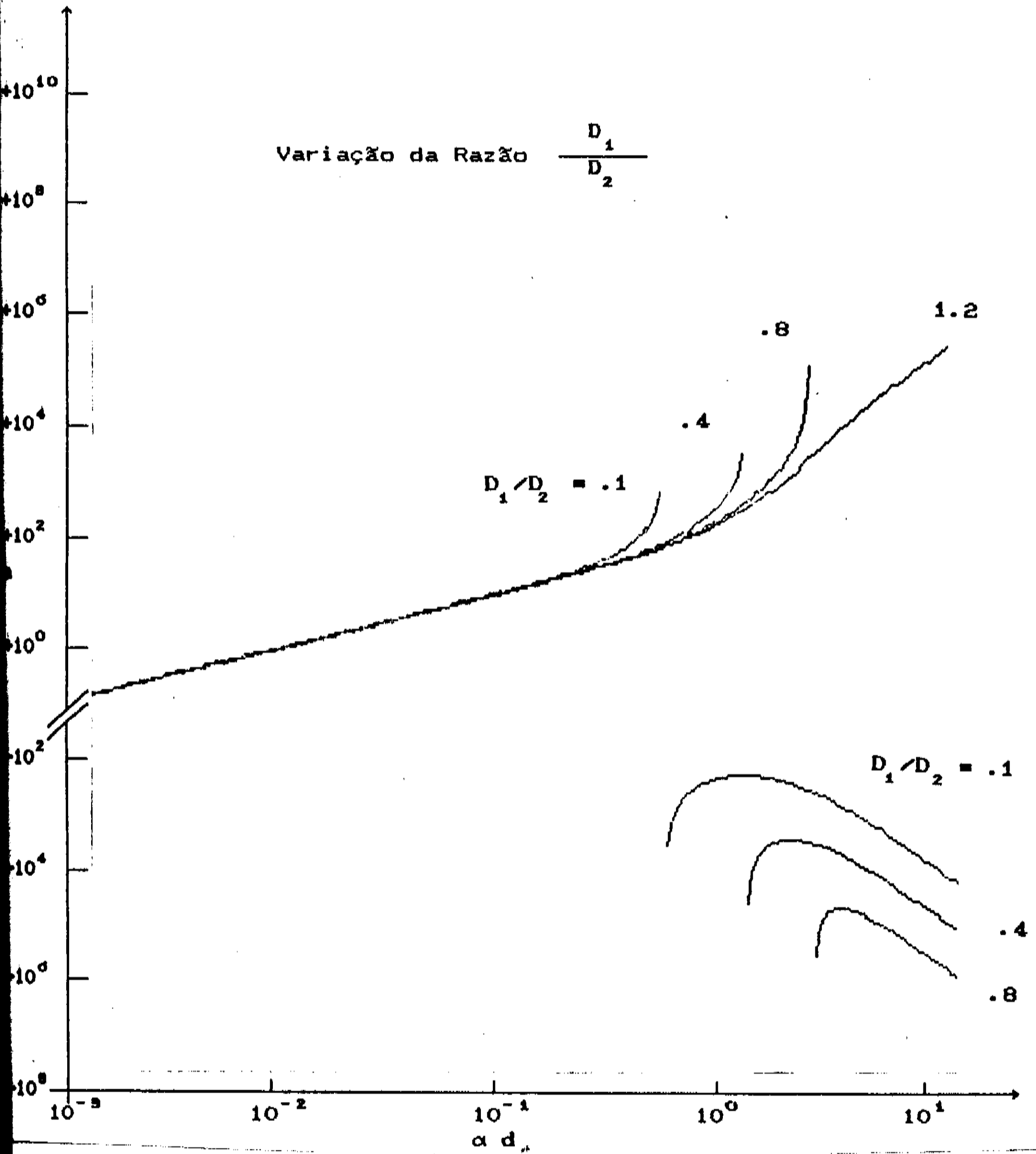


Fig. 2.6. Gráfico da curva de estabilidade neutra em função do valor da razão D_1/D_2 .

2.4. Perfis das Concentrações e das Velocidades

O modelo permite o cálculo das soluções para a perturbação da concentração (eq. 2.14) e da velocidade (eq. 2.15), calculadas nas regiões instáveis. Existem dois padrões possíveis de formação das células, padrão quadrado (eq. 2.17) ou hexagonal (2.18). As soluções foram obtidas para $\alpha \cdot d$ igual a 1 e $\tilde{\beta}$ igual a 0,5.

São apresentados cortes transversais da perturbação da concentração no interior do colóide, para valores de z iguais a $0,1 d$, $0,5 d$ e $0,9 \cdot d$ para os padrões quadrados e hexagonais (figs. 2.7 (a)-(c) e 2.8 (a)-(c), respectivamente) e as curvas normalizadas do corte transversal da velocidade (figs. 2.7 (d) e 2.8 (d)).

Os cortes transversais de concentração variam em 10% do valor máximo da perturbação, sendo que os sinais de + e de - indicam os máximos e mínimos de perturbação de concentração, respectivamente.

Os cortes transversais não permitem identificar se as velocidades são descendentes ou ascendentes. A visualização do movimento do colóide é observada nos cortes longitudinais nas figuras 2.9 e 2.10. O movimento do colóide é no sentido solução/metal nas regiões onde a concentração é maior e no sentido metal/solução para as perturbações de concentração negativas.

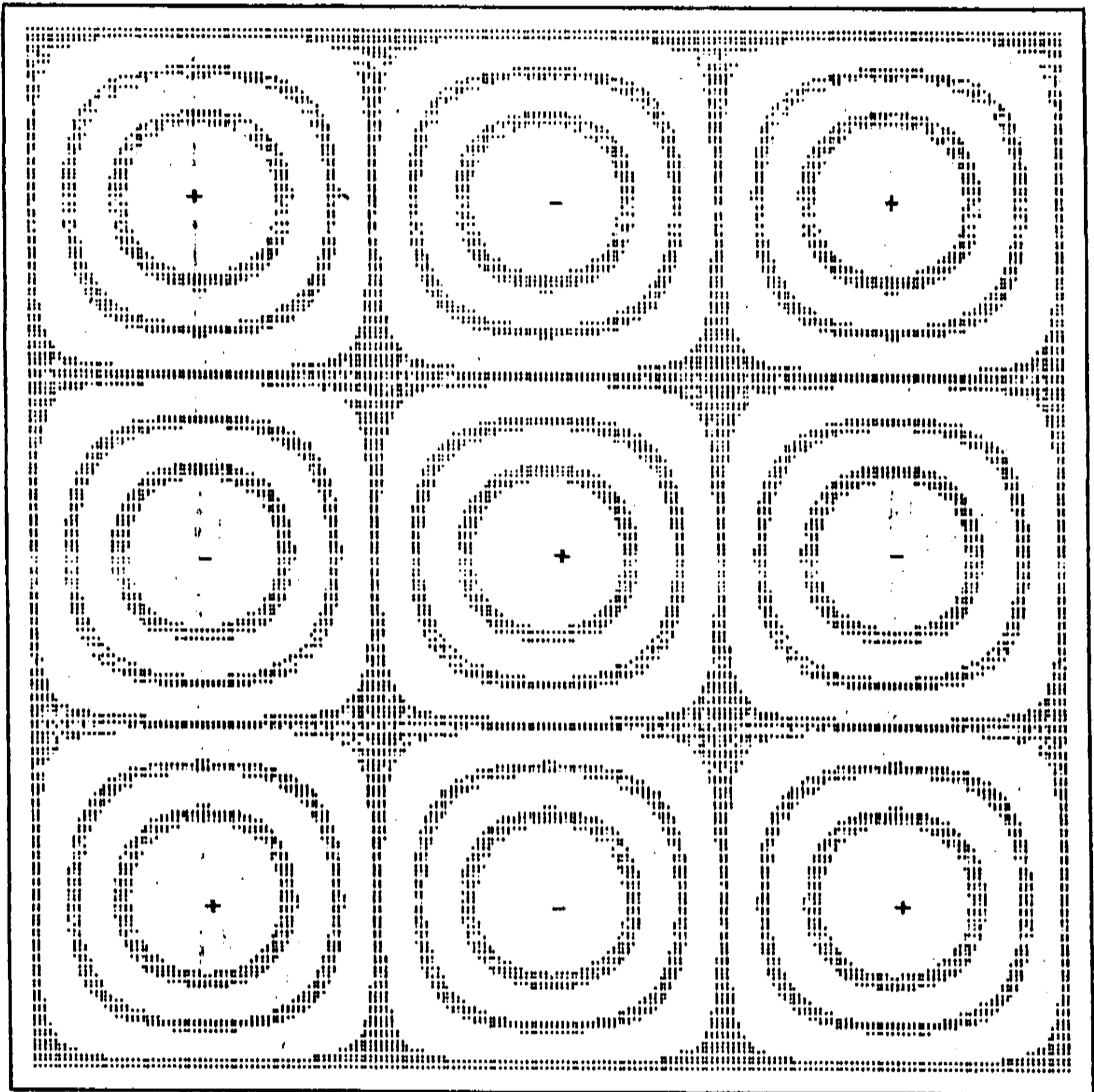


Fig. 2.7. (a) Corte transversal da perturbação da concentração para as células formadas em padrão quadrado, em $z=0,1 \cdot d$

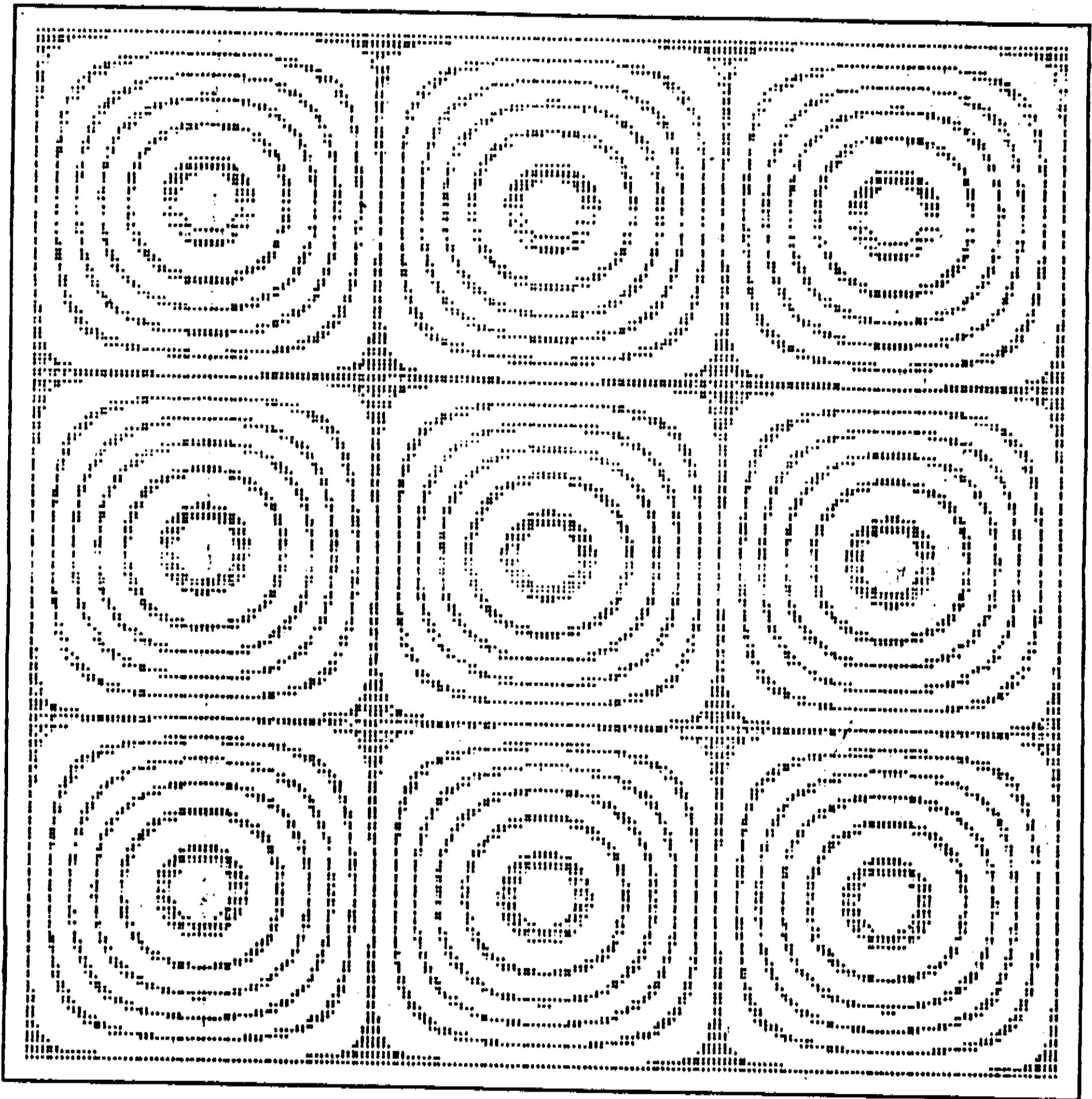


Fig. 2.7. (b) Corte transversal da perturbação da concentração para as células formadas em padrão quadrado, em $z=0,5 \cdot d$

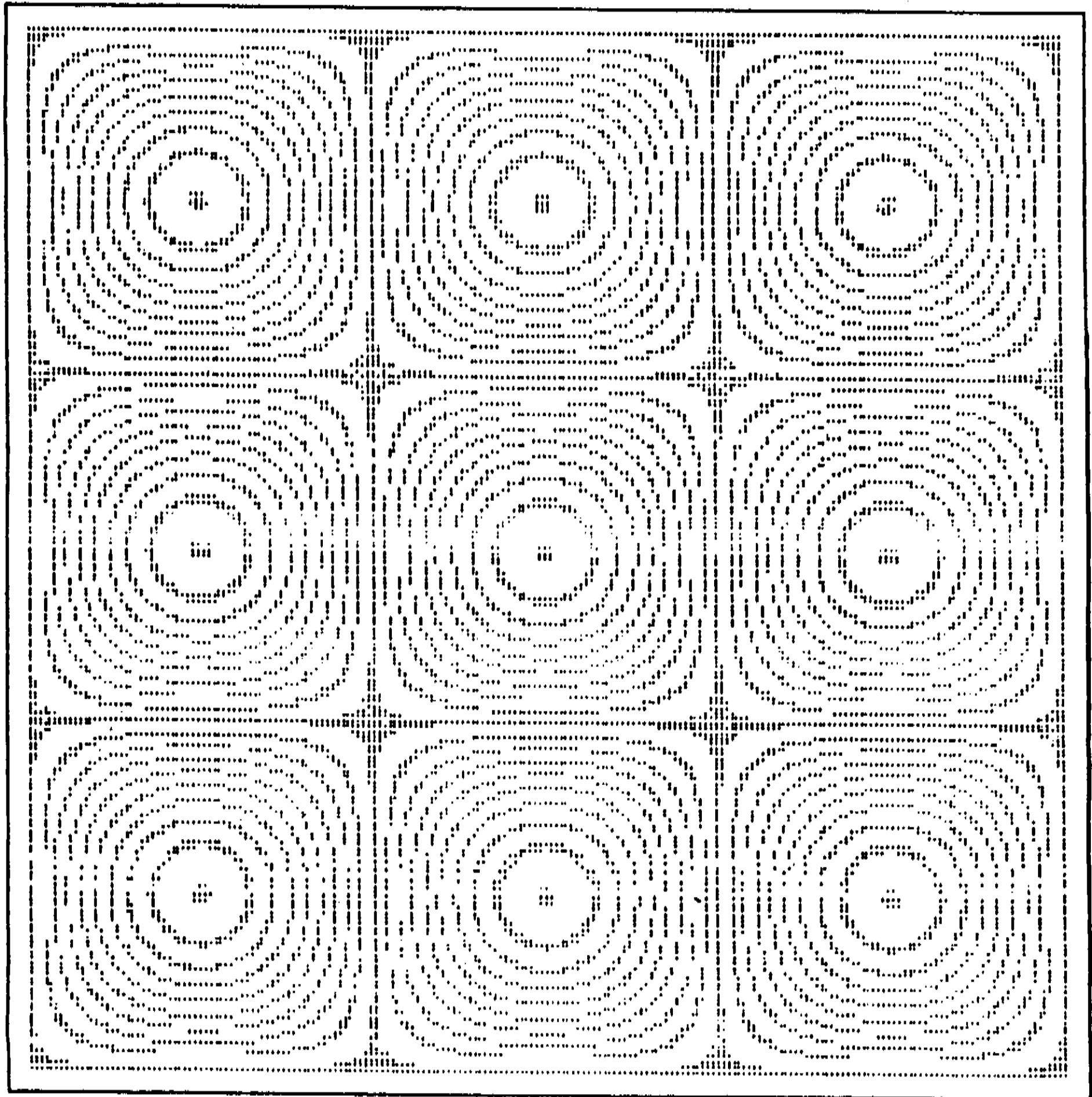


Fig. 2.7. (c) Corte transversal da perturbação da concentração para as células formadas em padrão quadrado, em $z=0,9 \cdot d$

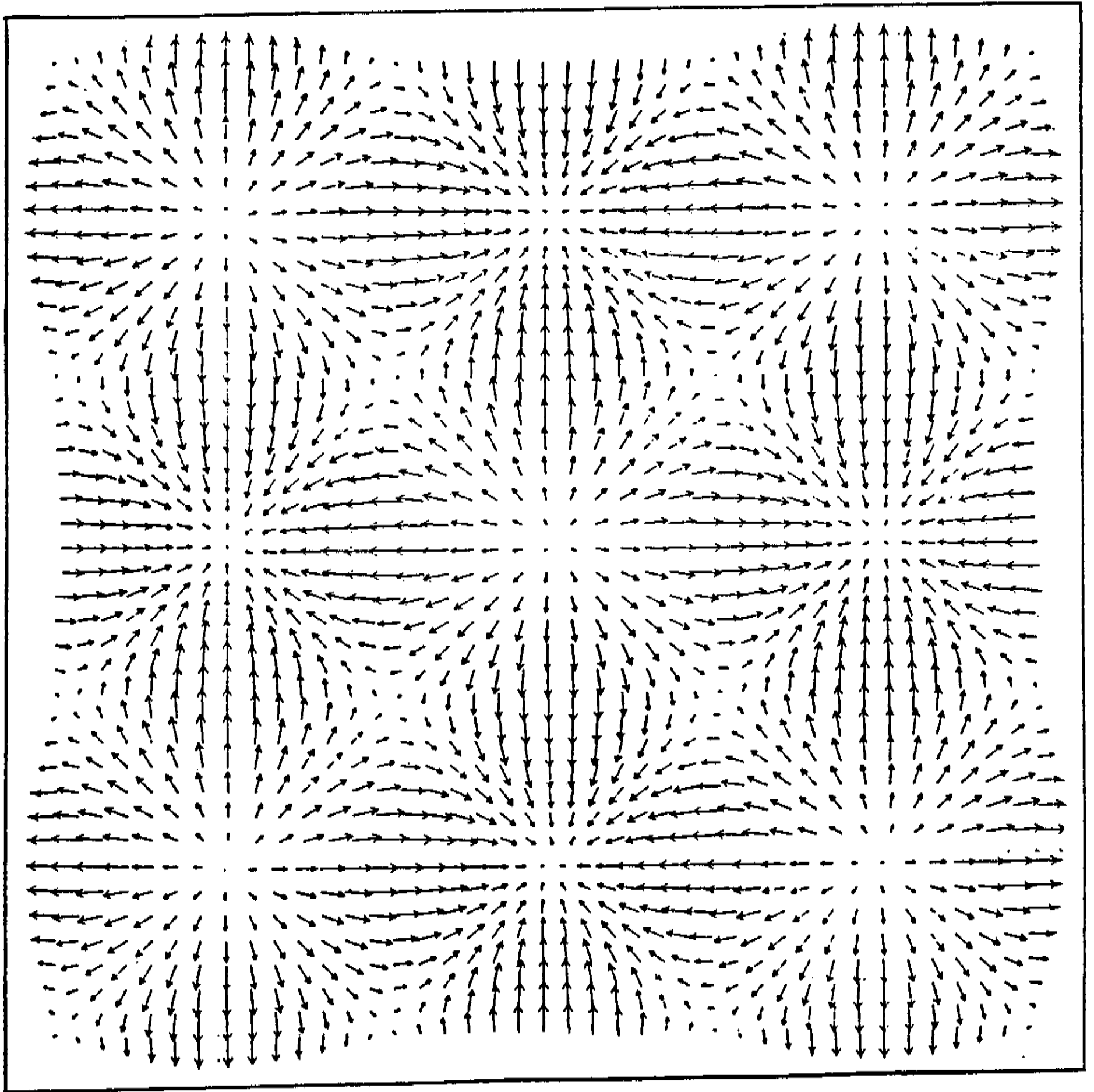


Fig. 2.7.(d). Corte transversal da velocidade no interior do colóide, normalizado para as células quadradas.

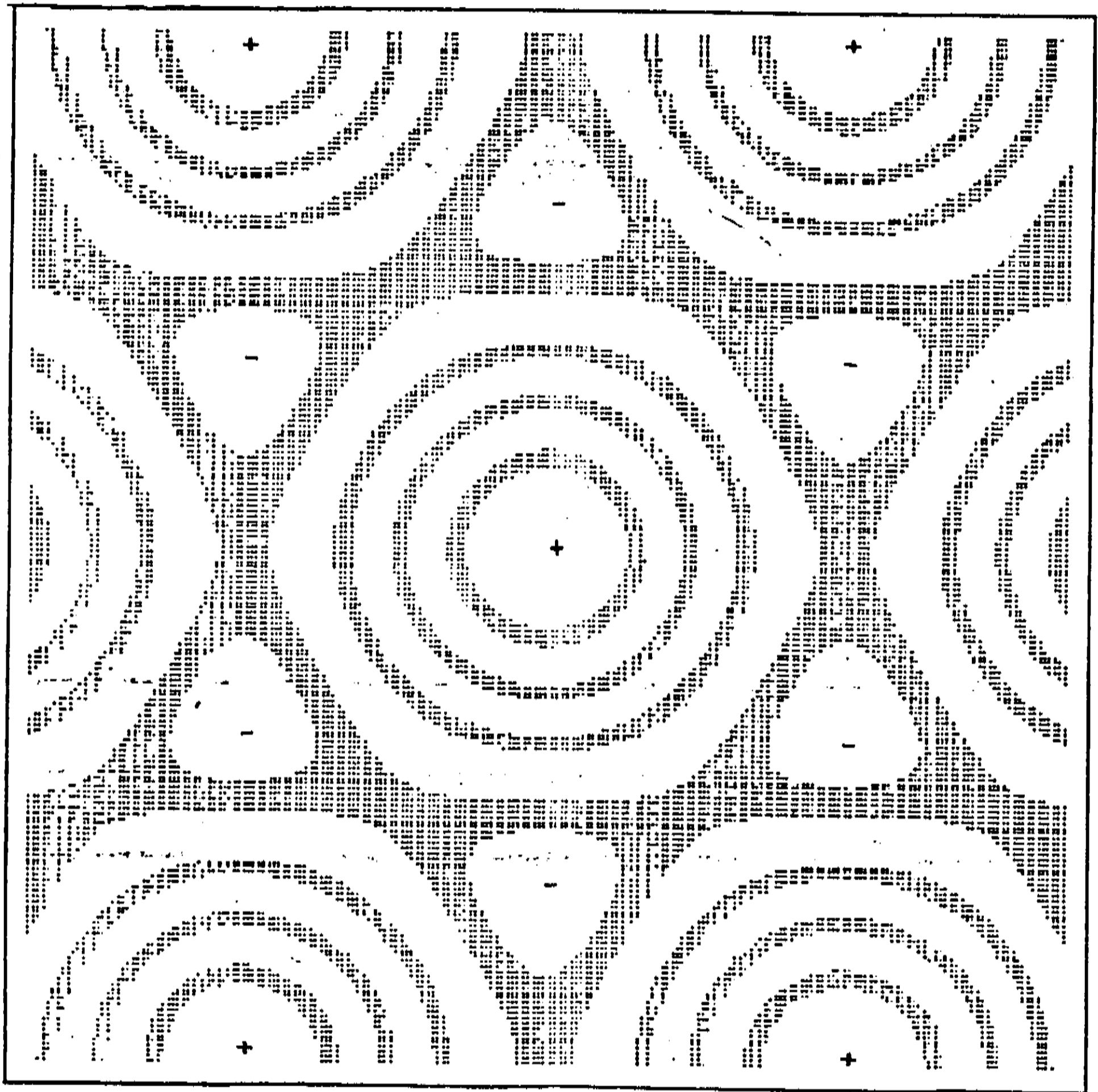


Fig. 2.8. (a) Corte transversal da perturbação da concentração para as células formadas em padrão hexagonal, em $z=0,1 \cdot d$

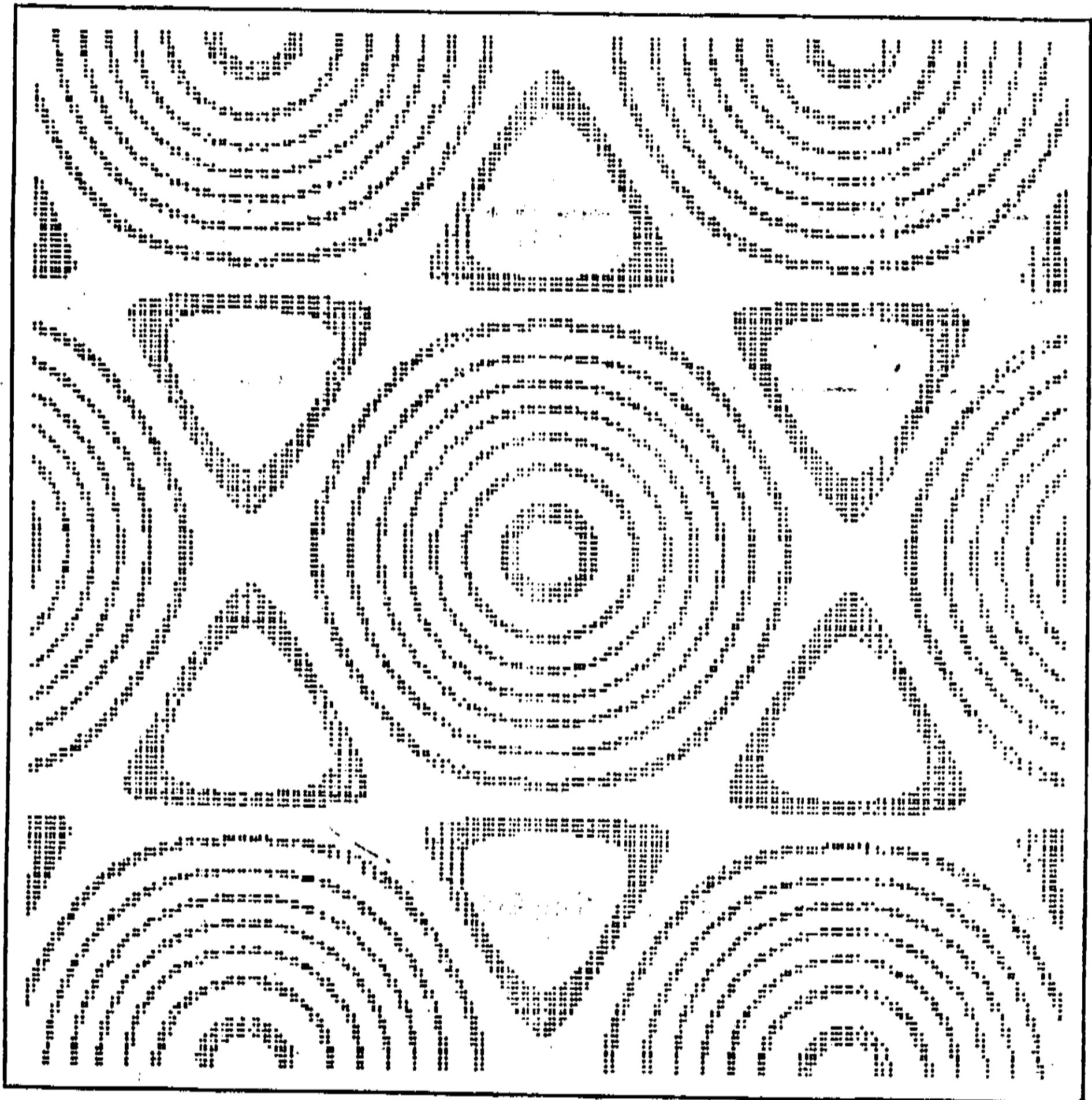


Fig. 2.8. (b) Corte transversal da perturbação da concentração para as células formadas em padrão hexagonal, em $z=0,5 \cdot d$

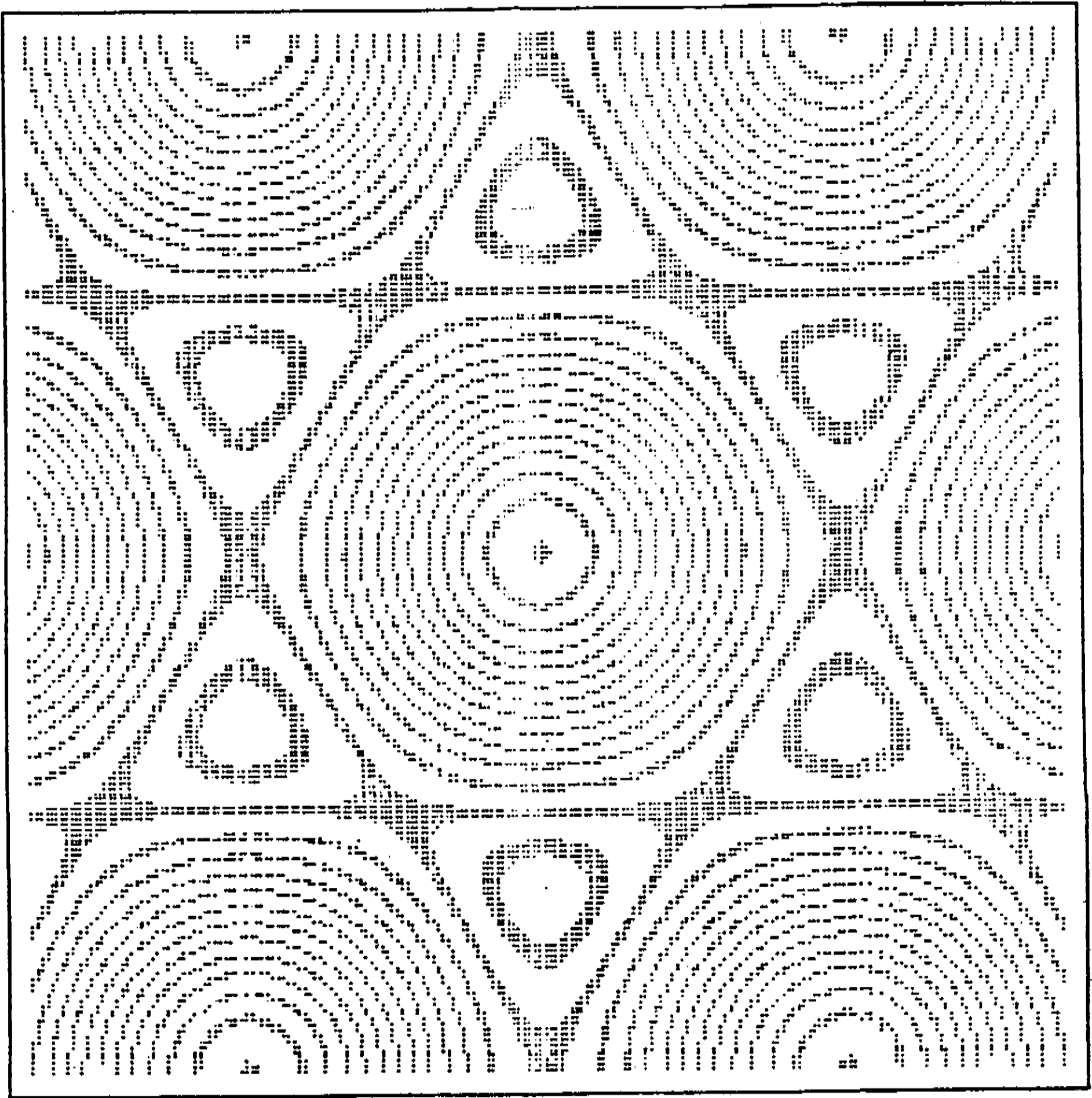


Fig. 2.8. (c) Corte transversal da perturbação da concentração para as células formadas em padrão hexagonal, em $z=0,9 \cdot d$

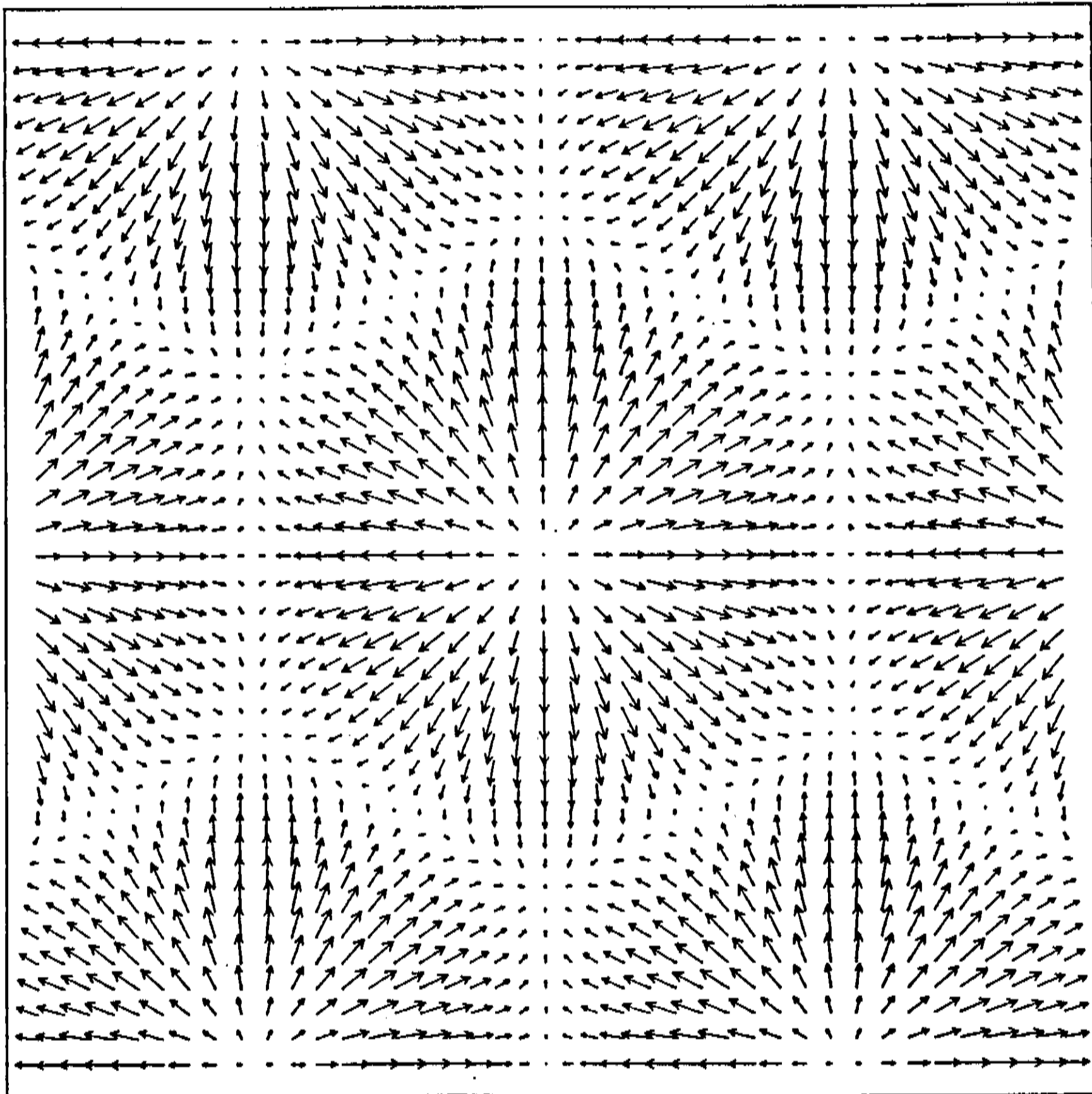


Fig. 2.8.(d). Corte transversal da velocidade no interior do colóide , normalizado para as células hexagonais.

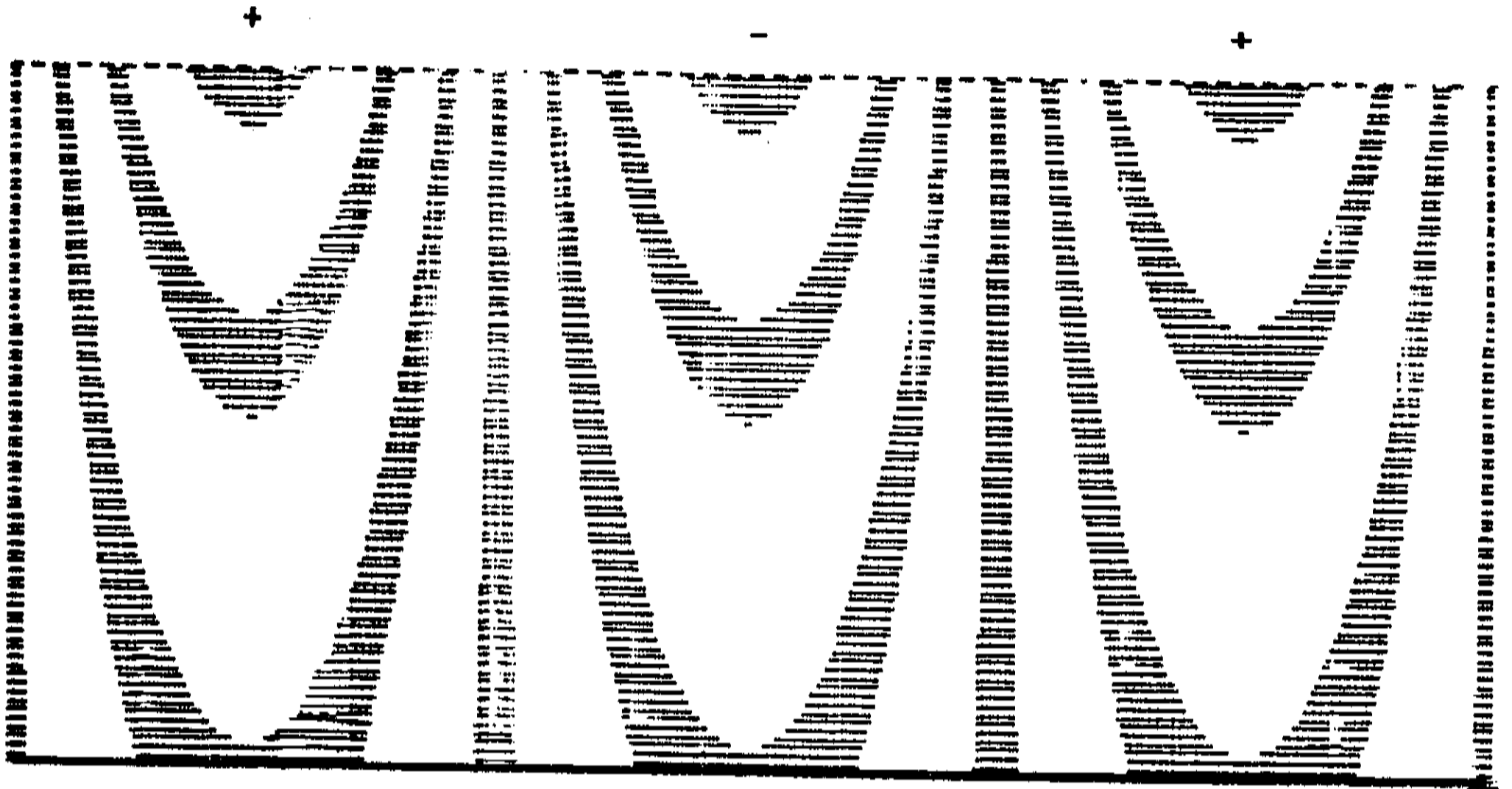


Fig. 2.9. Corte longitudinal da perturbação da concentração e da velocidade no interior do colóide, para as células quadradas.

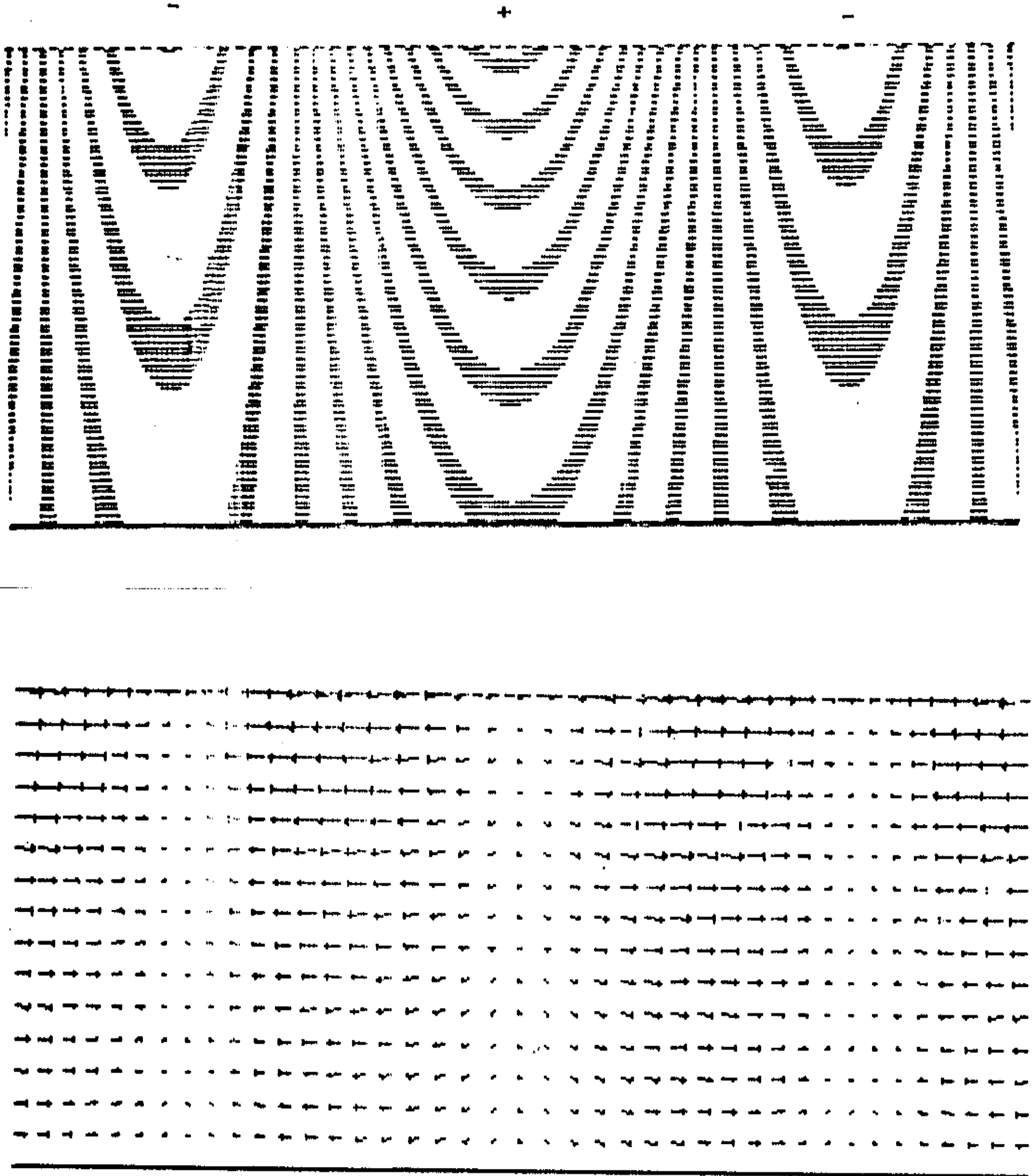


Fig. 2.10. Corte longitudinal da perturbação da concentração e da velocidade no interior do colóide, para as células hexagonais.

As maiores variações de concentração do íon metálico no interior do colóide são encontradas na interface colóide/solução, bem como as maiores velocidades. Este efeito é resultado da interface colóide/metal ter sido considerada rígida e da força motriz agir na interface colóide/solução.

A concentração dos íons no interior do colóide juntamente com os perfis de velocidade sugerem como será o transporte de massa no interior do colóide. Aparentemente, o material é arrastado das regiões de perturbação de concentração negativa para ser depositado nas regiões de perturbação de concentração positiva.

As equações de $\psi(x,y)$ para as células hexagonais e quadradas apresentam valores máximos e mínimos iguais a 1 e -0,5, 1 e -1, respectivamente.

3.0. Experimental

Nesta seção serão discutidos os experimentos para a medida da variação da molhabilidade durante a anodização e para a obtenção de padrões regulares na anodização do alumínio. A medida da variação da molhabilidade foi realizada utilizando-se um sistema do tipo Wilhelmy, o qual mede a força atuante do menisco ascendente sobre um fio de alumínio em contato com a solução de ácido; com o eletrodo submetido alternadamente a potenciais correspondentes à evolução de hidrogênio e à anodização do alumínio. A formação dos padrões regulares na superfície do alumínio anodizado foi observada em sistemas de Al/H_2SO_4 de mesma procedência dos utilizados para as medidas de variação da molhabilidade. Os padrões foram obtidos à uma tensão constante entre o eletrodo de alumínio e o contra-eletrodo.

3.1. A Medida da Variação da Molhabilidade

3.1.1. O Experimento Proposto

Ensaio experimentais preliminares mostraram que uma medida única da variação da molhabilidade durante a anodização não é repetitiva; é muito difícil obter uma superfície de alumínio estável antes de iniciar a anodização. Para minimizar os problemas de uma medida única de variação da molhabilidade a

partir de um estado superficial inicial de difícil caracterização, foram aplicados pulsos alternados de potencial ao eletrodo, entre os estados catódico (evolução de hidrogênio) e anódico (formação do colóide), sendo analisada a variação da molhabilidade síncrona com a tensão, através da variação da força exercida pela solução sobre o eletrodo de alumínio.

Vamos analisar a seguir o sistema experimental, o procedimento experimental e os eletrodos e soluções utilizados neste experimento.

3.1.1.1. O Sistema Experimental

O sistema experimental é apresentado na figura 3.1, e é formado por uma célula eletroquímica, uma microbalança eletrônica, um potenciostato, um microcomputador e interfaces para receber os dados da balança.

A célula eletroquímica é construída em vidro pirex, na forma de um U, com um diâmetro de 4 cm e uma distância entre as paredes internas de 2 cm. Um de seus braços apresenta um estreitamento de sua boca, apresentando um diâmetro de 1 cm. É neste braço afilado que a solução forma um menisco aparente, onde o eletrodo de trabalho ("Working Electrode"), ET, um fio metálico rígido de alumínio, é mergulhado durante a realização do experimento. No outro braço da célula, é colocado o contra-eletrodo ou eletrodo auxiliar ("Counter Electrode"), CE, uma tela de platina (99.9% de pureza) com uma área mergulhada na

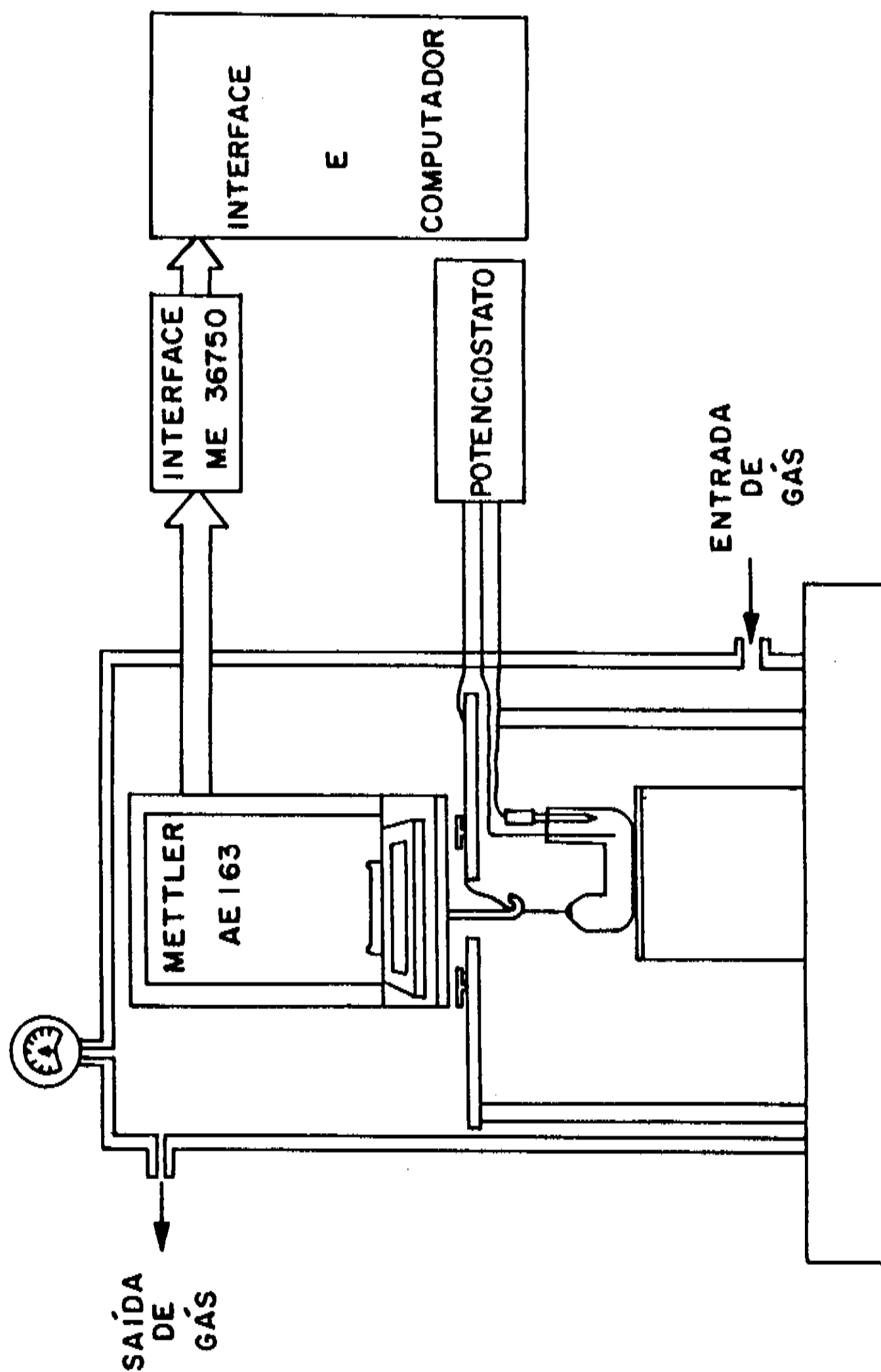


Fig. 3.1. Diagrama do sistema experimental utilizado na medida de variação da molhabilidade.

solução aproximadamente 30 vezes maior que a área mergulhada do ET. Ainda no braço mais largo da célula é mergulhado o eletrodo de referência, eletrodo de calomelanos saturado ("Saturated Calomel Electrode") ECS. A curvatura do menisco de solução formado no braço afilado da célula é controlada através de quanto é mergulhado o ECS na solução, possibilitando o controle do formato do menisco. A célula eletroquímica é montada sobre um micrômetro a fim de possibilitar a manipulação da célula, de mergulhar o eletrodo na posição correta e com um mínimo de perturbação da superfície do menisco de solução apoiado no vidro pirex. O desenho da célula eletroquímica e dos eletrodos é apresentado na fig. 3.2.

A balança utilizada é uma balança eletrônica Mettler AE163, com precisão de pesagem de 0,01 mg e possibilidade de suportar o fio por baixo da balança, através de um elemento de suspensão de carga construído em teflon. A balança é suspensa em um suporte, que a mantém à uma altura de 40 cm da superfície da mesa. A célula eletroquímica é montada sobre o micrômetro e sob a balança. O peso do fio de alumínio é monitorado durante o experimento, sendo seus dados enviados ao microcomputador através de uma interface acoplada à balança. A interface acoplada à balança é uma interface Mettler ME 38750, opção 011 de saída de dados. Foi desenvolvido todo um sistema para interfacear o microcomputador à balança, tendo sido realizado um trabalho de programação ("software") e de montagem de circuitos ("hardware") para receber os dados, arquivá-los e auxiliar o operador a acompanhar o experimento. Os três eletrodos são conectados à um potencióstato, que foi desenvolvido no Grupo de Interfaces.

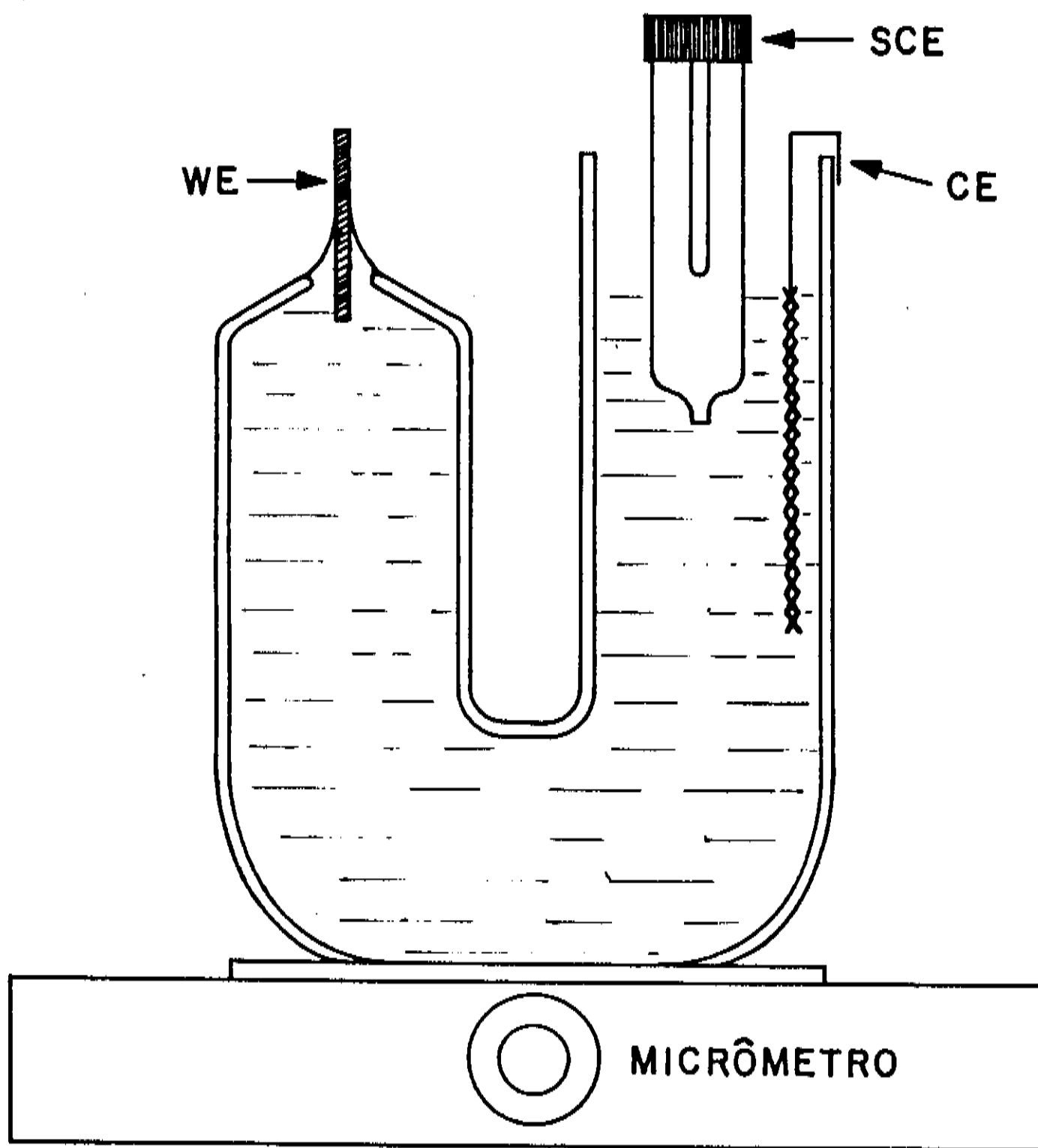


Fig. 3.2. Diagrama da célula eletroquímica e dos eletrodos mergulhados em seu interior.

Mais especificações da balança, das interfaces e do potenciostato são apresentadas no apêndice relativo à Interface Balança-Microcomputador.

A balança e a célula eletroquímica estão contidas em uma caixa de acrílico de 20 x 50 x 59 cm³, para possibilitar experimentos em atmosfera controlada e excluir as vibrações do ar ambiental na região do experimento. Todo o sistema (balança, caixa de acrílico e célula eletroquímica) está montado sobre uma placa de granito de 20 cm de espessura e 2,00 x 1,00 m, apoiada em borracha e madeira, para diminuir as vibrações mecânicas do sistema.

3.1.1.2. Procedimento experimental

O fio de Al é preso ao elemento de suspensão e conectado sob a balança. A balança é tarada (zerada) com o fio fora da solução. O eletrodo é previamente polarizado catodicamente (ao tocar a solução o potenciostato irá manter o potencial aplicado ao eletrodo (vs ECS) constante, desde que isto seja possível dentro de seus parâmetros de operação). A célula eletroquímica (onde estão mergulhados o CE e o ECS) é erguida até o ET tocar o líquido, utilizando-se para isto os micrômetros instalados sob o suporte.

Ao ser mergulhado na solução, o ET é polarizado catódicamente durante 10 min, em uma corrente constante (de 200 μA) (densidade de corrente $\sim 1 \text{ mA cm}^{-2}$), que mantém o menisco formado inalterado. A tensão aplicada para manter esta corrente fixa varia entre $(-1,7 \pm 0,4)$ no início da evolução de hidrogênio e entre $(-1,2 \pm 0,2)$ V vs ECS após 10 min evoluindo hidrogênio. A tensão necessária para manter a corrente de 200 μA é mais alta no início da evolução de H_2 e mais baixa no final, o que indica uma diminuição da camada de óxido sobre a superfície.

Um cuidado tomado na escolha da corrente a ser utilizada na reação de evolução de hidrogênio foi o de que as micro-bolhas formadas não fossem nem grandes nem em número suficiente para alterar ou perturbar a interface líquido-gás do menisco formado em torno do fio de alumínio. O controle da alteração do menisco por efeito de bolhas foi visual, utilizando uma lâmpada de microscópio para iluminar o eletrodo e o menisco.

Após um intervalo de 10 min de polarização catódica, o eletrodo é submetido à uma polarização anódica, com a tensão mantida constante em 2,5 V vs ECS através de uma mudança na chave do potenciostato (em um tempo menor que 10 ms). Neste potencial será formado o colóide de óxido de alumínio sobre a superfície, provocando uma variação na força F medida pela balança, devida à variação da molhabilidade do estado superficial de evolução de hidrogênio para o estado oxidado.

Decorrido novamente um intervalo de 10 minutos, o eletrodo é submetido novamente ao mesmo potencial catódico anterior, e assim sucessivamente, em ciclos de 20 min.

Observações com uma lupa ótica bi-ocular com 100 x de aumento permitiram ver o movimento do menisco em torno do fio durante uma transição evolução de H_2 → formação do óxido. A resolução da lupa ótica não é suficiente para fornecer resultados qualitativos desta variação.

Em todo o experimento, o controle é potencioestático. No caso da evolução de H_2 a corrente é mantida fixa pelo operador (através do controle da tensão aplicada) ao mesmo tempo que é realizado o controle visual do menisco para evitar sua destruição por bolhas. O estado anódico é obtido simplesmente por um potencial fixo aplicado de 2,5 V vs ECS. Os dados da pesagem são recebidos e arquivados pelo microcomputador interfaceado à balança. A necessidade de um controle visual do processo não permitiu um controle absoluto do experimento pelo microcomputador.

A evolução de hidrogênio deveria reduzir o óxido da superfície do eletrodo, permitindo assim que nosso método proposto para o estudo da variação da molhabilidade durante a anodização fosse realizado sempre a partir de um estado metálico da superfície; porém a evolução de hidrogênio não é suficiente para retirar todo o óxido da superfície. O óxido de alumínio forma uma camada da ordem de 50 Å sobre a superfície que não é

removida, mesmo quando polarizada catódicamente [2]; além disso, o fato do filme de óxido ser poroso, faz com que seja muito mais fácil o hidrogênio evoluir no meio das células pois a camada de óxido é mais fina. A evolução de hidrogênio na superfície não vai gerar uma superfície metálica, mas sim uma superfície Metálica parcialmente Recoberta por Oxido, designada a partir de agora como MRO. A superfície obtida durante a anodização será abreviada por OX.

Transições de um potencial catódico para um potencial anódico serão escritas a partir de agora com a notação de transição MRO→OX, e vice-versa para a transição OX→MRO.

3.1.1.3. Eletrodos, Soluções e Tratamentos

Os eletrodos de trabalho são fios de alumínio utilizados em evaporação, Al do tipo I, da Varian (pureza maior que 99,9%) com diâmetro de 0,2 cm e Al do tipo II, da Merck, apresentando também uma pureza de 99,9% porém com um diâmetro de 0,14 cm. As impurezas mais características segundo indicações dos fabricantes são Fe ($\leq 5 \cdot 10^{-3}$), Si ($\leq 5 \cdot 10^{-3}$) e Cu ($\leq 5 \cdot 10^{-3}$), além de porcentagens menores de outros metais, como Ti, Cu, Mn e Zn. O único pico que apareceu na microsonda eletrônica utilizada foi observado em regiões de alta taxa de cobertura do eletrodo por óxido de alumínio, onde aparecem traços de Si para o eletrodo do tipo I (Varian).

Os eletrodos de Al são lixados manualmente no sentido de sua lateral, em lixas 80, 140, 360 e 500 mesh, para retirar as marcas de trefilagem. O tratamento seguinte é uma lavagem com sabão químico, água destilada e metanol. A seguir o eletrodo sofre um eletropolimento brando, em uma solução alcoólica de ácido perclórico em etanol (3:50) v/v, com uma densidade de corrente de 2 mA cm^{-2} à temperatura ambiente durante 10 min. Este procedimento é o procedimento padrão, e sempre que nada for dito sobre a preparação do eletrodo, é sinal de que ela foi a descrita acima.

Foram realizados alguns estudos com eletrodos submetidos à um eletropolimento mais acentuado. O procedimento inicial da limpeza é o mesmo do parágrafo anterior, sendo apenas alterada a maneira de realizar o eletropolimento, que passa a ser à uma tensão de 15 V durante 30 seg em uma solução alcoólica de 20% de ácido perclórico em metanol, com uma densidade de corrente da ordem de alguns A cm^{-2} . Este eletropolimento apresenta uma superfície final muito lisa e brilhante. Sempre que forem citados eletrodos eletropolidos, foi este o tratamento utilizado.

Para controlar ambos os eletropolimentos descritos, foi projetada e contruída uma fonte de corrente simples, que é apresentada no apêndice Fonte de Corrente.

Todas as soluções utilizadas foram preparadas a partir de água bi-destilada em destiladores de vidro, com reagentes padrão PA (em geral, fabricados pela Merck).

3.1.2. Justificativa do Método de Medida Escolhido

A figura 3.3 representa esquematicamente as forças que atuam em um eletrodo cilíndrico parcialmente mergulhado em um líquido e suportado por uma balança. A balança mede a força de tração, F , que é a resultante de todas as forças que agem sobre o fio. As componentes de F são expressas na equação abaixo [25]

$$F = m_0 g + 2\pi r \gamma_{lg} \cos\theta - F_{emp} \quad (3.1)$$

onde g é a aceleração da gravidade local; $m_0 g$ é o peso do eletrodo fora da solução; F_{emp} é a força de empuxo devida ao eletrodo estar parcialmente mergulhado (relacionada às diferenças de densidade entre o eletrodo e a solução) e $2\pi r \gamma_{lg} \cos\theta$ é a força relacionada à variação da molhabilidade, pois depende do cosseno do ângulo de contato entre o eletrodo semi-mergulhado e a solução.

Uma alteração no potencial E do eletrodo de trabalho em relação ao ECS pode modificar seu estado superficial, causando uma variação no ângulo de contato [26], que é refletida no formato do menisco de solução em torno do fio de Al, e conseqüentemente na força de tração medida pela balança, pois a mesma envolve o peso do menisco de solução. Supondo que a variação do peso inicial do fio e a força de empuxo variem muito pouco em função do potencial aplicado, e que o raio do fio possa ser considerado como constante, a variação da força de tração medida pela balança entre dois potenciais distintos aplicados ao eletrodo, ΔF , é dada pela equação abaixo

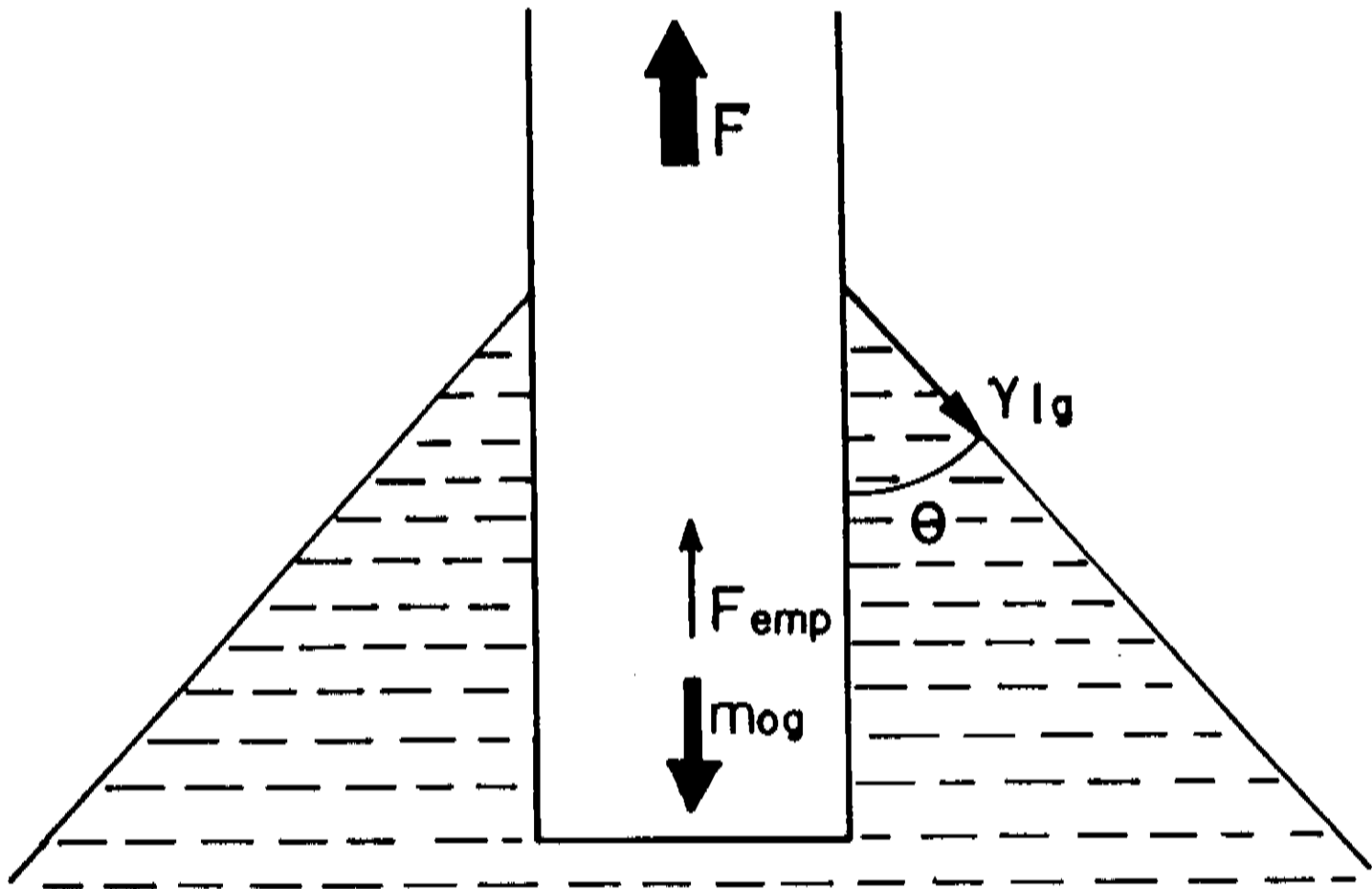


Fig. 3.3. Diagrama das forças envolvidas para um fio parcialmente mergulhado em um menisco de solução.

$$\Delta(F) \cong 2\pi r \Delta(\gamma_{lg} \cos\theta) \quad (3.2)$$

Segundo Frumkin [27], γ_{lg} independe do potencial aplicado, então a variação da molhabilidade (expressa por $\Delta(\cos\theta)$) é proporcional à variação da força de tração, como pode ser visto na eq. abaixo

$$\Delta(\cos\theta) \cong \frac{\Delta(F)}{2\pi r \cdot \gamma_{lg}} \quad (3.3)$$

portanto, é possível acompanhar a variação da molhabilidade entre o eletrodo e a solução em função do estado superficial do eletrodo através da força medida pela balança, em uma variante do método de Wilhelmy.

Murphy e Wainright [25] determinaram o potencial de carga nula para um eletrodo sólido de ouro semi-mergulhado utilizando um método semelhante ao nosso, com a diferença que em seu experimento o eletrodo era continuamente afundado na solução. O nosso interesse no método de Wilhelmy é o de caracterizar a mudança de molhabilidade durante o processo de anodização do alumínio, não estamos analisando os potenciais de carga nula.

3.2. Padrões na Anodização do Alumínio

Neste tópico serão discutidas as etapas de formação dos filmes porosos, como se observa indiretamente a formação dos poros e qual o sistema experimental utilizado por nós para a obtenção destes padrões.

3.2.1. Filmes Anódicos Porosos de Óxido de Alumínio

Os filmes porosos de óxido de alumínio são geralmente obtidos utilizando-se uma densidade de corrente ou uma tensão total entre os eletrodos constante. As respectivas curvas qualitativas do comportamento da tensão vs tempo e corrente vs tempo são apresentadas nas figs. 3.4 e 3.5.

Na anodização a densidade de corrente constante a curva de tensão vs tempo apresenta no início uma subida linear, diminuindo a taxa de variação com o correr do tempo, até atingir um valor máximo de tensão, seguido por uma pequena queda, permanecendo então em um patamar de tensão praticamente estacionário. Para anodização a tensão constante, a variação da curva de corrente vs tempo apresenta uma subida inicial, seguida de uma rápida queda no valor da corrente a um valor mínimo e um subsequente aumento (menos acentuado) até atingir um valor quase estacionário [1], [2], [5].

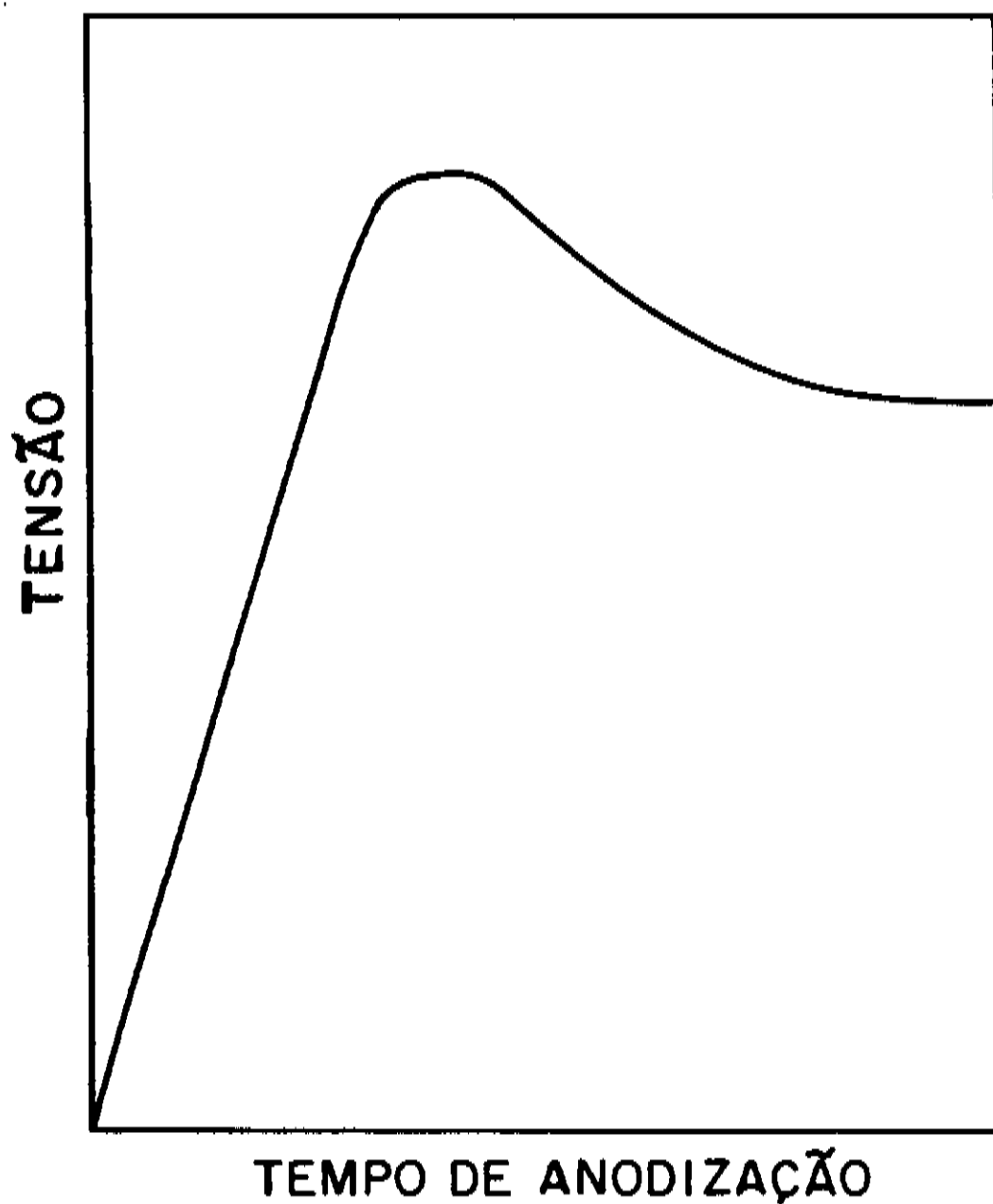


Fig. 3.4. Gráfico qualitativo do comportamento da tensão entre os eletrodos vs. tempo na anodização do Al em corrente constante.

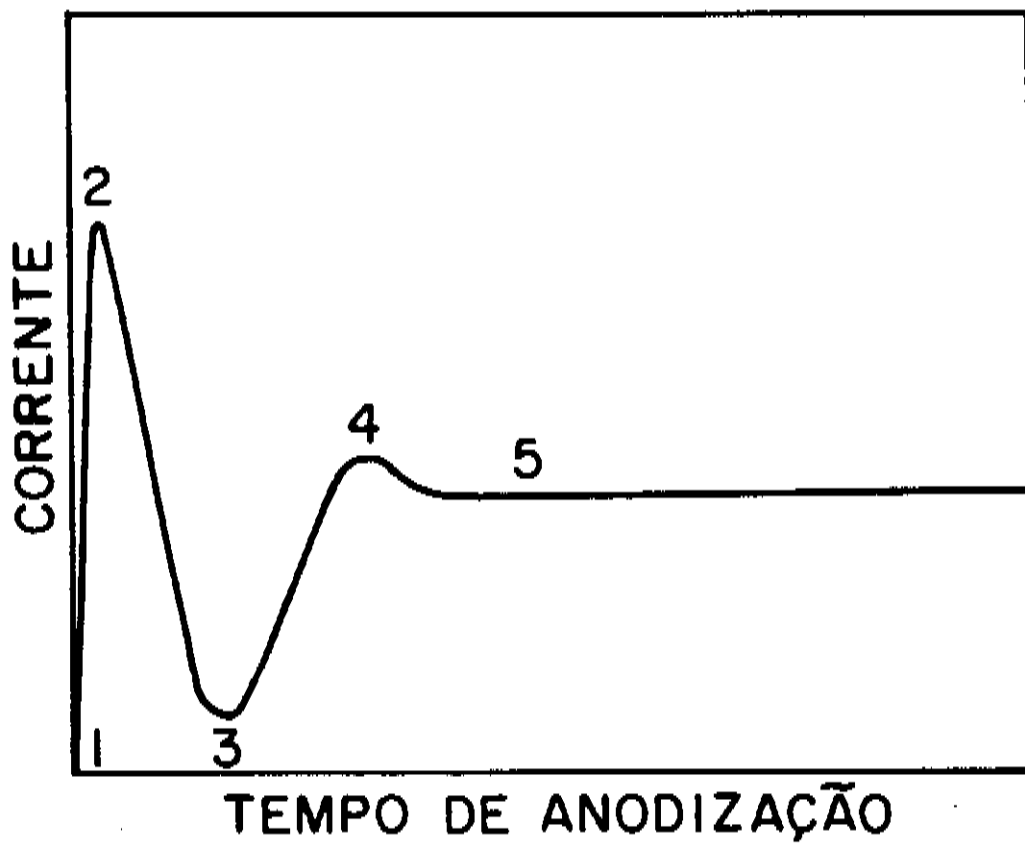


Fig. 3.5. Gráfico qualitativo do comportamento da corrente vs. tempo na anodização do Al à tensão entre os eletrodos constante.

Os transientes iniciais dos gráficos apresentados estão relacionados ao crescimento inicial do filme e a abertura dos poros (ou células), sendo que o patamar estacionário final representa, em ambos os casos, o crescimento das paredes laterais das células após ser estabelecida sua configuração inicial na base [1],[5].

Estamos interessados em estudar as etapas iniciais da formação das células, e estas etapas estão relacionadas à variação dos sinais de corrente (na anodização à tensão constante) e de tensão (na anodização à corrente constante). Observa-se nas figs. 3.4 e 3.5 que os maiores transientes iniciais ocorrem para a anodização à tensão constante. Segundo vários autores, estes transientes iniciais estão relacionados a diferentes etapas na formação dos poros [1], [2], [5]. Como estamos interessados em estudar a formação dos poros, foi utilizada a técnica que apresenta maior variação de sinal durante as distintas etapas do processo, que é a anodização à tensão constante.

3.2.1.1. Anodização à Tensão Constante

Na anodização à tensão constante, a curva de corrente vs tempo (fig. 3.5) apresenta regiões com diferentes comportamentos: um salto inicial abrupto (intervalo 1-2) seguido da diminuição da corrente (intervalo 2-3) até atingir um mínimo (ponto 3); para então aumentar novamente (intervalo 3-4) com uma taxa de

crescimento mais suave e finalmente atingir um patamar estável de corrente (intervalo 4-5), na escala de tempo da curva. Os transientes iniciais ocorrem em alguns segundos, variando este intervalo de tempo em função das soluções e densidades de corrente. As etapas da formação do filme poroso de óxido serão discutidas a partir dos intervalos da curva de corrente vs tempo.

Intervalo (1-2): o salto abrupto da corrente é semelhante ao carregamento de um capacitor, sendo que este sinal poderia representar o carregamento da pela dupla camada e camada difusa, na interface sólido/eletrólito. A concentração de ions na solução (principalmente próximo ao eletrodo) aumenta até atingir a concentração de saturação, onde se inicia a precipitação de material sólido sobre a superfície. Esta precipitação geralmente origina um colóide formado por $Al(OH)_3$ [28].

Intervalo (2-3): a diminuição da corrente indica um aumento de resistência, logo um aumento da espessura do material isolante precipitado sobre a superfície do eletrodo. Quando a camada precipitada atinge uma espessura crítica o processo de abertura das células (ou poros) é iniciado.

Intervalo (3-4): a taxa de variação temporal da corrente mais lenta está associada ao desenvolvimento e crescimento inicial dos poros, estabelecendo a base do filme poroso. Nesta etapa do crescimento são definidas as células e a espessura do óxido "tipo barreira" existente em sua base [29].

Intervalo (4-5): a partir do ponto 4 inicia-se o crescimento da parede lateral dos poros, atingindo-se um patamar de corrente que pode ser aproximado por uma constante, quando comparada aos transientes anteriores.

Um desenho esquemático das etapas de crescimento do filme descritas é apresentado na figura 3.6 [5]. Análises de filmes de óxido de alumínio utilizando-se técnicas de espectroscopia de impedância eletroquímica mostraram que, em filmes porosos, existe um óxido barreira na superfície do eletrodo no interior das células [29], [30], o que vem a confirmar as avaliações propostas para o crescimento do filme de óxido poroso, com uma camada de óxido barreira na superfície do alumínio. O diagrama esquemático medido para um filme poroso de óxido de alumínio é apresentado na fig.3.7.

3.2.2. Obtenção de Padrões na Oxidação do Al

Nos primeiros ensaios de anodização de alumínio realizados em ácido sulfúrico à tensão constante entre os eletrodos, foram aplicadas tensões entre 5 e 35 V. Foi observado que, para anodização à tensões mais elevadas (>20 V) em solução 1 M de H_2SO_4 , a densidade de corrente aumentava de uma a duas ordens de grandeza, além de se observar uma movimentação turbulenta e intensa da solução em torno do fio, característica de processos convectivos-turbulentos. Este processo gera padrões de relativa uniformidade recobrando a superfície do eletrodo, com o aparecimento de células com dimensões muito maiores do que as

publicadas na literatura; como pode ser visto nas figuras 3.8 e 3.9 para amostras de fios de Al (tipo II) semi-mergulhados (2 cm de profundidade) em solução 1,0 M de H_2SO_4 , nas fotos de microscopia eletrônica de varredura ("scanning electron microscopy"), SEM, obtidas em um microscópio JEOL TS-300. São apresentadas também fotos de um microscópio eletrônico de varredura Cambridge SK3.

Como se observa na fig. 3.8, a lateral do fio apresenta células laterais alongadas, com o eixo maior coincidindo com o eixo do fio e com a direção da aceleração da gravidade. Testes com fios dobrados em ângulo reto com a direção da gravidade continuaram indicando a formação de células no sentido do eixo do fio de alumínio. Isto indica que os efeitos convectivos devidos à variações de densidade de corrente e estrutura da superfície do eletrodo são mais intensos que a ação da aceleração da gravidade.

Na região mais próxima ao topo do fio (Fig. 3.9), as células apresentam um formato mais uniforme, mais próximo de um padrão hexagonal, relacionada a uma maior uniformidade na distribuição da densidade de corrente devido à conformação geométrica mais uniforme do topo do eletrodo.

A potência elétrica consumida pelo fio de alumínio durante esta reação chega a ser da ordem da potência máxima da fonte, sendo este um dos motivos que nos levaram a diminuir a área dos eletrodos, utilizando amostras parcialmente embutidas em silicone.

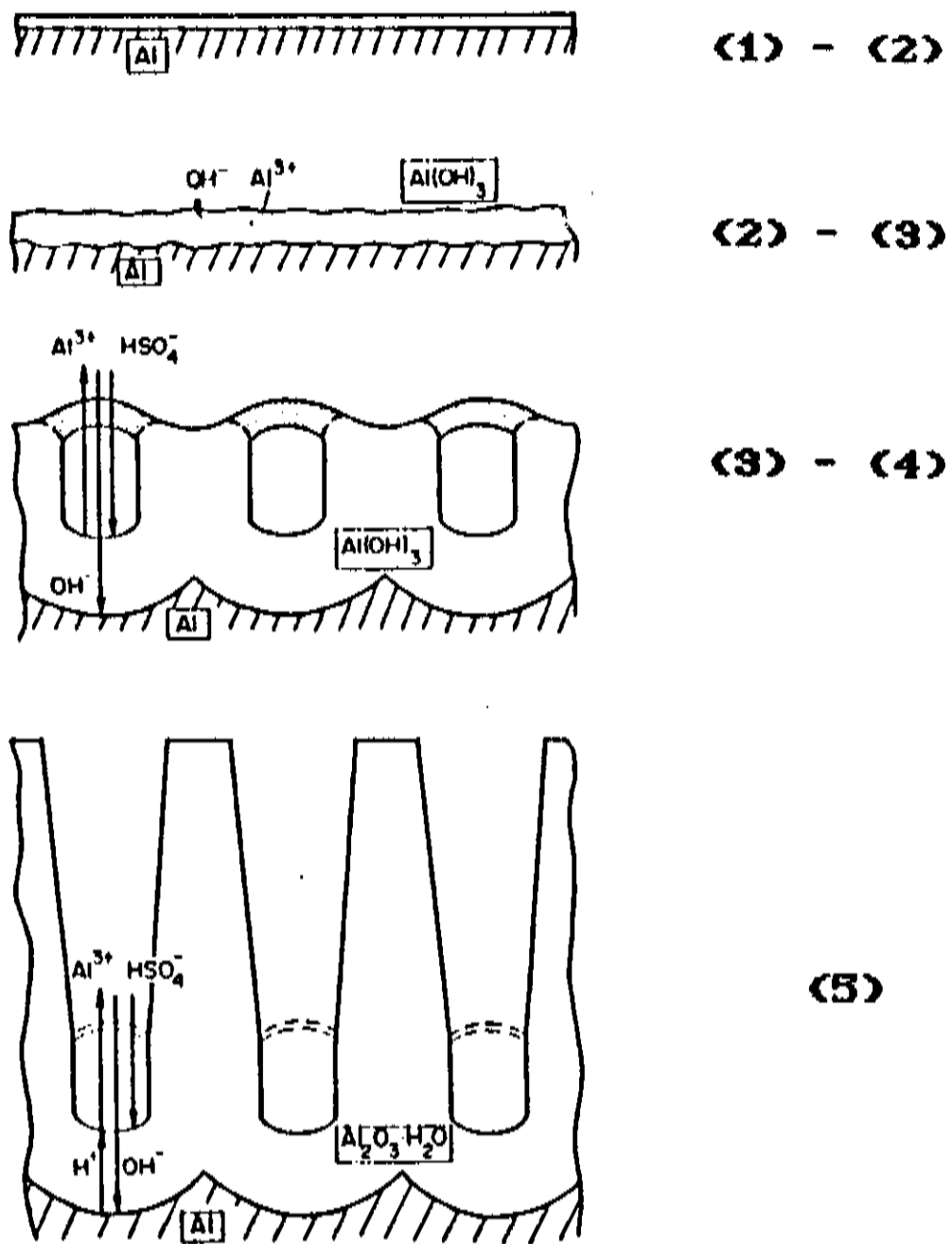


Fig. 3.6. Diagrama esquemático das etapas descritas para a anodização do Al.

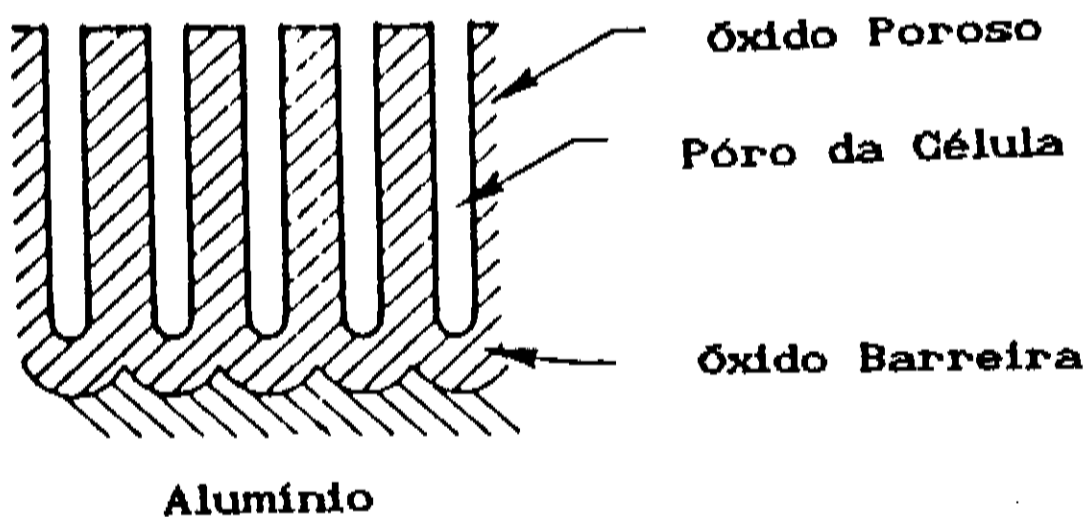


Fig. 3.7. Diagrama esquemático do óxido de alumínio já formado, onde se observa o óxido tipo "barreira" na superfície.

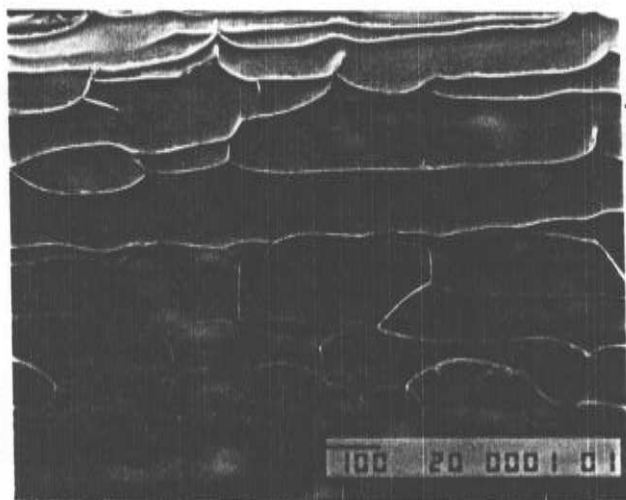


Fig. 3.8. Foto de SEM para fio de Al (tipo II) semi-mergulhado em sol. 1,0 M de H_2SO_4 , $V=22$ V. Vista parcial da lateral do fio.

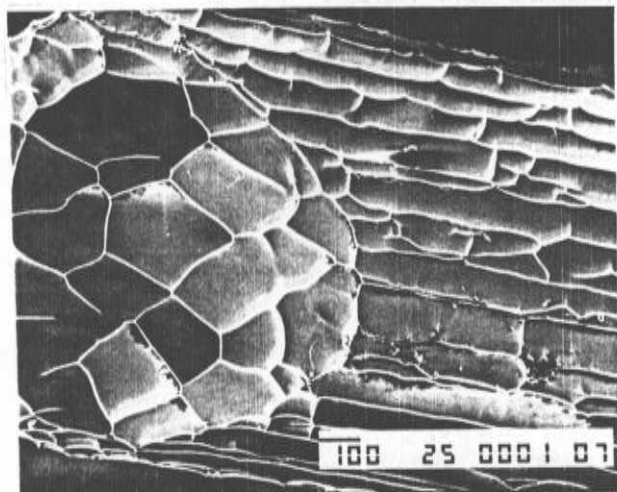


Fig. 3.9. Foto de SEM para fio de Al (tipo II) semi-mergulhado em sol. 1,0 M de H_2SO_4 , $V=22$ V. Vista parcial da lateral e do topo do fio.

A etapa seguinte foi a padronização destes efeitos, buscando possíveis correlações entre as células formadas e a densidade de corrente; a concentração das soluções de H_2SO_4 e a variação da molhabilidade no processo de anodização, cuja medida foi descrita na seção anterior.

3.2.3. Desenvolvimento do Experimento

A descrição da montagem experimental para a obtenção destes resultados é apresentada a seguir. Um contra eletrodo de tela de Pt (99,99%), em uma configuração cilíndrica, é colocado no interior de um bequer onde será realizado o experimento. O fio de Alumínio será mergulhado na posição vertical, exatamente no eixo do cilindro de Pt. Os fios de alumínio foram parcialmente embutidos em silicone, com um comprimento lateral de ~ 1 mm, e a superfície do topo do fio (local para fora do embutimento do eletrodo) foi polida para posterior observação, com lixas em ordem decrescente de 300, 600 e 800 mesh. O topo do fio é mergulhado invertido no eletrólito.

A fonte de alimentação utilizada é uma fonte Philips modelo PE 1512 com limites de operação em 35 V e 3 A. Para garantir que a tensão aplicada ao eletrodo seja mantida constante, isto é, que a fonte forneça toda a potência necessária à anodização é conectado em paralelo à saída da fonte de tensão um banco de capacitores (equilibrado por resistores de 150 k Ω), com uma capacitância total de 15000 μF e 90 V de tensão

continua). A variação da corrente no decorrer do experimento é medida através de um resistor de $0,08 \Omega$ ligado em série ao sistema e de um registrador de tensão vs tempo Hewlett-Packard, modelo 7100BM. O esquema de ligação da fonte ao banco de capacitores e à célula eletroquímica é apresentado na figura 3.10.

Antes de iniciar o experimento de anodização, os eletrodos foram submetidos ao mesmo tratamento descrito para a situação anterior, dos eletrodos suspensos na balança. Em algumas amostras o óxido formado foi removido para a observação da superfície atacada, porém sem o óxido. Segundo Keller este resultado apresenta a mesma morfologia do óxido formado [4]. O processo para a retirada do óxido de alumínio foi o de se mergulhar o eletrodo em uma solução para desoxidação, formada por 20 g de ácido crômico/l e 35 ml de ácido fosfórico 85%/l de água bidestilada aquecida a 82°C durante 5 min.

Os ensaios foram realizados em soluções de ácido sulfúrico (solução Merck e água bidestilada), com concentrações variando entre 0,3 e 2,0 M, à temperatura ambiente (a temperatura de todo o laboratório é mantida constante a $(25 \pm 2)^\circ\text{C}$). Foi controlada a tensão aplicada entre o eletrodo de alumínio embutido em silicone e o contra-eletrodo de platina.

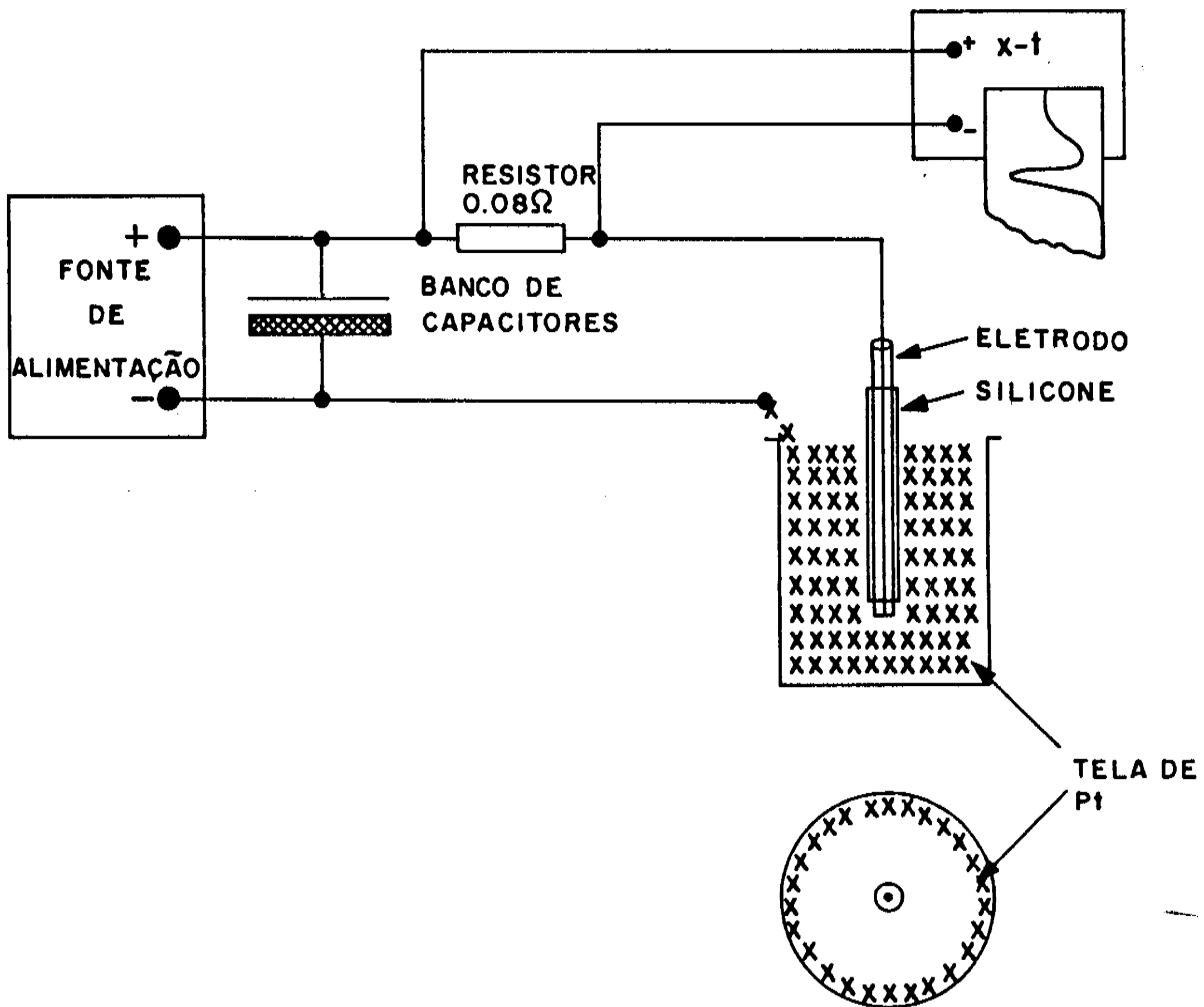


Fig. 3.10. Esquema de ligação da fonte de tensão ao banco de capacitores e à célula eletrolítica.

4. Resultados e Análise dos Dados Experimentais

4.1. Resultados do Método de Wilhelmy

4.1.1. O Efeito do Menisco Suporte

A célula eletroquímica utilizada forma um menisco de solução onde será mergulhado o eletrodo, e este eletrodo será denominado de menisco-suporte. Ascendendo no fio de alumínio semi-mergulhado se forma um segundo menisco, que será chamado simplesmente de menisco.

A curvatura do menisco-suporte é controlada pela profundidade de mergulho do eletrodo de referência na solução; enquanto o formato do menisco ascendente no fio de alumínio é definido pelas relações hidrostáticas existentes na linha triplíce de contato entre o eletrodo, a solução e a atmosfera do experimento.

O efeito do menisco-suporte foi estudado em ensaios realizados para eletrodos de Al (tipo I) eletropolidos em dois casos distintos: um menisco-suporte normal (utilizado em todos os experimentos) (Fig. 4.1.(a)) e em uma superfície (de solução) plana (Fig. 4.1.(b)).

Nota-se nas figuras que o salto inicial da força F medida pela balança para a montagem com o menisco-suporte é aproximadamente 30 dinas maior do que para a superfície plana. A variação média da subida posterior ao salto inicial é semelhante para os dois eletrodos.

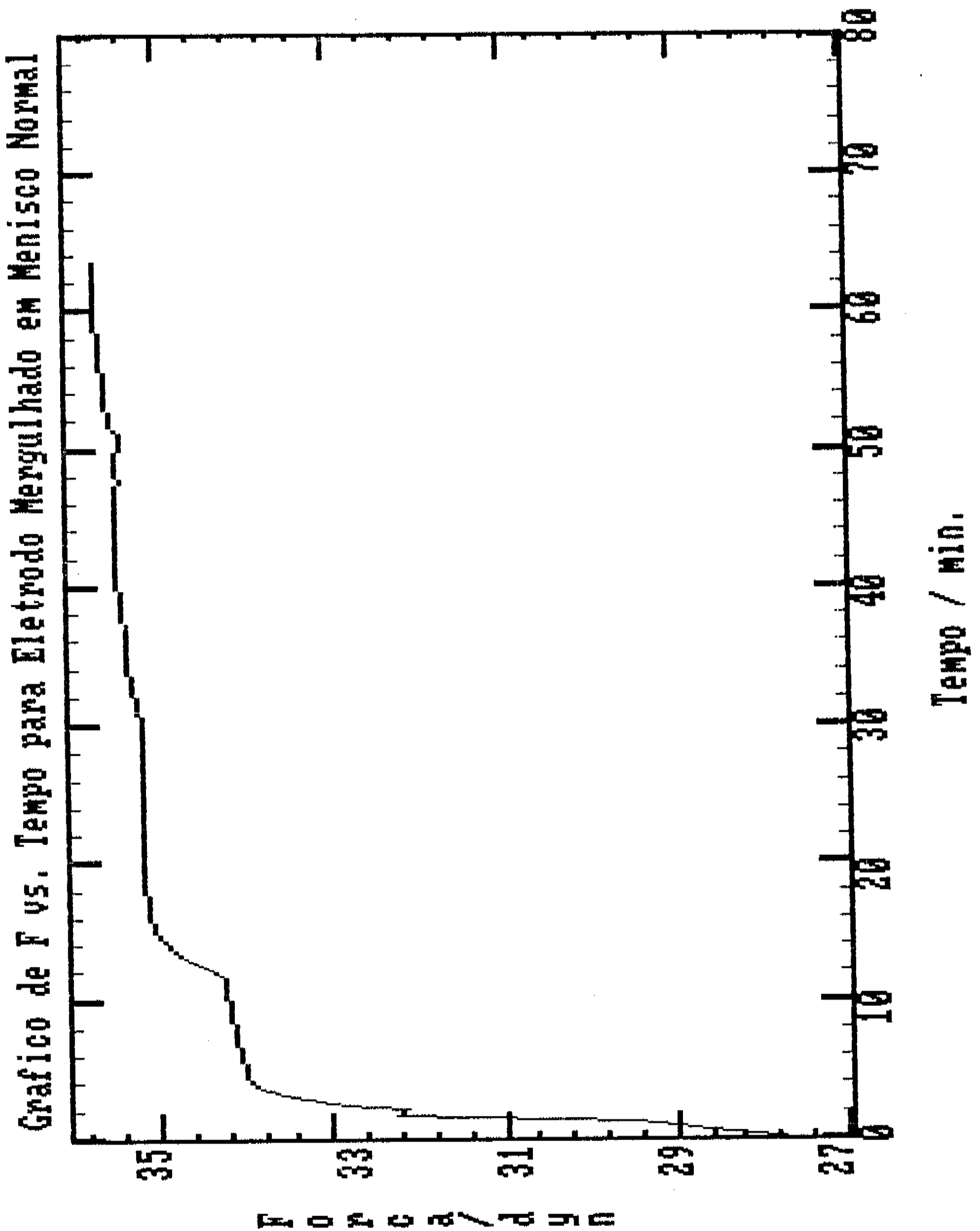


Fig. 4.1.(a) Força medida pela balança atuando sobre o fio de Al eletropolido vs tempo, para pulsos alternados catódico e anódicos, com o fio mergulhado em um menisco-suporte.

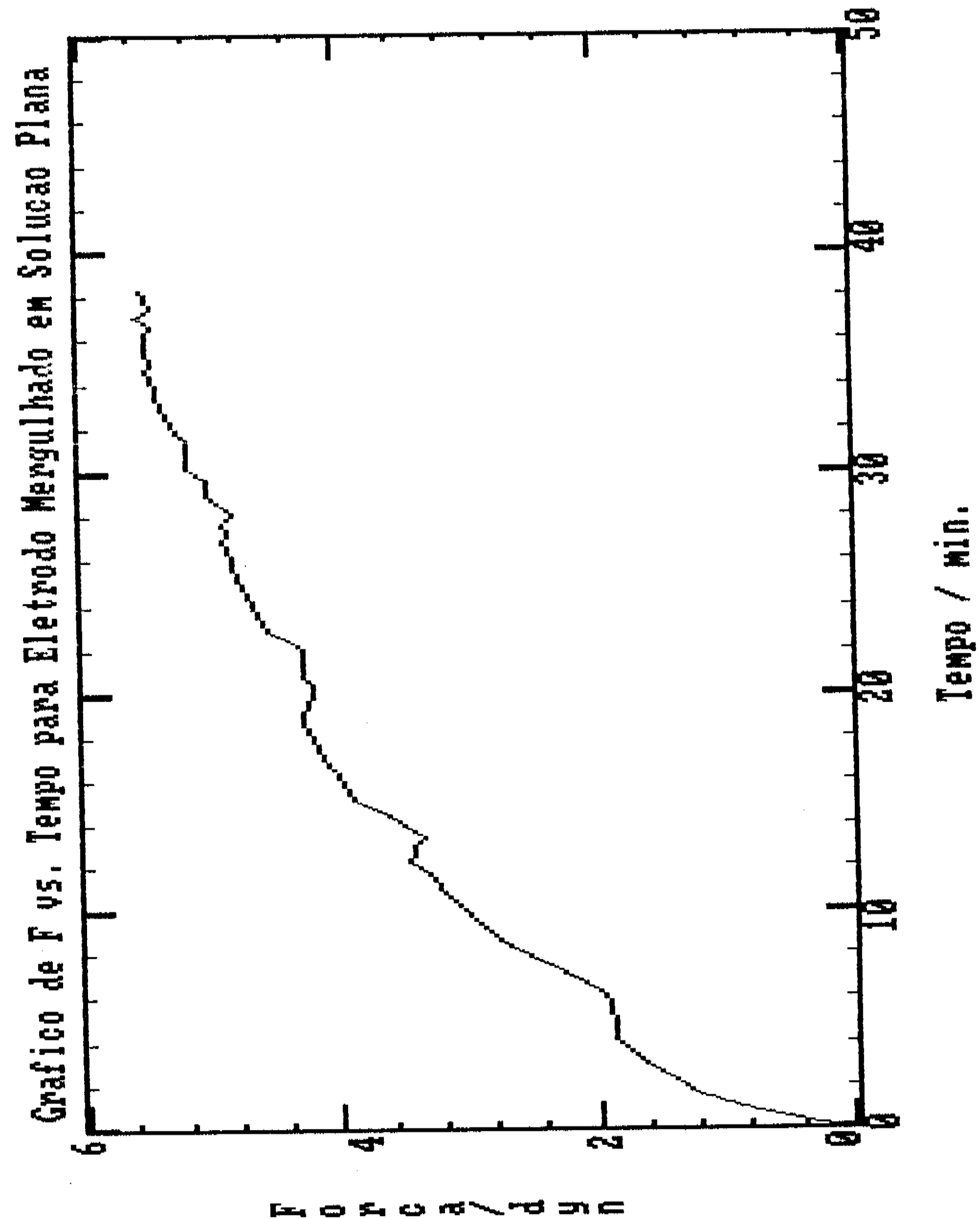


Fig. 4.1.(b) Força medida pela balança atuando sobre o fio de Al eletropolido vs tempo, para pulsos alternados catódico e anódicos, com o fio mergulhado na solução plana.

4.1.2. Evolução de Oxigênio ou Hidrogênio

Para estudar a variação da força F com o tempo, foram realizados experimentos de variação da molhabilidade em eletrodos de alumínio submetidos a estados de polarização somente catódica ou anódica, sem ciclos alternados.

Variações da força de tração em fios de Al (I), com tratamento padrão (ver Experimental) foram medidas para uma solução 1,0 M de H_2SO_4 , com o potencial aplicado mantido constante anódico em 2,5 vs ECS ou a corrente mantida constante (no caso catódico) igual a 200 μA ; os resultados são apresentados nas figuras 4.2.(a) e 4.2.(b), respectivamente.

Em ambos os potenciais aplicados, nota-se o efeito da subida devido ao menisco-suporte (um salto rápido no início). Existe uma subida em ambos os estados (catódico ou anódico) que pode ser aproximada por uma reta (após aprox. 10 min de operação), apesar de ambas curvas não apresentarem semelhante coeficiente angular entre si.

As curvas mostram claramente que não se atinge um equilíbrio da variação da molhabilidade do eletrodo com o tempo. O fato deste equilíbrio não ser atingido foi mais um dos fatores que nos levaram a optar pela utilização de pulsos alternados de tensão para obtermos as curvas de variação da molhabilidade em função do estado superficial do eletrodo.

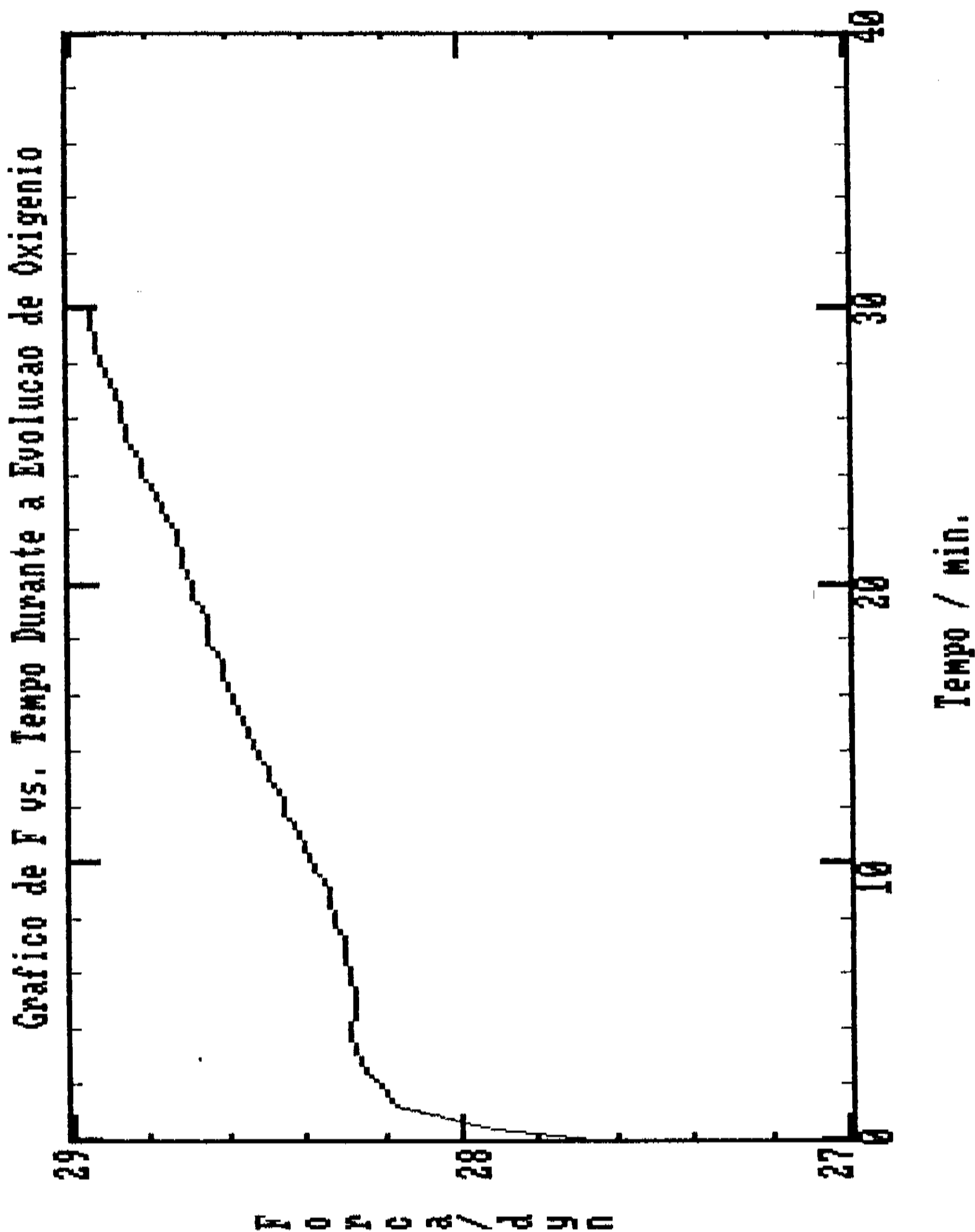


Fig. 4.2.(a). Força medida pela balança atuando no fio vs tempo para uma polarização anódica ($V=2.5$ mV vs ECS).

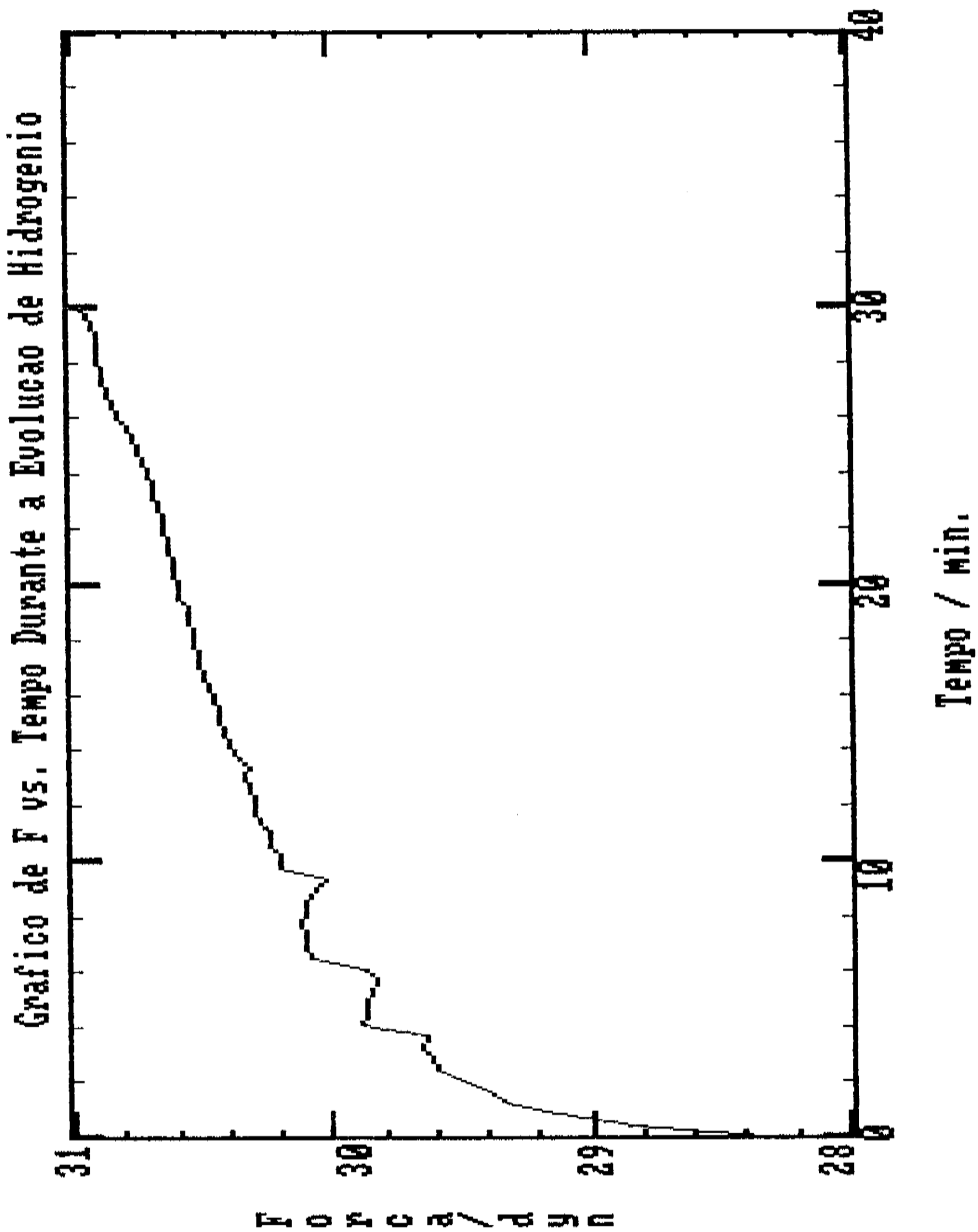


Fig. 4.2.(b). Força medida pela balança atuando no fio vs tempo para uma pol. catódica ($I=200 \mu A$).

4.1.3. Força Medida pela Balança na Oxidação de Al em Sol. 15% de Ac. Sulfúrico

Nesta secção serão apresentados os resultados da variação de F em função do potencial alternado para uma amostra de Al (tipo I) em solução de ácido sulfúrico 15%, realizadas nas condições padronizadas na descrição experimental. Os gráficos de F vs tempo e corrente vs tempo são apresentados nas figuras 4.3.(a) e 4.3.(b).

O início das transições MRO+OX nos gráficos de F vs tempo é marcado por setas, estas transições iniciam aos 10 min com ciclos de 20 min. As transições MRO+OX no gráfico de corrente vs tempo coincidem com o pulso mais alto de corrente, que marca o início da anodização do alumínio.

Nos gráficos apresentados observa-se que a força medida pela balança apresenta uma componente sincrona com a corrente (e conseqüentemente com a polarização), e uma componente de subida constante em função do tempo, semelhante à observada na polarização somente catódica ou anódica (fig. 4.2.(a) e 4.2.(b)). A variação da molhabilidade está associada a esta variação sincrona da força, já que a componente da força relativa à variação da molhabilidade (expressa por $\Delta(\cos\theta)$) é dada por $2\pi r \cdot \gamma_{lg} \cdot \Delta(\cos\theta)$, e $\cos\theta$ depende do estado da superfície do eletrodo [10].

Grafico de F vs. Tempo para Sol. de Ac. Sulfurico 15%

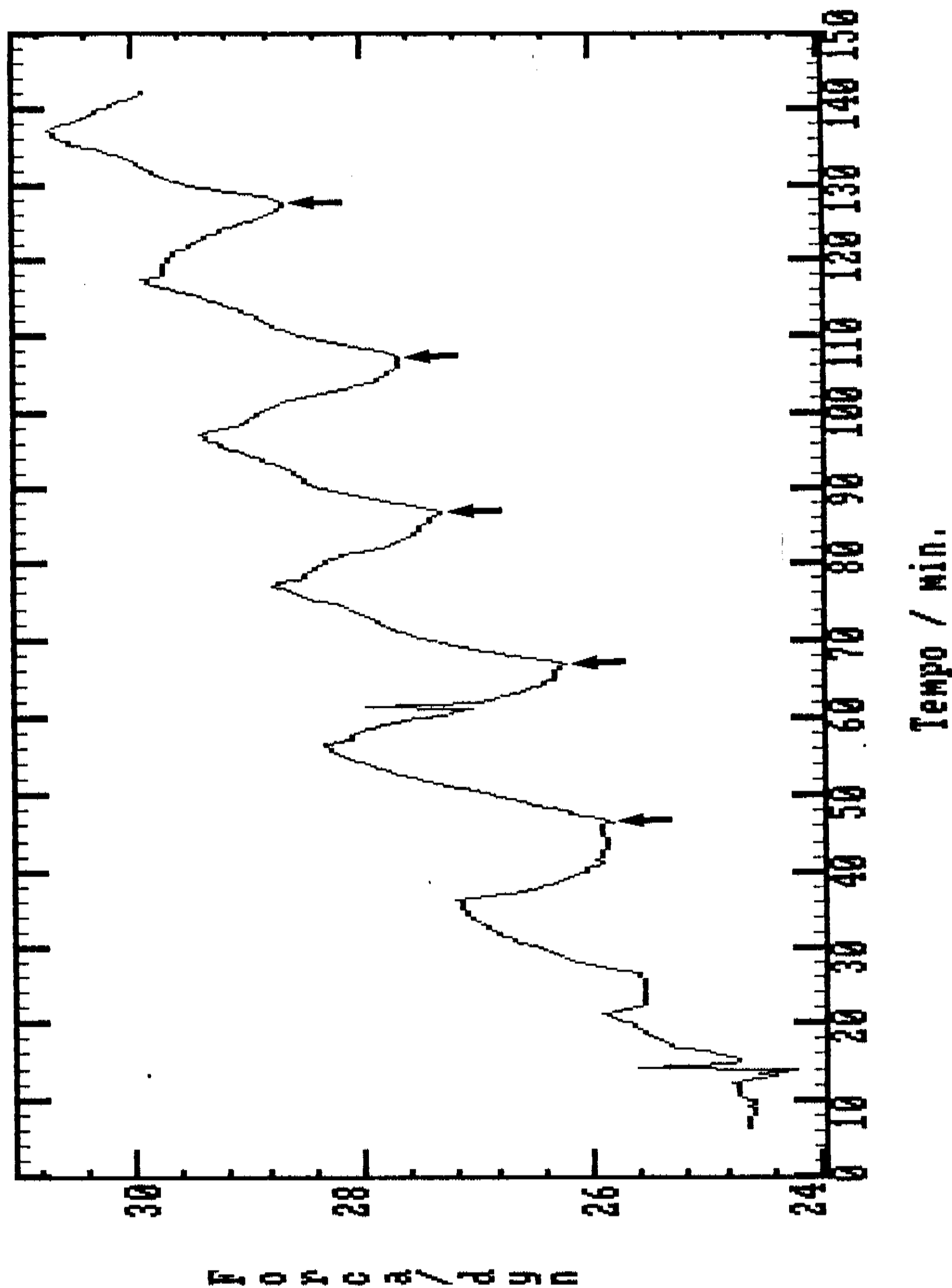


Fig. 4.3.(a) Gráfico de F vs tempo para fio de Al semi-mergulhado em sol. de ác. sulfúrico 15%.

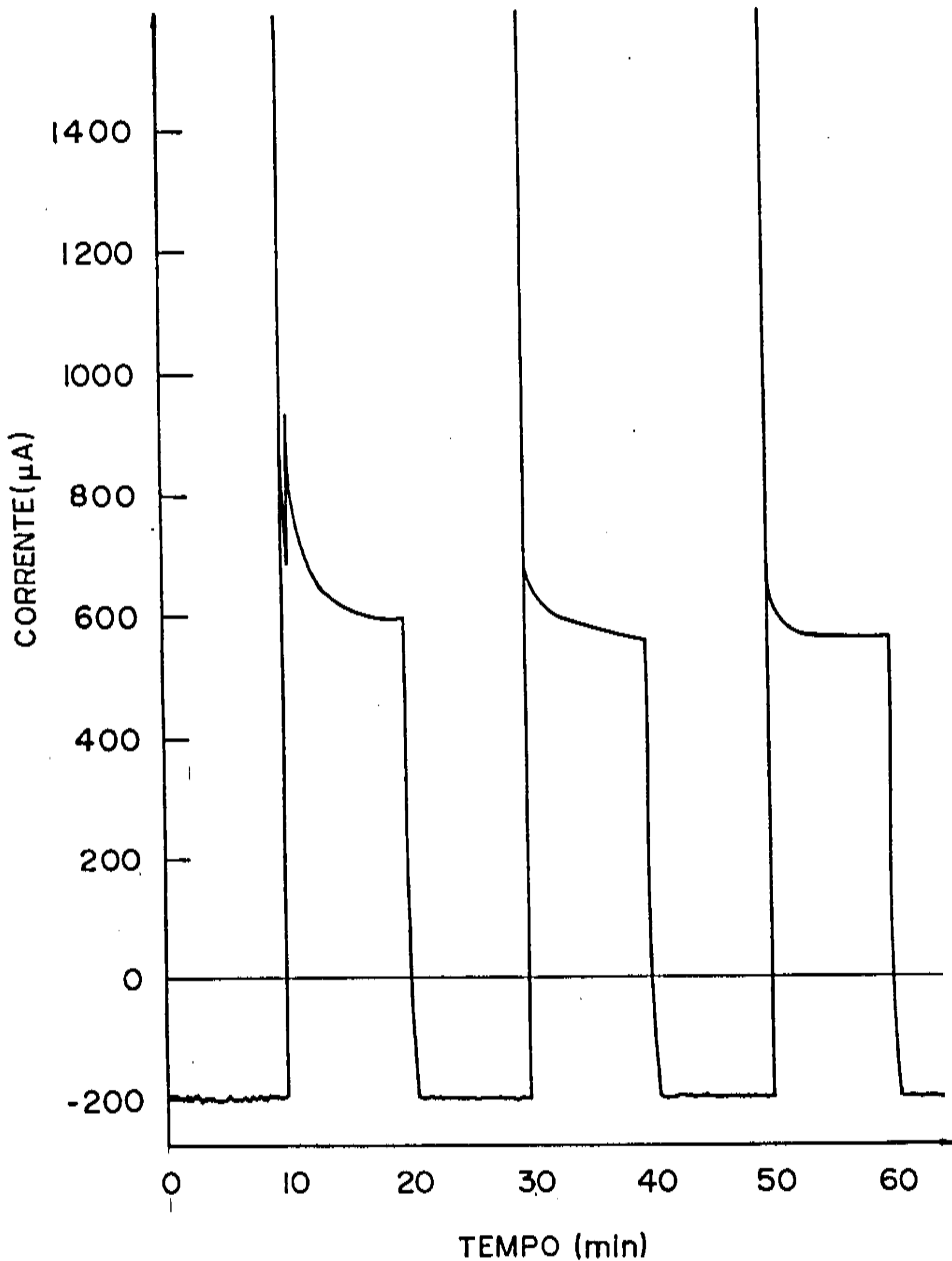


Fig. 4.3.(b) Gráfico da corrente vs tempo para Al semi-mergulhado em sol. de ácido sulfúrico 15%.

Voltando a utilizar a nomenclatura definida na parte Experimental, a variação de F na transição $MRO \rightarrow OX$ será representada a partir de agora por ΔF . A próxima etapa é mostrar que as outras forças que atuam no fio podem ser desprezadas em comparação com a força resultante da variação da molhabilidade.

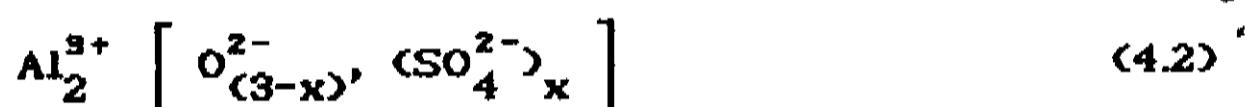
4.1.3.1. A Formação e o Arranque do Óxido

O primeiro efeito a ser comparado com ΔF é a variação de F em função do crescimento ou do arranque de óxido de alumínio em cada ciclo do experimento.

Uma das formas de se avaliar a eficiência na formação de filmes de óxido de Al é pela taxa de revestimento, T_{θ} , definida como [31]

$$T_{\theta} = \frac{\text{Peso do filme de óxido}}{\text{Peso do alumínio consumido}} \quad (4.1)$$

Se a eficiência da corrente (em converter alumínio em alumina) fosse de 100%, a taxa de revestimento seria de 1.89 (massa do Al_2O_3 /massa do Al_2 , 102/54). No caso de ocorrer a incorporação de ânions ácidos nos filmes de óxido formados o valor de T_{θ} aumenta. Para o ácido sulfúrico, uma das possibilidades de incorporação é apresentada abaixo



A taxa de revestimento pode ser expressa em função do coeficiente estequiométrico do íon de SO_4^{2-} , x , segundo a expressão abaixo

$$T_{\theta} = \frac{102 + 80 \cdot x}{54} \quad (4.3)$$

Cherki e Slejka [31] determinaram experimentalmente um valor de x situado em torno de 0,21. Este valor indicaria uma taxa de revestimento de $T_{\theta} = 2.2$. A quantidade de SO_3 incorporada por este processo é dada aproximadamente por

$$\% \text{SO}_3 = \frac{80 \cdot x}{102 + 80 \cdot x} \quad (4.4)$$

que indica uma incorporação de 14% de sulfato. Todos estes valores foram calculados supondo uma eficiência de 100% no processo.

Valores medidos da taxa de revestimento por Mason e Fowle [32] para ácido sulfúrico 15% a 21 °C e densidades de corrente numa faixa de 10 a 80 $\text{mA} \cdot \text{cm}^{-2}$, para 10 min de anodização, indicaram valores da taxa de revestimento entre 1,3 a 1,6. Spooner mediu a taxa de revestimento para soluções de ácido sulfúrico entre 5 e 50%, obtendo (para tempo de oxidação de 10 min, 21°C e 17 $\text{mA} \cdot \text{cm}^{-2}$) valores entre 1,4 a 1,55, respectivamente [33].

Os valores obtidos para as taxas de revestimento irão depender de condições experimentais específicas. No caso do fio semi-mergulhado, a densidade de corrente é $\sim 1 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$, e a temperatura de 25 °C. É razoável supor (no caso do ác. sulfúrico 15%) uma taxa de revestimento em torno de 1,3, para calcular qual a variação do peso do fio de Al em função do óxido crescido ou arrancado da superfície.

A massa deslocada de Al em função da corrente aplicada, I , e do tempo de duração da anodização, Δt , é expressa pela lei de Faraday

$$M_{\text{Al}} = \frac{I \cdot \Delta t \cdot M}{n \cdot F} \quad (4.5)$$

onde M_{Al} é a massa consumida de Al (em g), n é o coeficiente estequiométrico da reação de oxidação do alumínio ($n=3$) e F é a constante de Faraday ($F=96484 \text{ C}\cdot\text{equivalente}^{-1}$). Para um valor de $I=200 \mu\text{A}$ e $\Delta t = 600 \text{ s}$, a quantidade de Al consumida em um semi-ciclo anódico é de $2,2 \cdot 10^{-2} \text{ mg}$. O aumento de peso que irá ocorrer é dado por $(T_{\theta}-1) \cdot M_{\text{Al}}$, pois a variação de peso é igual ao peso do óxido formado menos o peso do alumínio que foi consumido. Para $T_{\theta}=1,3$, o aumento de peso durante a polarização anódica será de $6,5 \cdot 10^{-3} \text{ mg}$. No semi-ciclo catódico, a maior variação possível é, na pior das hipóteses, o arranque total do óxido formado, o que implicaria em uma diminuição de peso igual a $T_{\theta} \cdot M_{\text{Al}}$, que corresponde a $2,9 \cdot 10^{-2} \text{ mg}$.

A variação da massa medida pela balança nas transições MRO→OX (e mesmo na transição inversa, OX→MRO) para o ácido sulfúrico 15% (fig. 4.3.(a)) é da ordem de 1 mg. As maiores variações possíveis da massa medida pela balança devidas ao crescimento do filme de óxido e a seu arranque total são, respectivamente, iguais a $6,5 \cdot 10^{-3}$ e $2,9 \cdot 10^{-2}$ mg; com valores relativos (em porcentagem de ΔF) menores que 1 e 3%, respectivamente. A variação da força medida pela balança devida a variação da massa por crescimento ou arranque do óxido do fio é desprezível quando comparado com ΔF .

Na dedução apresentada para o cálculo da variação da molhabilidade a variação do raio do fio durante o experimento foi considerada desprezível; este argumento será justificado a seguir. A maior variação do raio do eletrodo poderia ocorrer durante a evolução de hidrogênio, com o arranque total do óxido de alumínio (caso isto ocorresse). Um filme formado em ácido sulfúrico a 15%, 21 °C e uma dens. de corrente de $5 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ apresenta uma espessura de filme de $4,1 \mu\text{m}$ em 30 min [33]. Como o tempo de formação do filme é de 10 min e a densidade de corrente é ainda mais baixa ($\sim 1 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$), podemos estimar a espessura do filme como sendo menor que $1 \mu\text{m}$. Como o raio do fio de Al é de 1 mm, a maior variação relativa possível do raio do fio é menor que 0,1%, podendo ser desprezada.

4.1.3.2. O Efeito da Concentração Sobre a γ_{lg}

A componente de F devida à variação da molhabilidade é expressa por $2\pi r \cdot \gamma_{lg} \cdot \Delta(\cos\theta)$, onde γ_{lg} foi aproximado por uma constante em relação ao potencial aplicado. Vamos analisar o comportamento de γ_{lg} em função da concentração da solução (supondo uma variação da concentração na região do menisco, devido ao consumo de ânions na solução). Na tabela 4.1 são apresentados os valores da tensão interfacial líquido/ar para soluções de H_2SO_4 em diferentes concentrações, à 25 °C [34].

C (%)	04,11	08,26	12,18	17,66	21,88	29,07	33,63
C (M)	0,04	0,89	1,35	2,00	2,58	3,60	4,24
γ_{lg} (dyn/cm)	72,21	72,25	72,80	73,36	73,91	74,80	75,29

Tab. 4.1. Tensão superficial líquido/ar em função da concentração para soluções aquosas de H_2SO_4 a 25 °C.

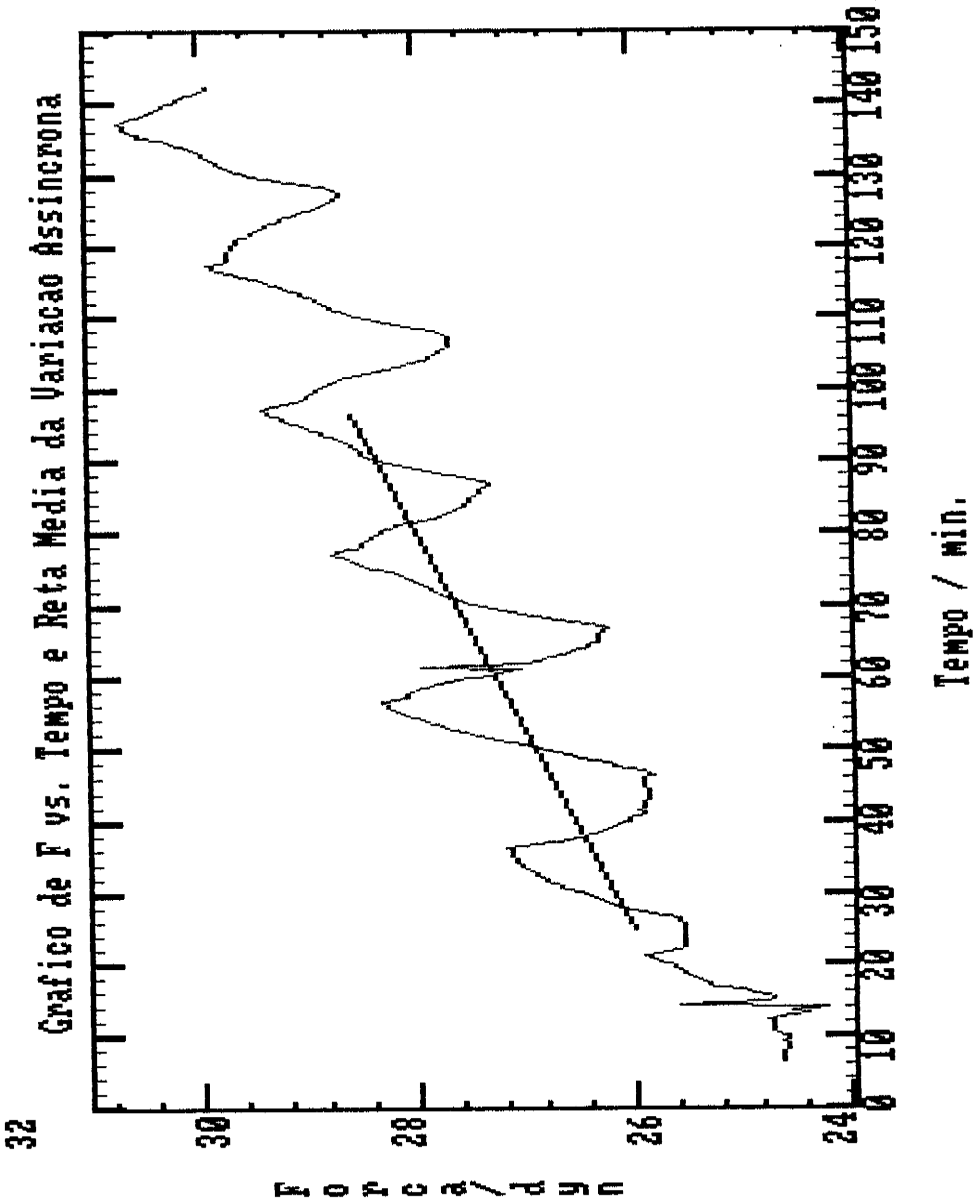
Uma diminuição da concentração de ácido sulfúrico à metade da concentração original (na faixa apresentada na tabela e utilizada no experimento), resulta em um desvio menor que 2% do valor da tensão superficial líquido/vapor. Como a queda de concentração na região próxima à interface líquido/gás (se houver) deve ser muito menor, o valor de γ_{lg} pode ser aproximado por uma constante.

4.1.4. Medidas da Variação da Molhabilidade

As curvas da força medida pela balança vs tempo apresentam algumas características : a) a força aumenta no estado anódico; b) diminui no estado catódico e c) a força apresenta uma tendência de aumento constante com o decorrer do tempo (observado nos casos de polarizações catódicas, anódicas e alternadas). A molhabilidade depende do potencial aplicado ao eletrodo [27] e como o potencial aplicado variava no tempo, podemos analisar apenas a variação da molhabilidade síncrona com o potencial aplicado. A variação da molhabilidade síncrona com o potencial é obtida a partir da subtração da curva de F vs tempo medida o sinal médio de variação da força medida pela balança.

A medida da variação da molhabilidade síncrona com o potencial aplicado é representada a partir de agora por $\Delta\gamma$. Observando a curva de F vs tempo para H_2SO_4 15% (fig.4.3.(a)), nota-se um valor de base da força que sobe de modo constante durante o experimento. Esta subida média foi aproximada por uma reta utilizando um programa de mínimos quadrados, sendo apresentada na figura 4.4. A curva de variação da molhabilidade é obtida a partir da subtração do valor médio da força (a reta da fig. 4.4) do valor medido para F ponto a ponto.

As curvas obtidas a partir desta subtração são curvas da força relacionada à variação da molhabilidade síncrona com o potencial, ou simplesmente, curvas de variação da molhabilidade. A curva de variação de molhabilidade para a sol. de H_2SO_4 15% é apresentada na fig. 4.5.



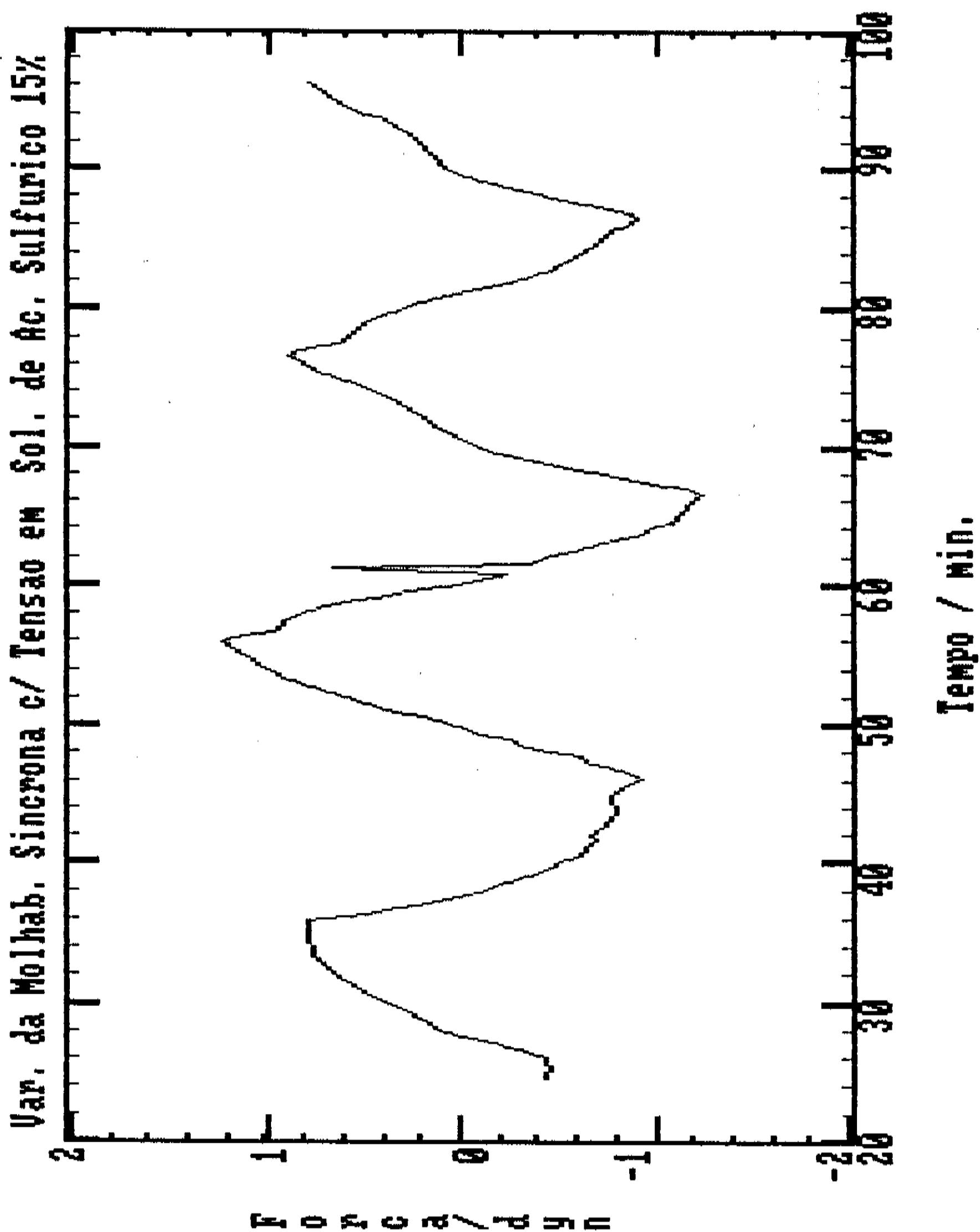


Fig. 4.5. Curva de variação da molhabilidade durante a anodização do Al em H_2SO_4 15%.

Transições repetitivas de ΔF ocorrem entre 25 e 95 min após o início do experimento. Alguns dos pulsos não coincidem exatamente com o período de 20 min porque as curvas foram obtidas através de controle manual do potencióstato, sendo a aquisição dos dados da pesagem realizada pelo microcomputador.

As transições ΔF são medidas para calcular a variação média da força relacionada à variação da molhabilidade na transição MRO+OX, expressa por $\Delta \bar{F}$. As transições muito discrepantes serão desconsiderados, sendo o valor médio da variação da molhabilidade, \bar{x} , e o desvio padrão, σ , calculados segundo as expressões abaixo [35]. O valor considerado mais provável é apresentado nas tabelas e gráficos com um intervalo de acerto de aprox. 95% (para uma amostra com distribuição normal), ou seja, 2σ .

$$\bar{x} = \frac{\Sigma(x)}{N} \quad (4.6)$$

$$sq = \Sigma(x^2) - \frac{\bar{x}^2}{N} \quad (4.7)$$

$$\sigma = \sqrt{\frac{sq}{(N-1)}} \quad (4.8)$$

$$x = \bar{x} \pm 2 \cdot \sigma \quad (4.9)$$

4.1.5. Variação da Molhabilidade Durante a Anodização do Alumínio em Soluções Ácidas

Franklin sugeriu que a diferença entre a formação de óxido de alumínio poroso ou do tipo barreira estaria associada à solubilidade do óxido de alumínio no eletrólito. As células formadas durante a anodização do Al a tensão constante para distintos ácidos, diminuem de tamanho na ordem dos ácidos apresentada a seguir: 3% de ácido crômico, 4% de ácido fosfórico, 2% de ácido oxálico e 15 % de ácido sulfúrico [12].

Procurando obter uma correlação entre as dimensões das células e da variação da molhabilidade, medimos a variação da molhabilidade durante a anodização do alumínio (na transição de metal parcialmente recoberto por óxido para o estado de formação do óxido) para ácidos sulfúrico, oxálico, fosfórico e crômico. Estas soluções foram escolhidas devido à sua importância comercial e por apresentarem a formação de óxido poroso com padrões de oxidação regulares hexagonais [1],[2].

Serão apresentados os resultados da variação temporal de F e da corrente para amostras de Al (tipo I) oxidadas em soluções de ácido crômico 3%, fosfórico 4% e oxálico 2%, medidas segundo o procedimento padrão descrito na parte experimental. Para o ácido sulfúrico 15% os resultados já foram apresentados. Os gráficos de F vs tempo e corrente vs tempo são apresentados nas figuras 4.6 a 4.8.

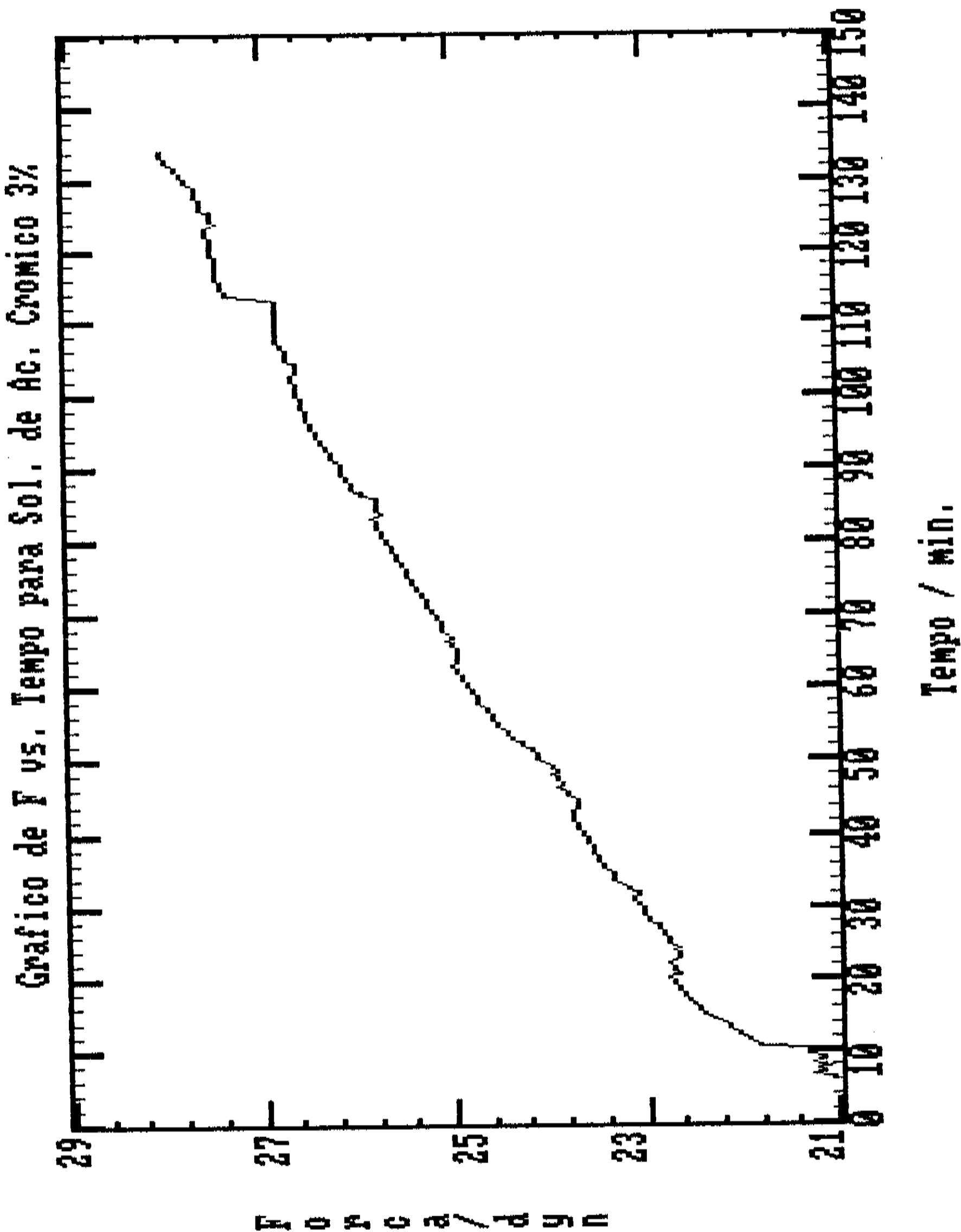


Fig. 4.6.(a) Gráfico de F vs. tempo para Al (tipo I) em sol. de ácido crômico 3%.

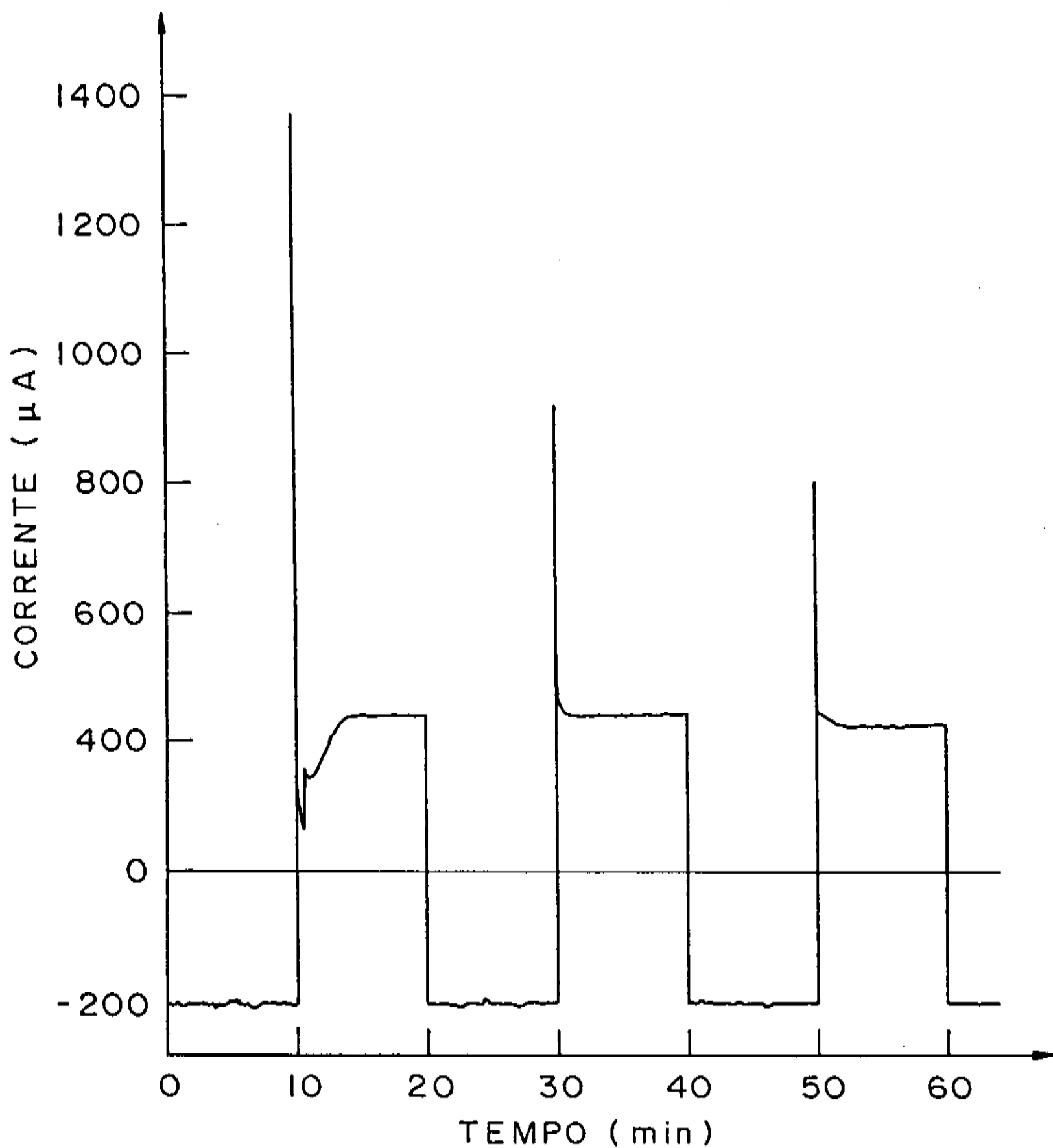


Fig. 4.6.(b) Gráfico da corrente vs tempo para Al semi-mergulhado em sol. de ác. crômico 3%.

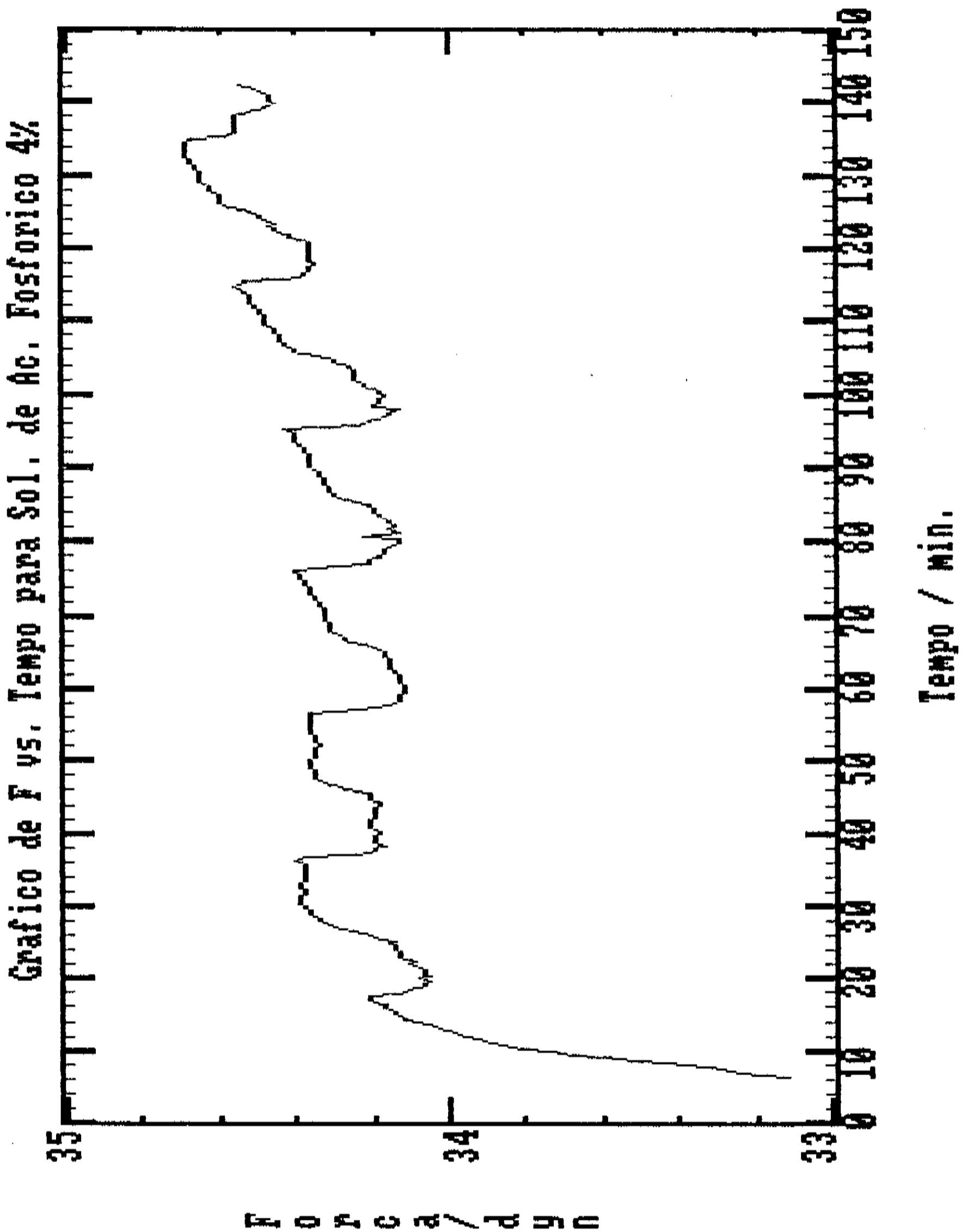


Fig. 4.7.(a) Gráfico de F vs. tempo para fio de Al semi-mergulhado em sol. de ác. fosfórico 4%.

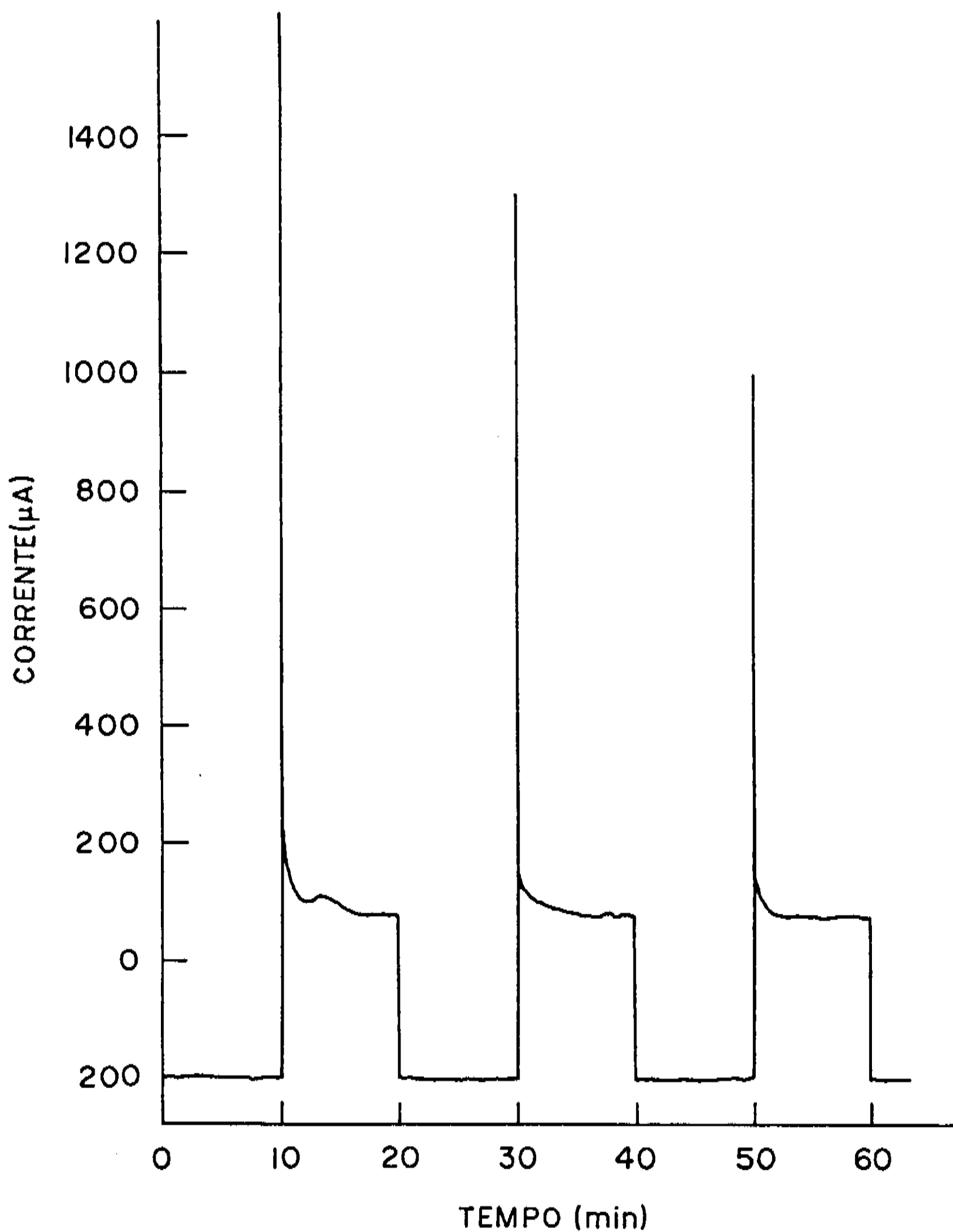


Fig. 4.7.(b) Gráfico da corrente vs tempo para Al semi-mergulhado em sol. de ác. fosfórico 4%.

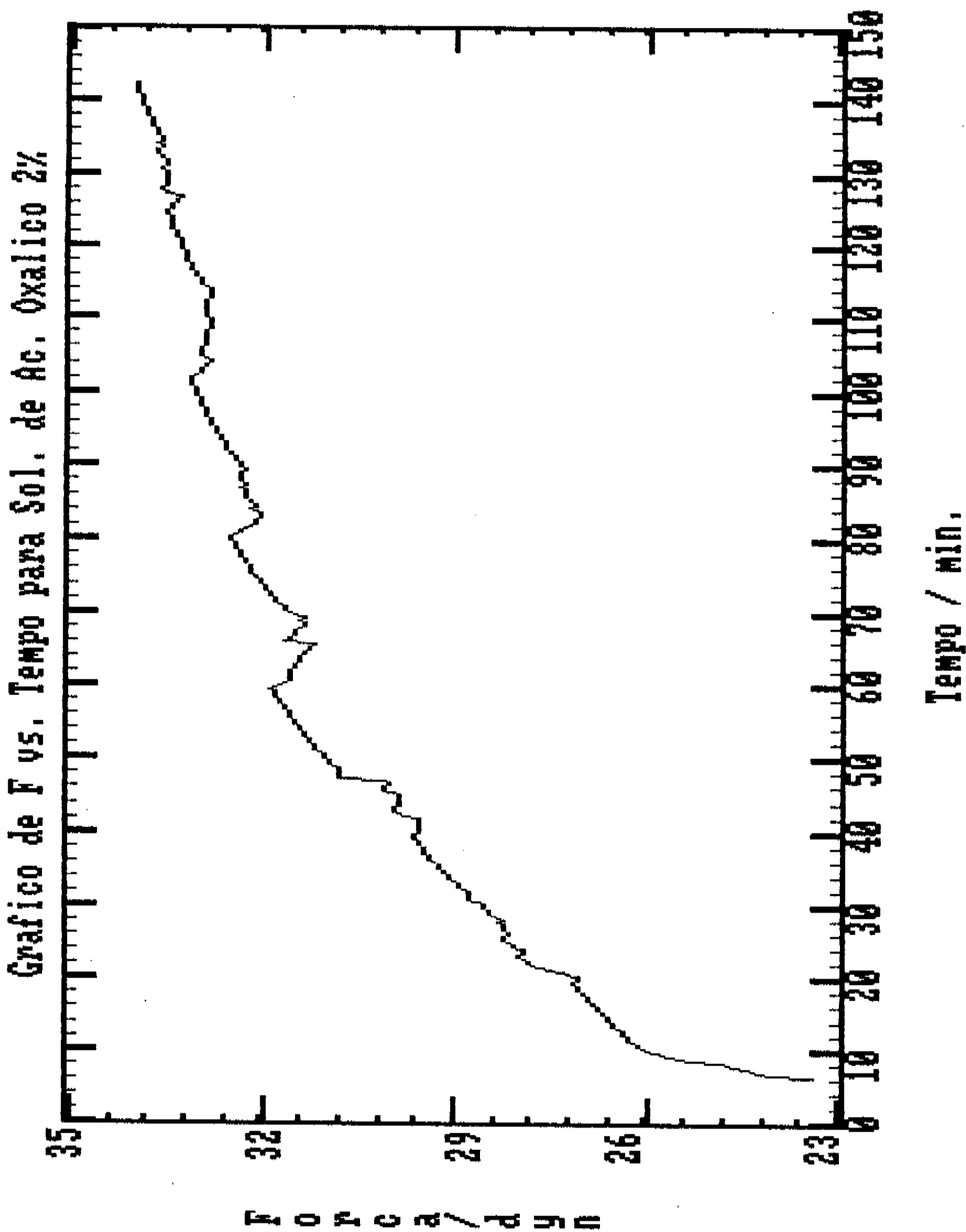


Fig. 4.8.(a) Gráfico de F vs. tempo para fio de Al semi-mergulhado em sol. de ác. oxálico 2%.

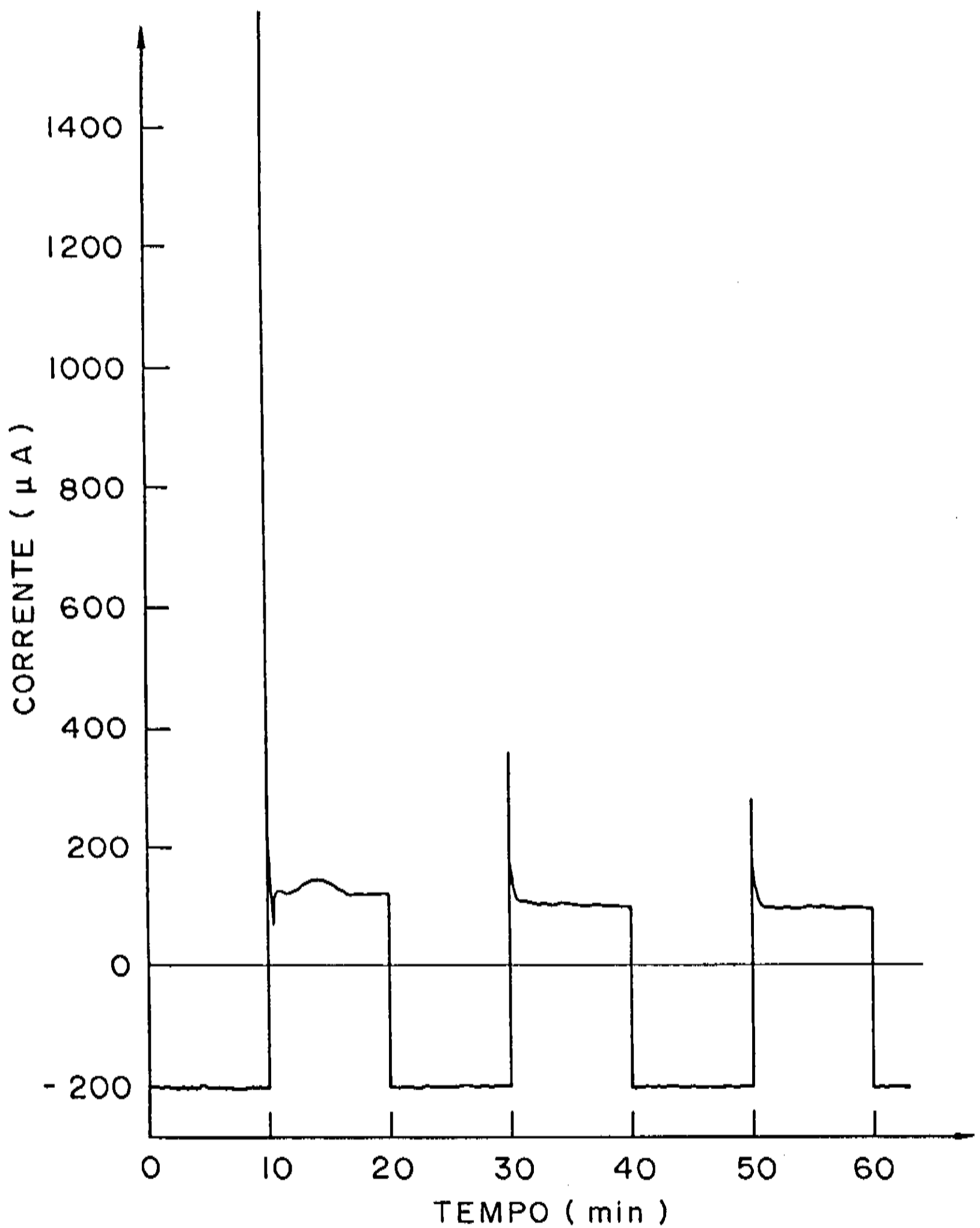


Fig. 4.8.(b) Gráfico da corrente vs tempo para Al semi-mergulhado em sol. de ácido oxálico 2%.

As curvas de variação da molhabilidade obtidas para os ácidos crômico, fosfórico e oxálico, são apresentadas nas figuras 4.9 a 4.11. Os resultados para os valores mais prováveis de $\Delta\bar{F}$ na transição MRO \rightarrow OX para os diferentes ácidos são apresentados na tabela 4.2 e em um diagrama de barras (com indicação do valor médio e desvio padrão) na figura 4.12, na mesma ordem sequencial de diminuição das dimensões das células sugerida por Franklin.

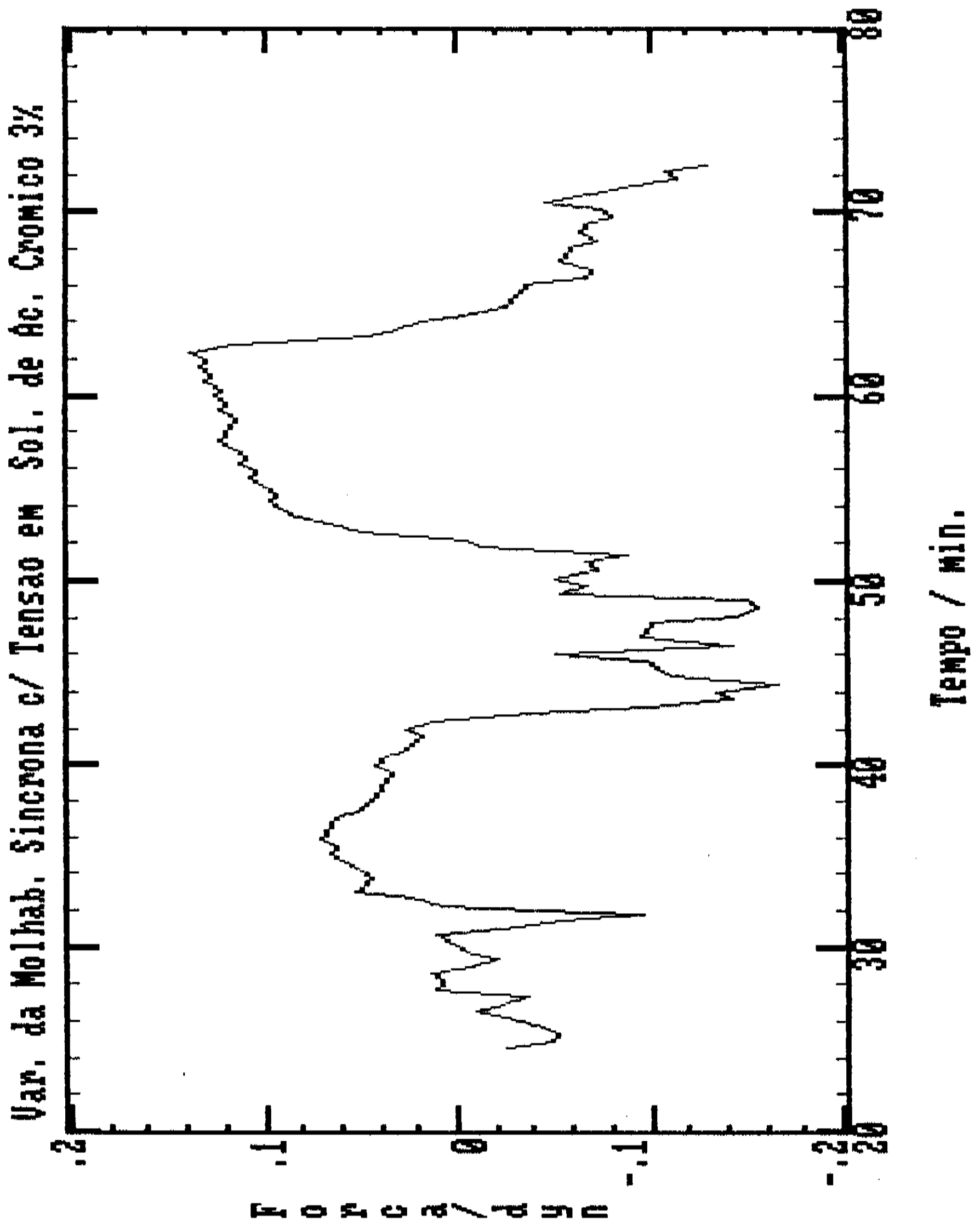


Fig. 4.9. Variação da molhabilidade para solução de ácido crômico 3%.

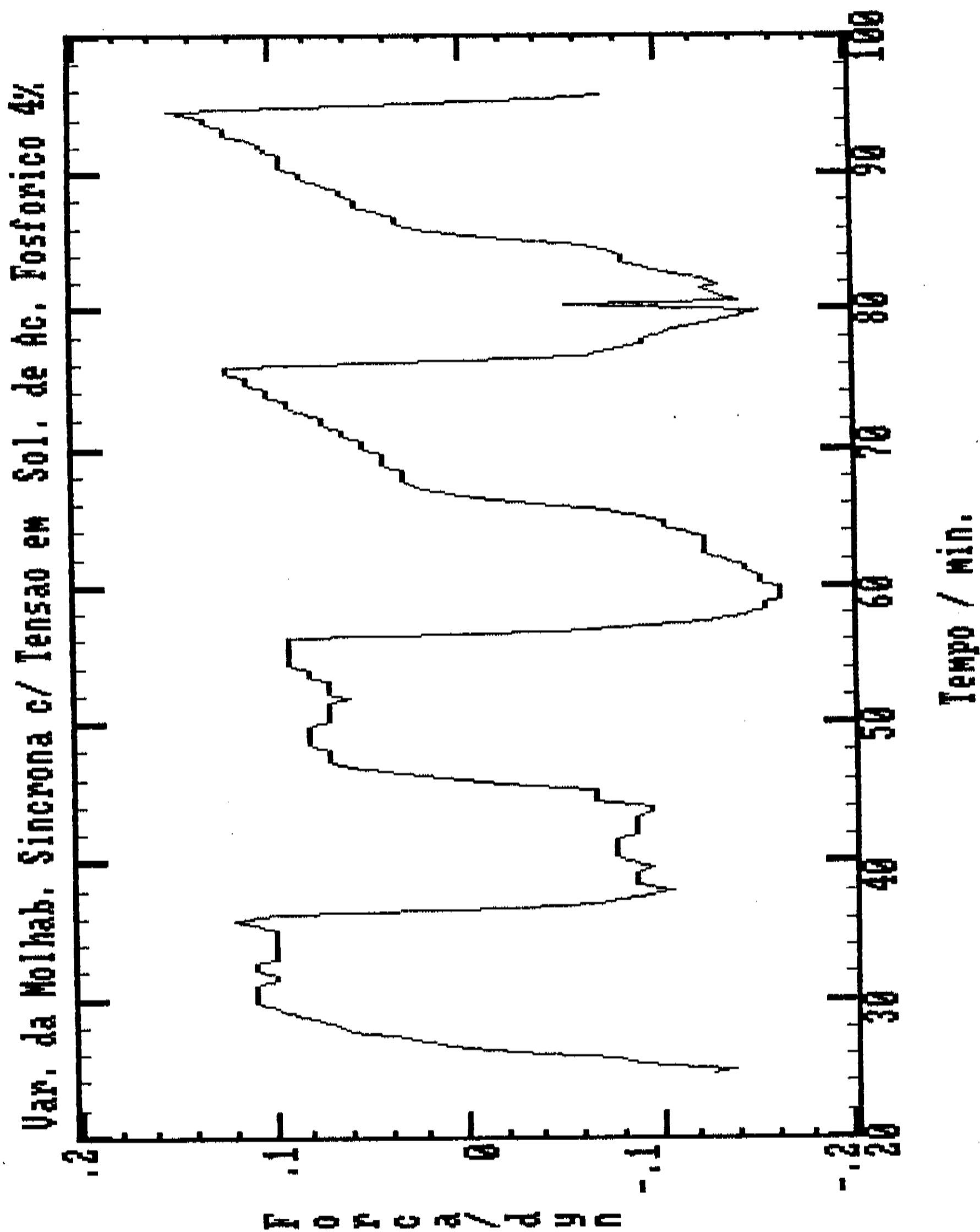


Fig. 4.10. Variação da molhabilidade para solução de ácido fosfórico 4%.

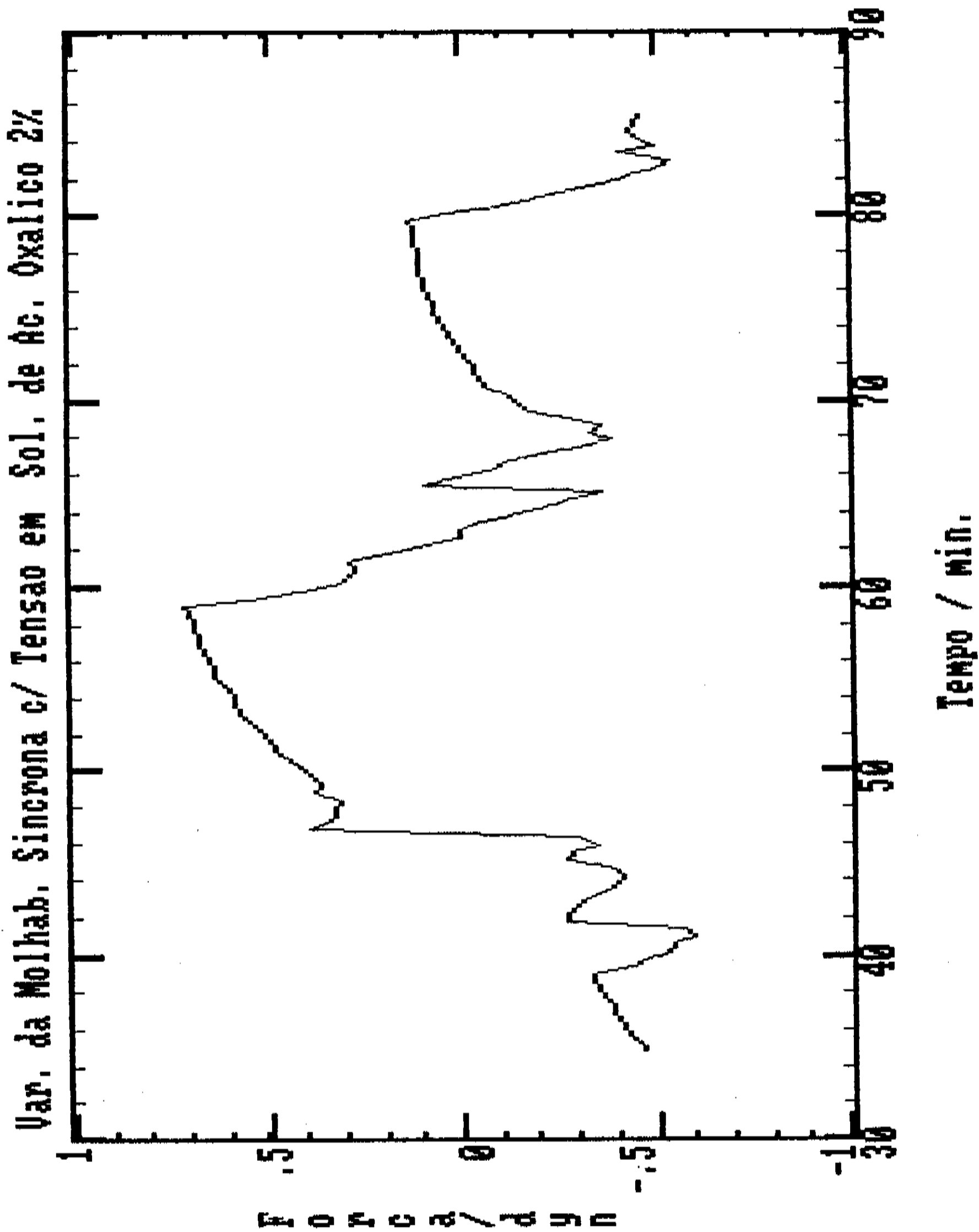


Fig. 4.11. Variação da molhabilidade para solução de ácido oxálico 3%.

Sol. de Ácido	ΔF (dyn)
Crômico 3%	0,23 \pm 0,20
Fosfórico 4%	0,26 \pm 0,12
Oxálico 2%	1,20 \pm 0,74
Sulfúrico 15%	2,28 \pm 1,24

Tab. 4.2. Resultados obtidos para a variação mais provável da molhabilidade para distintos ácidos.

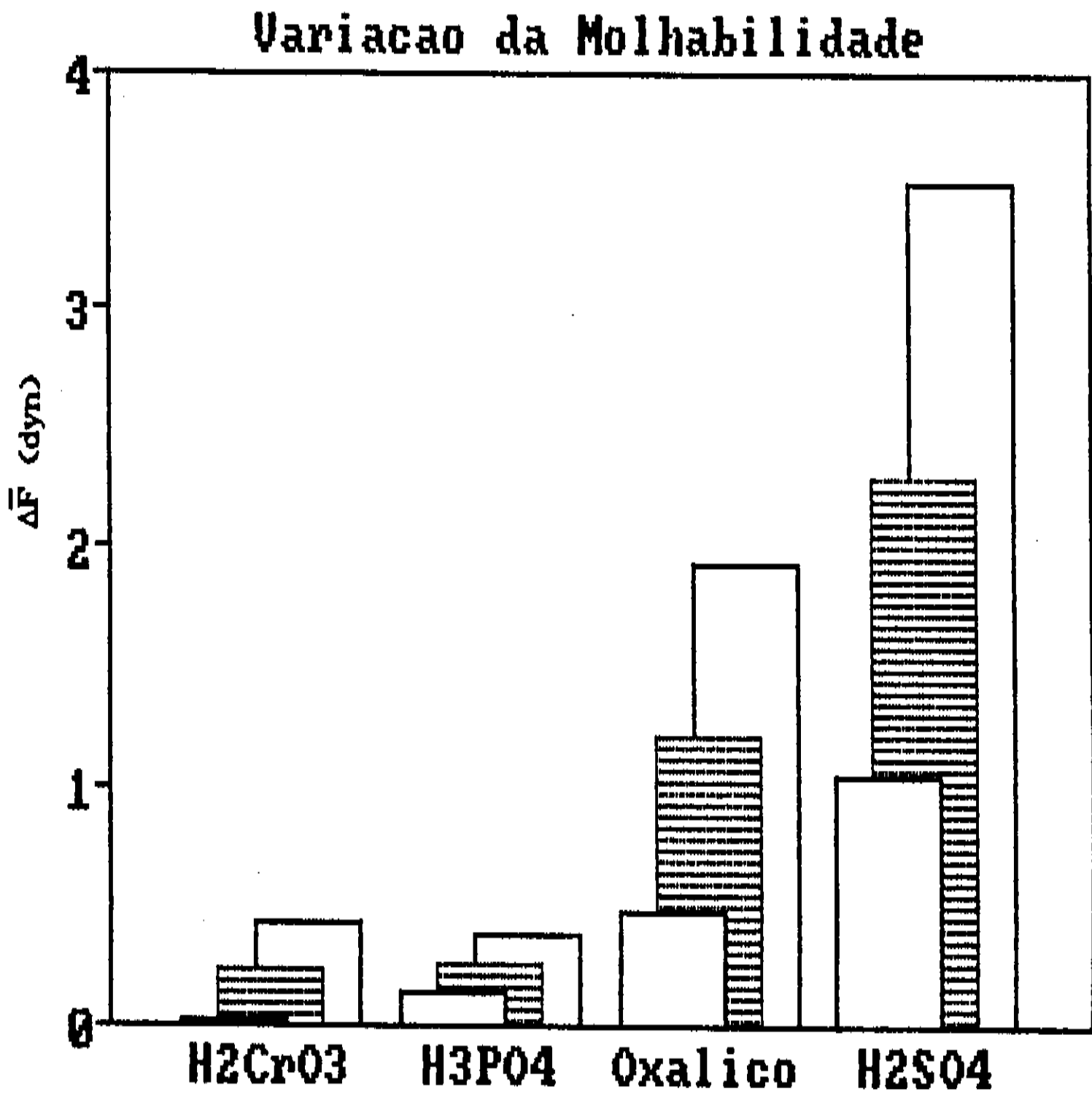


Fig. 12. Representação em diagrama de barras das variações de $\Delta\bar{F}$ mais prováveis para os distintos ácidos.

4.1.6. Variação da Molhabilidade Durante a Anodização do Alumínio em Solução de Ácido Sulfúrico

Como foi visto na seção anterior, o maior sinal medido de $\Delta\bar{F}$ é para o ácido sulfúrico. Foram realizados ensaios complementares para várias concentrações e fios de alumínio distintos, tipos I e II, visando estudar o efeito da concentração de ácido sulfúrico na variação da molhabilidade. As curvas de variação da molhabilidade são apresentados nas fig. 4.13 a 4.21. A curva para o ácido sulfúrico 15% foi repetida, para facilitar a comparação dos resultados.

Os resultados mais prováveis para $\Delta\bar{F}$ na anodização em ácido sulfúrico em distintas concentrações são apresentados na tabela 4.3 e nos gráficos das figuras 4.22 e 4.23

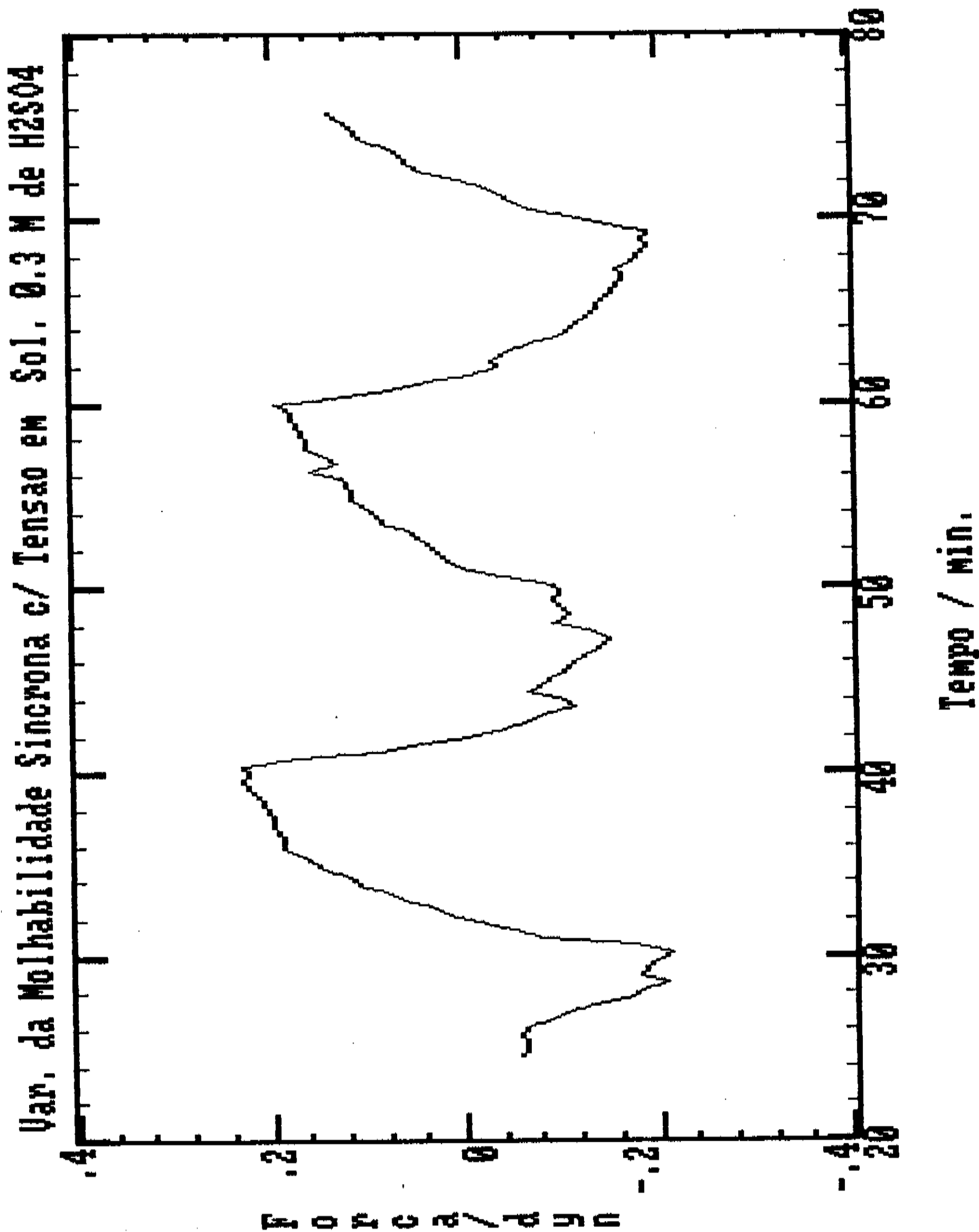


Fig. 4.13. Curva de variação da molhabilidade para fios de Al (tipo I) em solução 0,3 M de ácido sulfúrico.

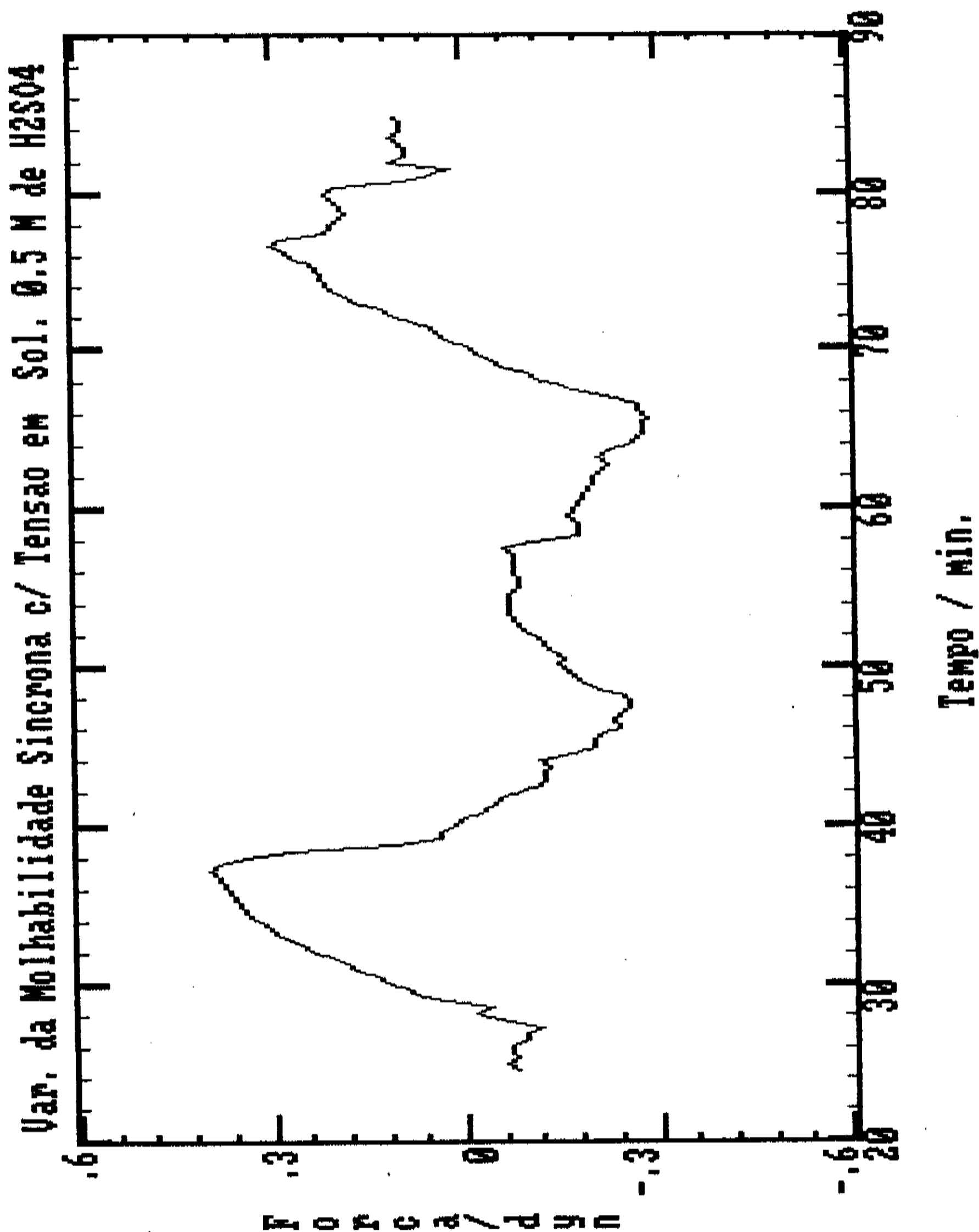


Fig. 4.14. Curva de variação da molhabilidade para fios de Al (tipo I) em solução 0,5 M de ácido sulfúrico.

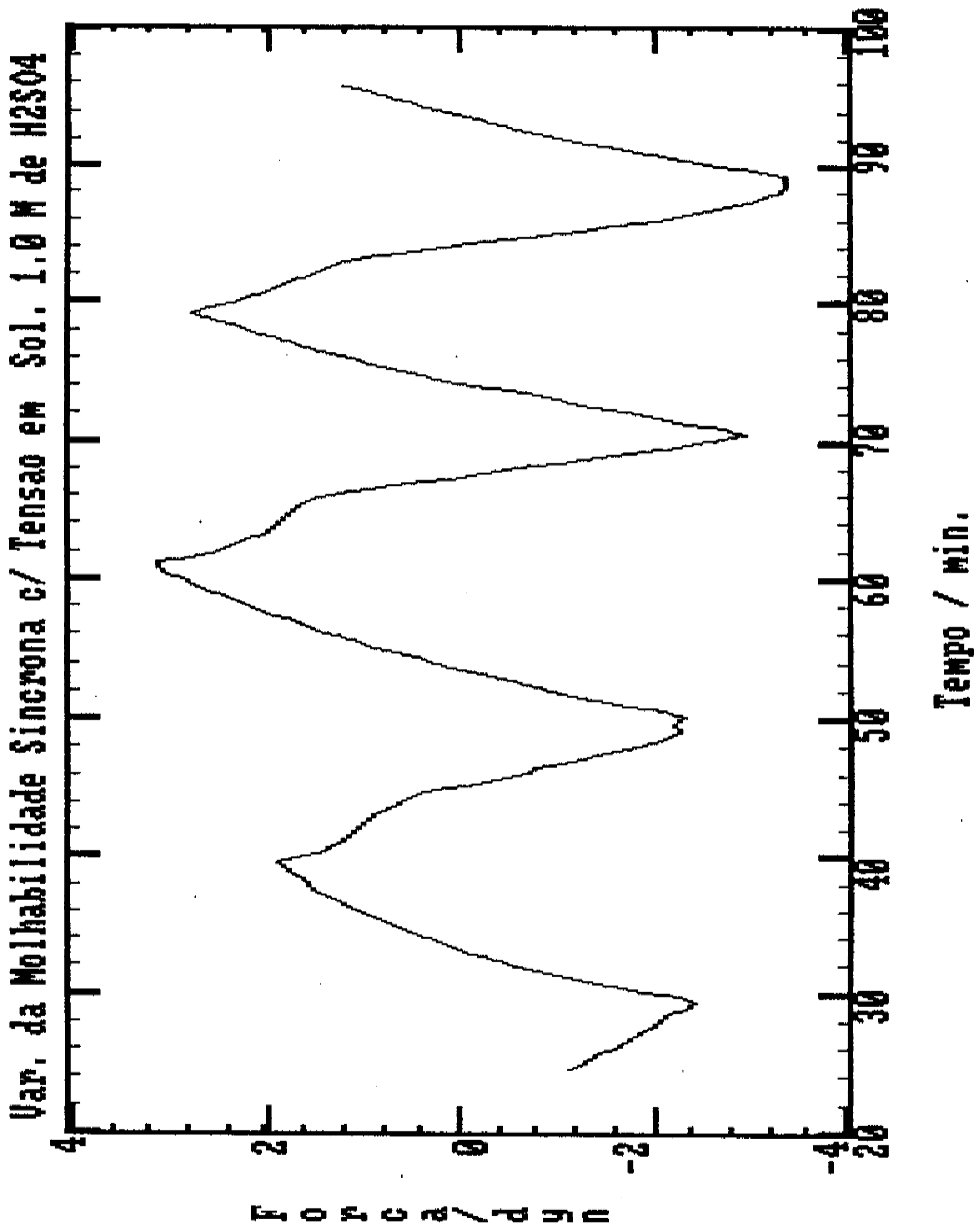


Fig. 4.15. Curva de variação da molhabilidade para fios de Al (tipo I) em solução 1,0 M de ácido sulfúrico.

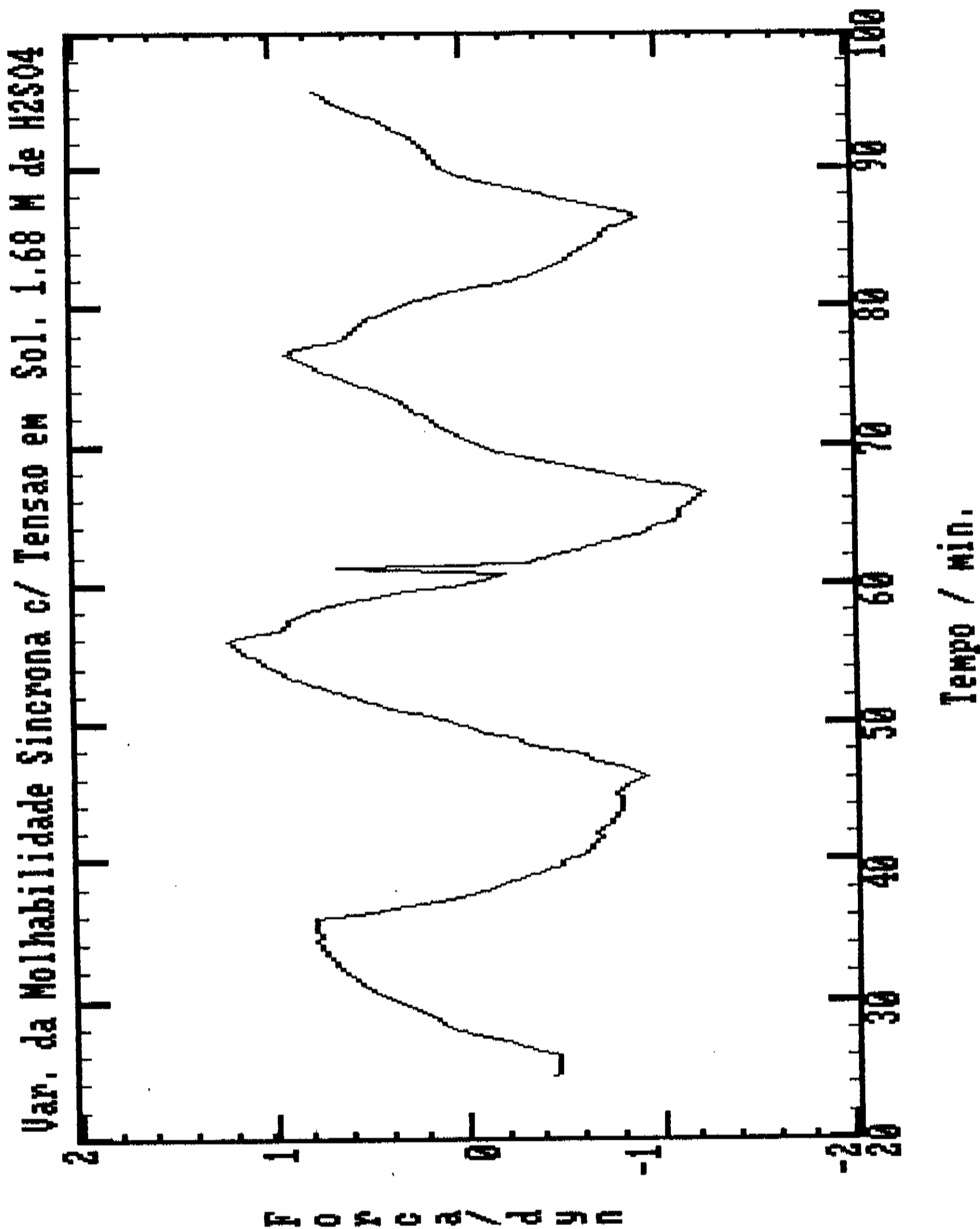


Fig. 4.16. Curva de variação da molhabilidade para fios de Al (tipo I) em solução 1,68 M de ácido sulfúrico.

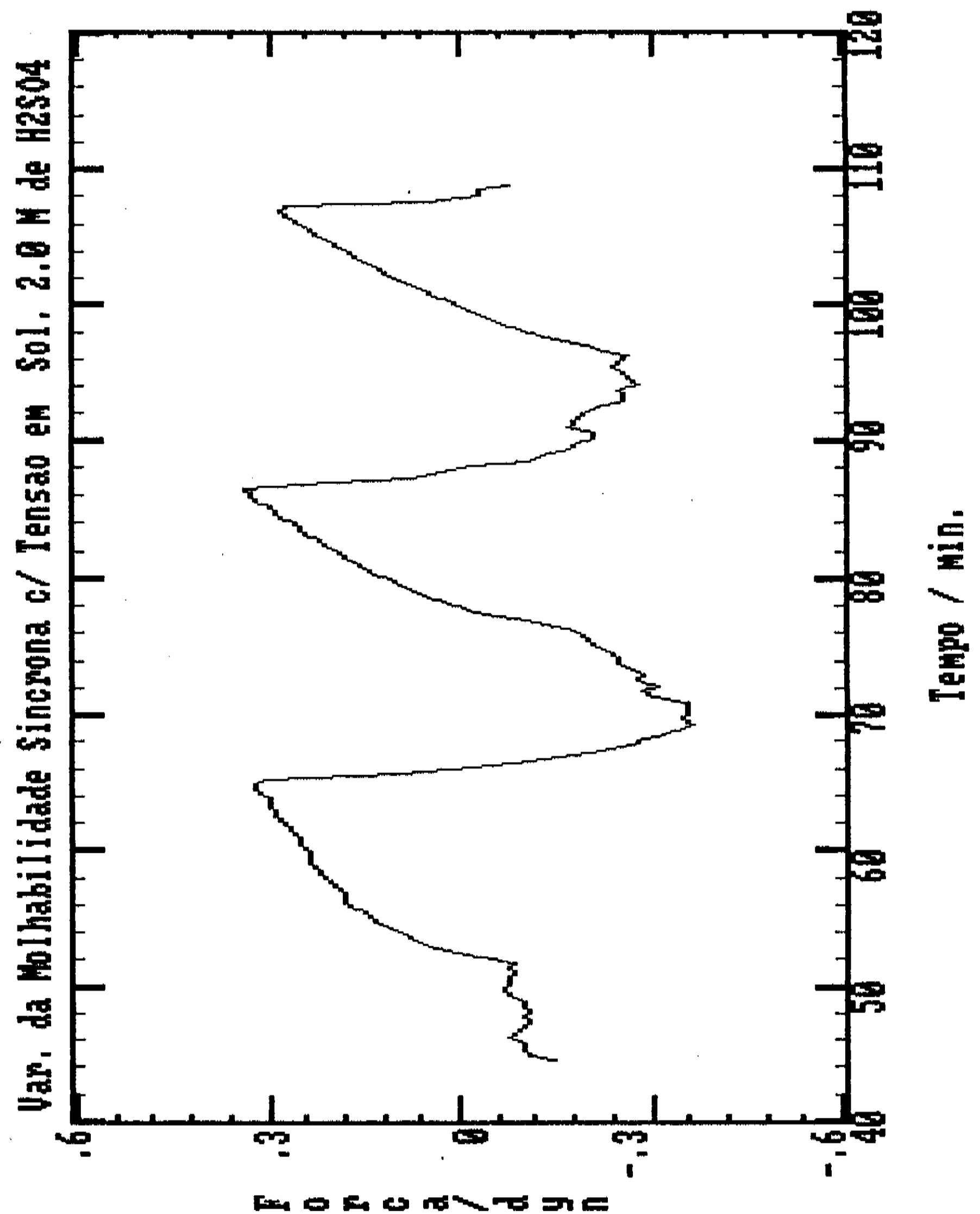


Fig. 4.17. Curva de variação da molhabilidade para fios de Al (tipo I) em solução 2,0 M de ácido sulfúrico.

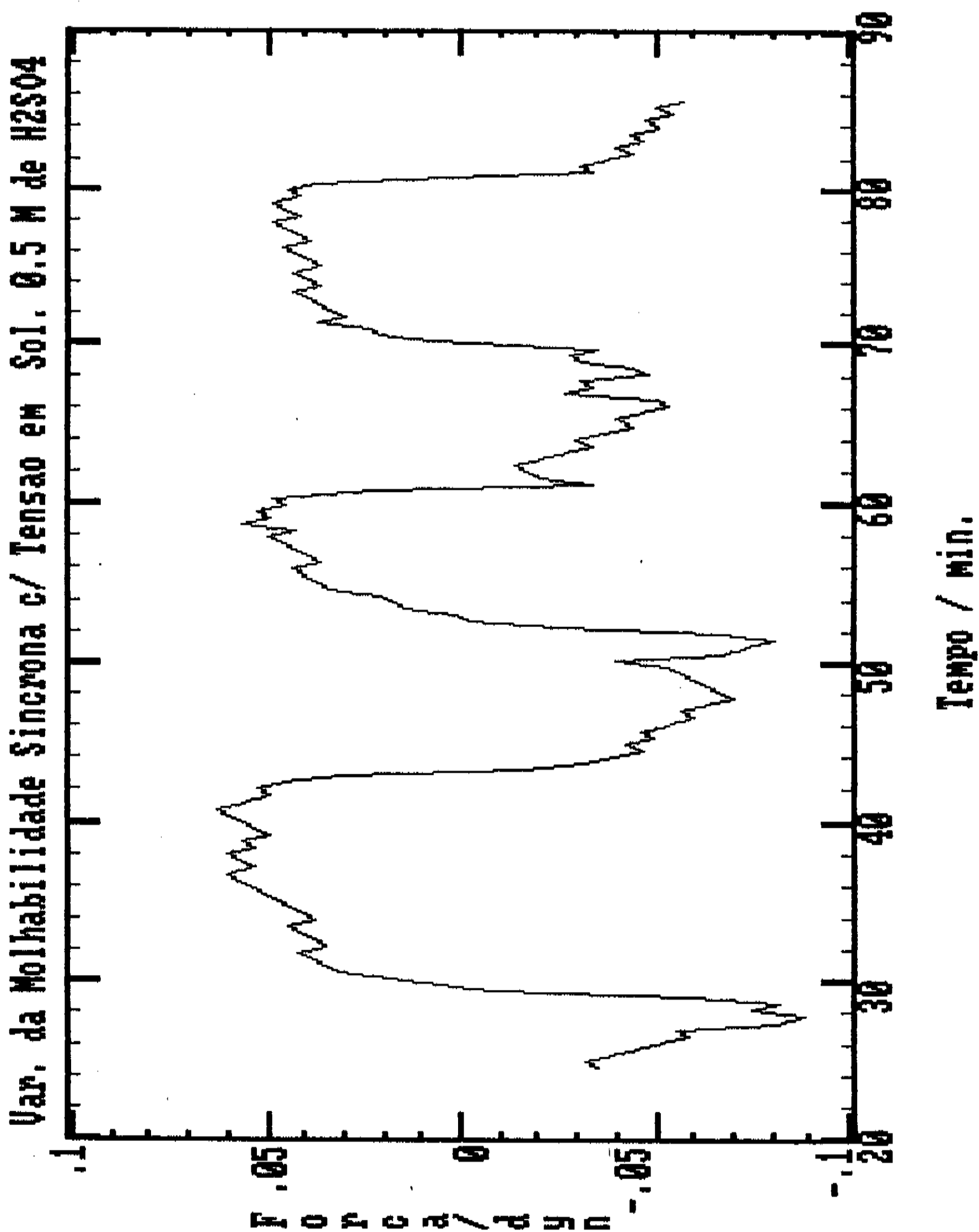


Fig. 4.18. Curva de variação da molhabilidade para fios de Al (tipo II) em solução 0,5 M de ácido sulfúrico.

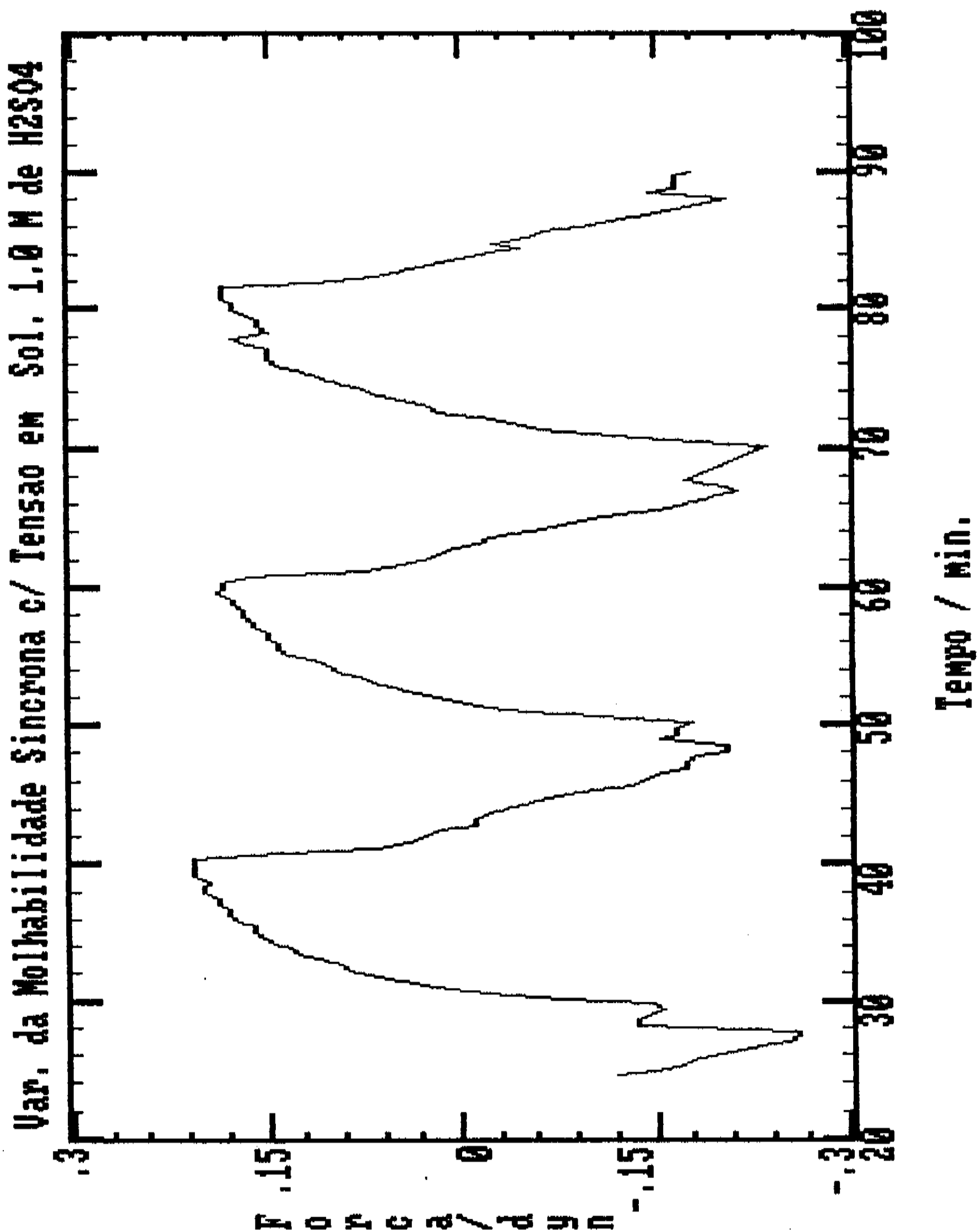


Fig. 4.19. Curva de variação da molhabilidade para fios de Al (tipo II) em solução 1,0 M de ácido sulfúrico.

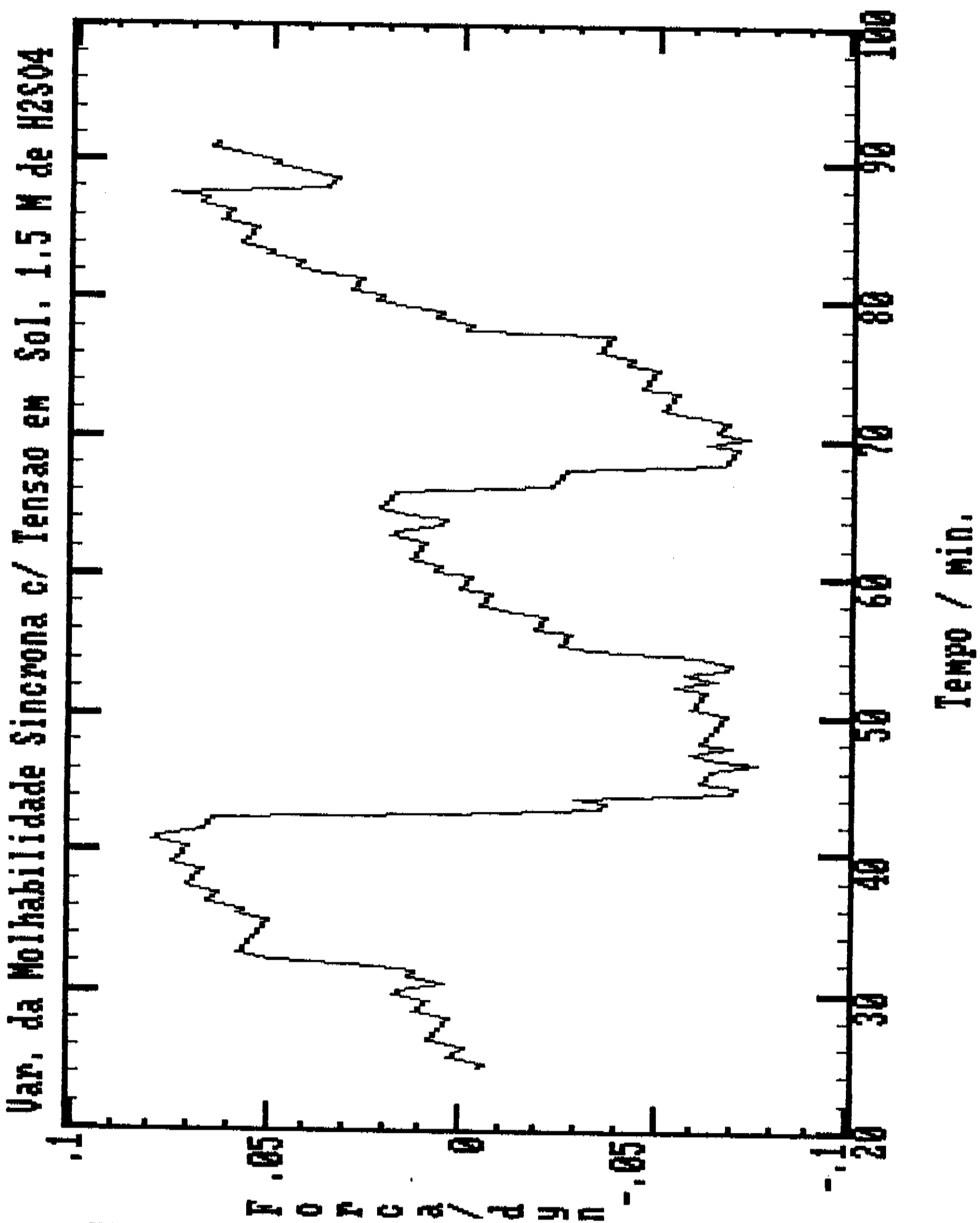


Fig. 4.20. Curva de variação da molhabilidade para fios de Al (tipo II) em solução 1,5 M de ácido sulfúrico.

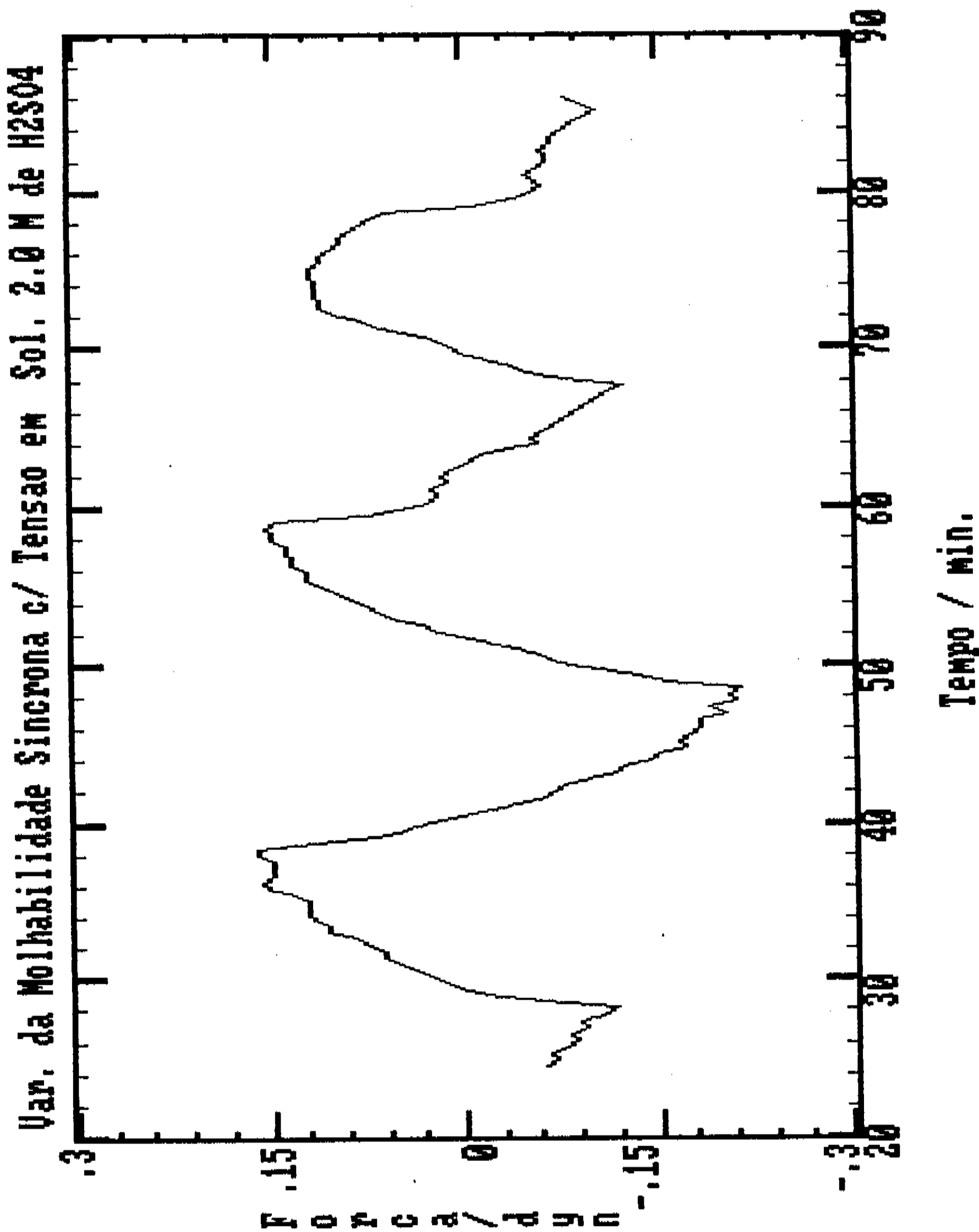


Fig. 4.21. Curva de variação da molhabilidade para fios de Al (tipo II) em solução 2,0 M de ácido sulfúrico.

Tipo A1	Conc. (M)	$\Delta\bar{F}$ (dyn)
I	0,30	0,48 \pm 0,18
	0,50	0,66 \pm 0,13
	1,00	6,25 \pm 1,69
	1,68	2,27 \pm 1,23
	2,00	0,50 \pm 0,16
II	0,50	0,16 \pm 0,05
	1,00	0,53 \pm 0,11
	1,50	0,12 \pm 0,09
	2,00	0,36 \pm 0,16

Tab. 4.3. Resultados obtidos para a estimativa da variação da molhabilidade síncrona com a tensão.

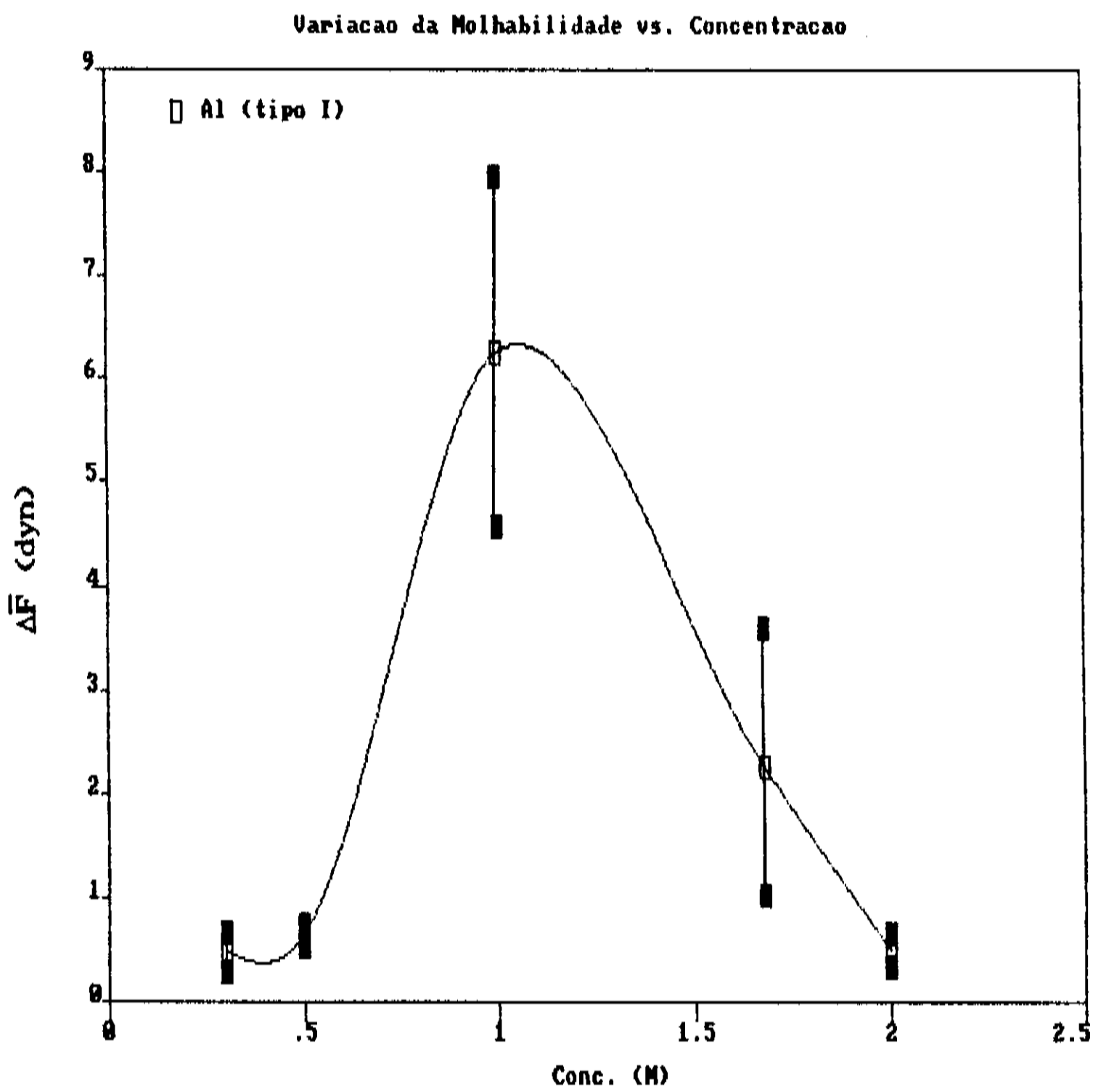


Fig. 4.22. Curva de $\Delta\bar{F}$ na transição MRO \rightarrow OX em função da concentração de H_2SO_4 para o fio de Al (tipo I).

Variacao da Molhabilidade vs. Concentracao

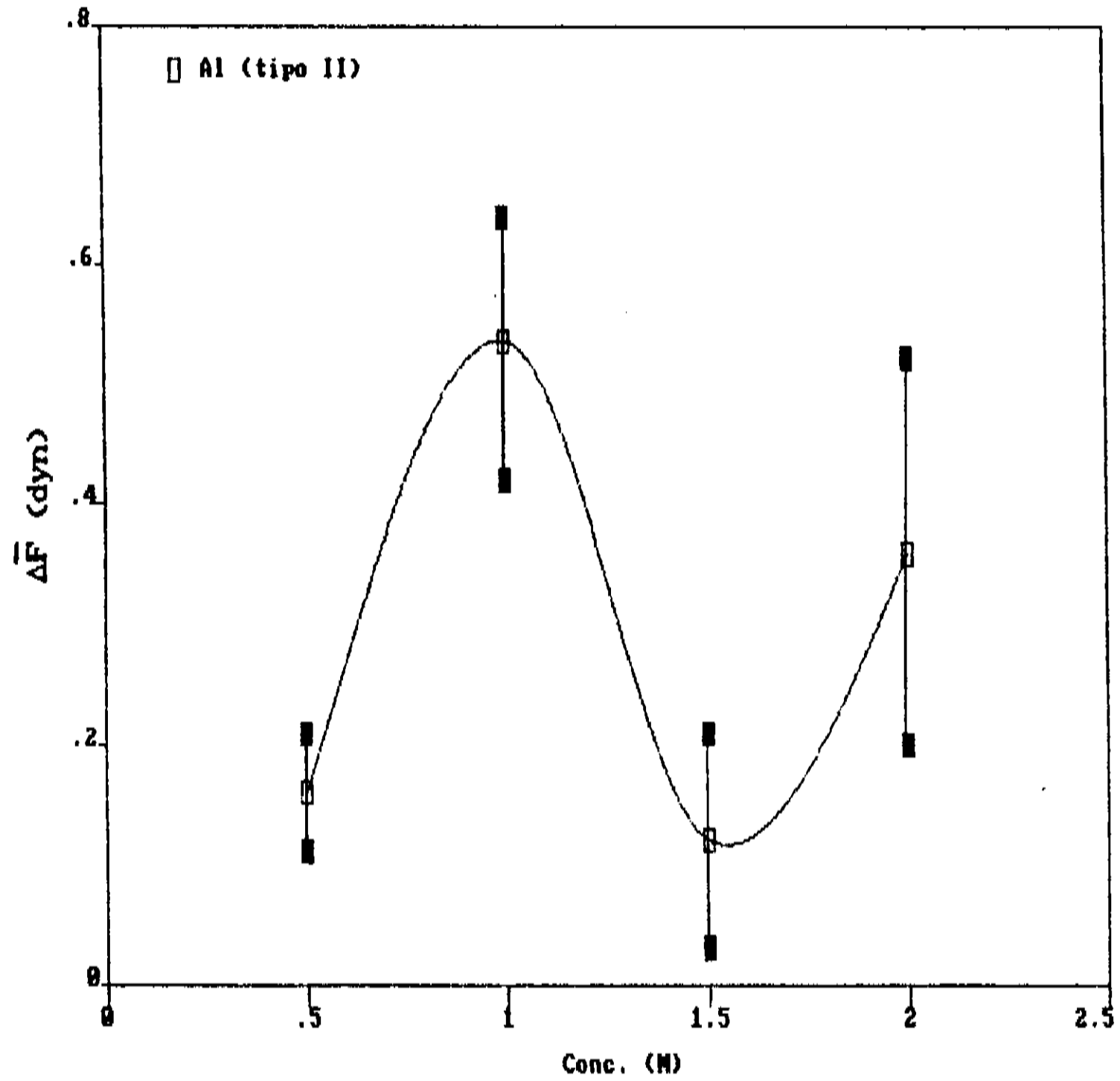


Fig. 4.23. Curva de $\Delta\bar{F}$ na transiçao $MRO \rightarrow OX$ em função da concentração de H_2SO_4 para o fio de Al (tipo II).

4.2. Padrões na Anodização do Alumínio

4.2.1. Efeito de Ataque Prolongado

A formação de padrões na anodização depende do ataque ao qual a superfície foi submetida no processo de anodização. O efeito de um ataque intenso e prolongado ao eletrodo é o de alterar o formato inicial da amostra, passando de uma estrutura cilíndrica à uma cônica.

O resultado do ataque prolongado sofrido pela amostra II-27 (fio de Al da Merck) submetida a uma tensão de 25 V, em solução 1 M de H_2SO_4 é apresentado nas figuras 4.24 (gráfico da corrente vs tempo e diagrama esquemático do eletrodo), 4.25 e 4.26 (fotos de microscopia eletrônica).

O campo elétrico para a configuração de eletrodos usados é mais intenso nas irregularidades da amostra, provocando um aumento da densidade de corrente localizada. Esta densidade de corrente mais elevada resulta em uma maior taxa de ataque ao eletrodo, alterando as dimensões dos padrões formados, pois os mesmos dependem da densidade de corrente.

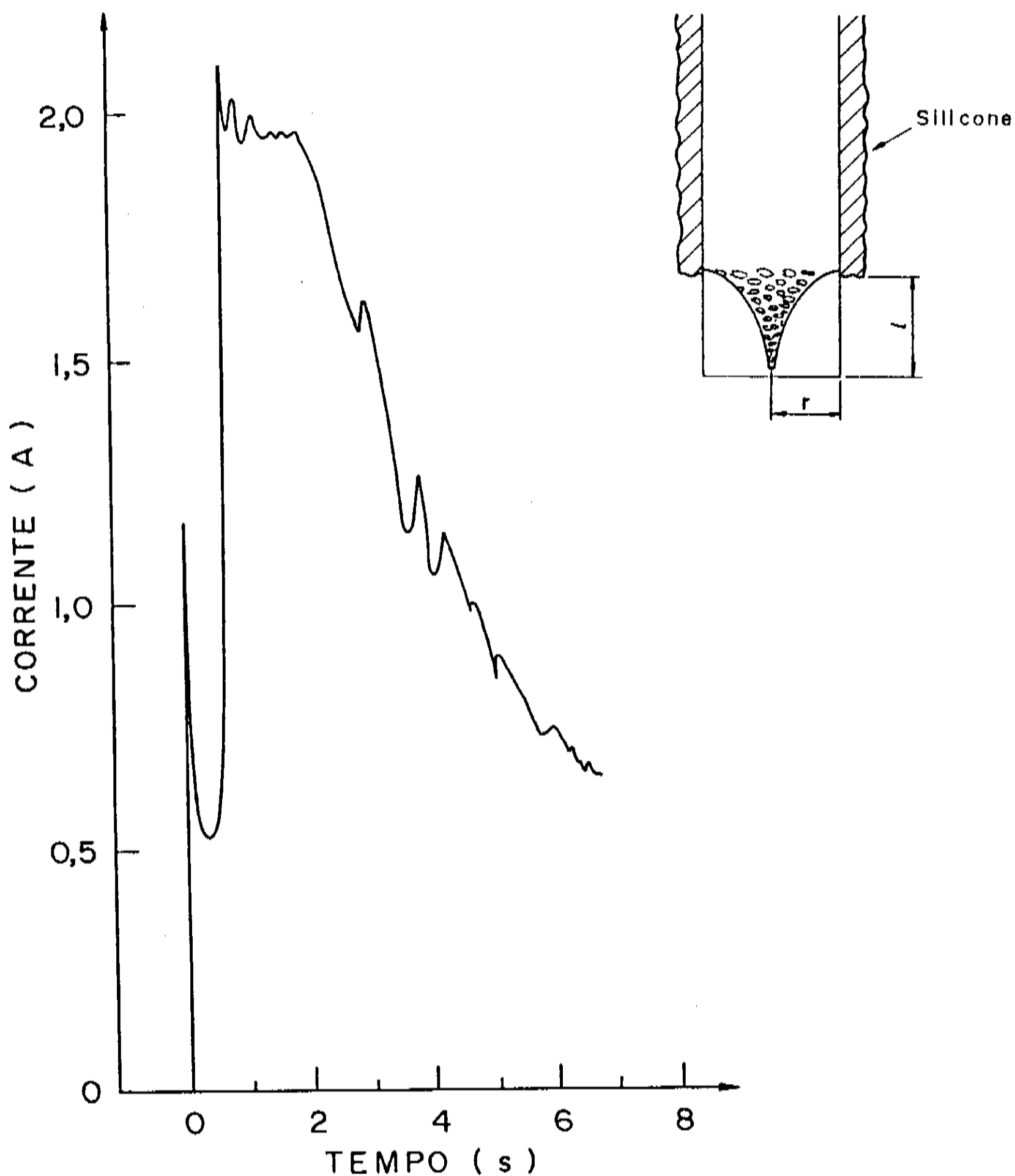


Fig. 4.24. Gráfico da corrente vs. tempo para a am. II-27 e diagrama esquemático do eletrodo antes e depois da corrosão.

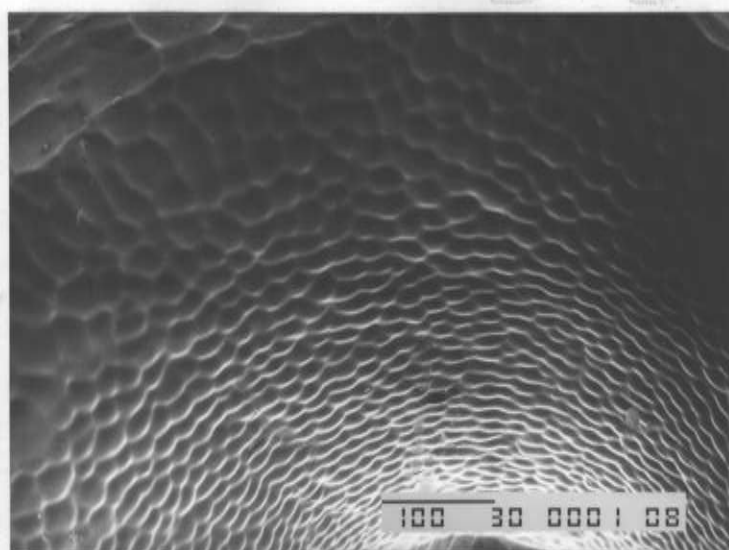


Fig. 4.25. Detalhe da am. II-27, região próxima do topo do eletrodo.

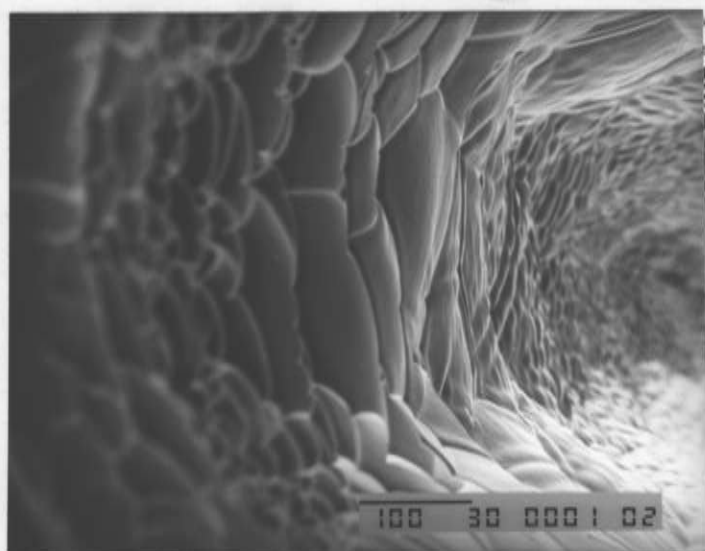


Fig. 4.26. Detalhe da am. II-27, região próxima do corpo do eletrodo, do silicone.

Observa-se nas fotografias 4.25 e 4.26 a existência de padrões na superfície do fio. As dimensões destas células diminuem com a proximidade da ponta do eletrodo. Como na ponta do eletrodo a densidade de corrente é maior, este resultado indica que as células serão menores quanto maior for a densidade de corrente no local de sua formação.

A curva de corrente vs tempo (fig. 4.24) apresenta uma diminuição acentuada da corrente após o final da formação das células (que é o ponto 5 definido na figura 3.5). A diminuição da corrente resulta da combinação de vários fatores, dentre eles o principal é a diminuição da área do eletrodo. A diferença entre a área inicial e a final do eletrodo é de aproximadamente 4 vezes, o que deve resultar em uma queda da corrente. Outros efeitos como a camada de óxido formada e a difusão do material na solução devem existir, apresentando uma menor influência.

Uma informação importante desta análise é a de que o processo de formação de células é dinâmico. Vamos analisar qual o melhor momento de interromper o experimento para obter um padrão regular e repetitivo destas células.

4.2.2. A Formação dos Padrões Celulares

Para avaliar a formação dos padrões celulares é importante uma distribuição das células e uma boa resolução de seus contornos. Por indicação de outros trabalhos, buscamos determinar quando as células se apresentariam bem formadas, na região entre os pontos 3 e 5 da figura 3.5. Para observar o estágio da formação das células, o experimento foi interrompido em diferentes etapas do processo. Os gráficos da corrente vs tempo para o experimento são apresentados na figura 4.27.

As dimensões médias da diagonal das células medidas para as curvas (a) e (b) da fig. 4.27 foram de (21 ± 2) e (20 ± 2) μm . A amostra da curva (c) não apresentou padrão semi-periódico estando as células incompletas, difíceis de serem medidas ou avaliadas. Os resultados indicam células bem formadas quando a interrupção se dá próxima ao ponto 5, isto é, quando a curva de corrente vs tempo tende à uma ligeira estabilidade. Devido a estas características, foi este o ponto escolhido para interromper o experimento de anodização em todas as amostras apresentadas a partir de agora.

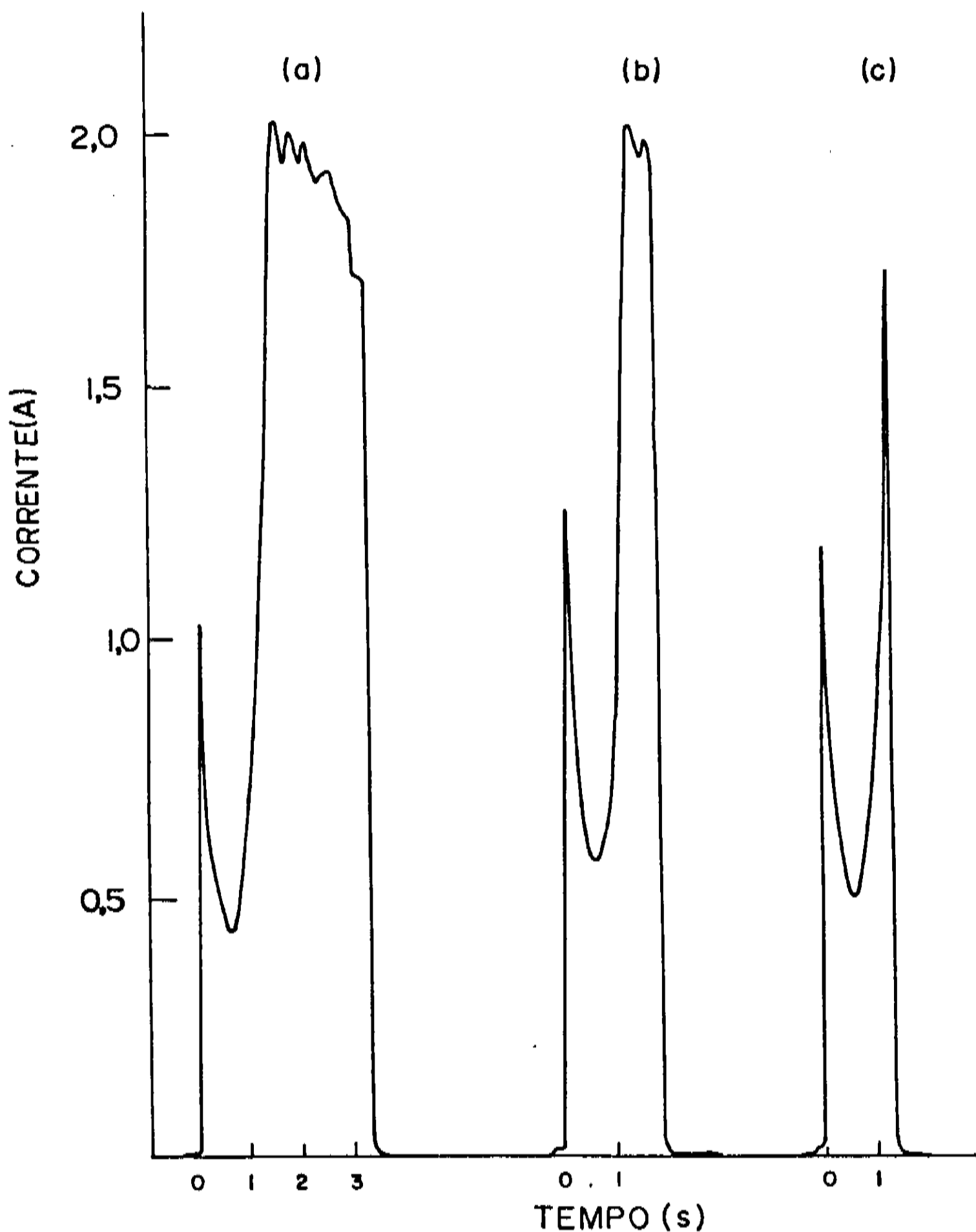


Fig. 4.27. Curva de corrente medida durante a formação de células, interrompida em diferentes etapas de seu crescimento. (a) Células bem formadas, $22 \pm 2 \mu\text{m}$; (b) Células bem formadas, $21 \pm 2 \mu\text{m}$ e (c) Células mal formadas, não possibilitando a contagem.

4.2.3. Avaliação dos Padrões

Fotos dos padrões celulares na superfície do alumínio, gerados em processos de anodização, são apresentados nas figuras 4.28 a 4.31. As fotos apresentam um padrão repetitivo e aproximadamente hexagonal. Estas amostras foram tratadas antes da análise de microscopia eletrônica pela técnica proposta por Keller para desoxidação, que consiste em se mergulhar a amostra durante 5 min em uma solução de ácido crômico e fosfórico a 82 °C (ver Experimental) [4]. Esta técnica foi utilizada por que permite uma melhor observação do contorno das células.

O tamanho destas células e sua distribuição são bastante semelhantes às células obtidas durante ensaios de eletropolimento em solução de ácido perclórico (20%) em álcool metílico, que podem ser vistas nas fotos 4.32 e 4.33. Estas células foram obtidas durante ensaios para a caracterização do eletropolimento.

Este resultado indica que o experimento desenvolvido é mais próximo a um eletropolimento do que a uma anodização. Tanto a anodização como o eletropolimento são processos de tratamento superficial. A principal diferença é que, enquanto no processo de anodização o alumínio incorpora óxido sobre sua superfície ($T_{\theta} > 1$), aumentando sua proteção; no eletropolimento o óxido é atacado pela solução, sendo consumido no processo ($T_{\theta} < 1$), tornando a superfície resultante morfológicamente uniforme, com uma fina camada superficial de óxido.

Segundo Diggle para anodizações em ácido sulfúrico a temperaturas próximas de 50 °C e densidades de corrente de $\sim 10 \text{ mA cm}^{-2}$ já se está em um processo de eletropolimento [2]. A densidade de corrente em nosso experimento é elevada ($\sim 1 \text{ A cm}^{-2}$), o que deve provocar um aumento da temperatura no filme de óxido formado. Durante os 15 a 20 s de duração do experimento, existe uma potência de aproximadamente 2 cal s cm^{-2} sendo fornecida pela fonte. Esta energia deve provocar um aquecimento que resultaria em um processo de eletropolimento.

Algumas curvas de corrente vs características do experimento são apresentadas para os processos de anodização do alumínio em soluções de H_2SO_4 0,5 e 2,0 M nas figuras 4.34 e 4.35, respectivamente.

A seguir serão discutidas as medidas experimentais da área do eletrodo, o tamanho das células, a corrente considerada no processo e a carga de formação do filme coloidal, sendo os resultados apresentados na tabela 4.5. Os resultados são apresentados para os três grupos de eletrodos: Al tipo II (II-37 a II-41) oxidado a 27 V; Al eletropolido tipo II (II-36 a II-18) oxidado a 30 V e Al tipo I (I-28 a I-26) oxidado a 27 V.

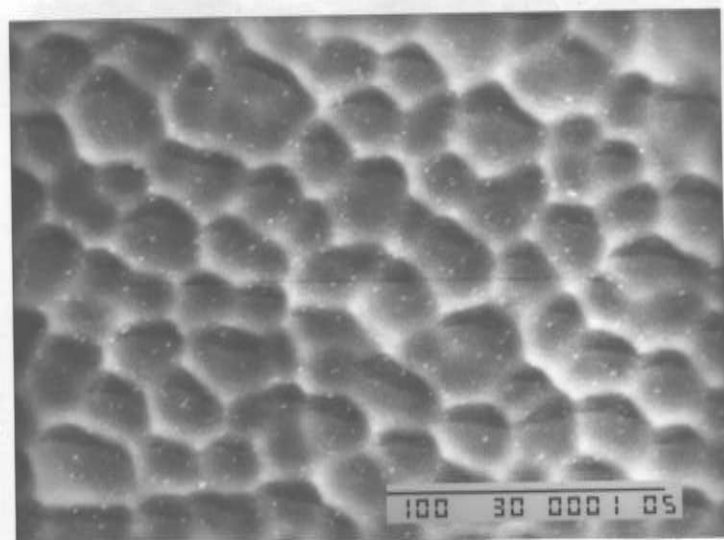


Fig. 4.28. Foto de SEM, amostra II-17, em sol. 1,0 M de H_2SO_4 , com uma tensão de 30 V.

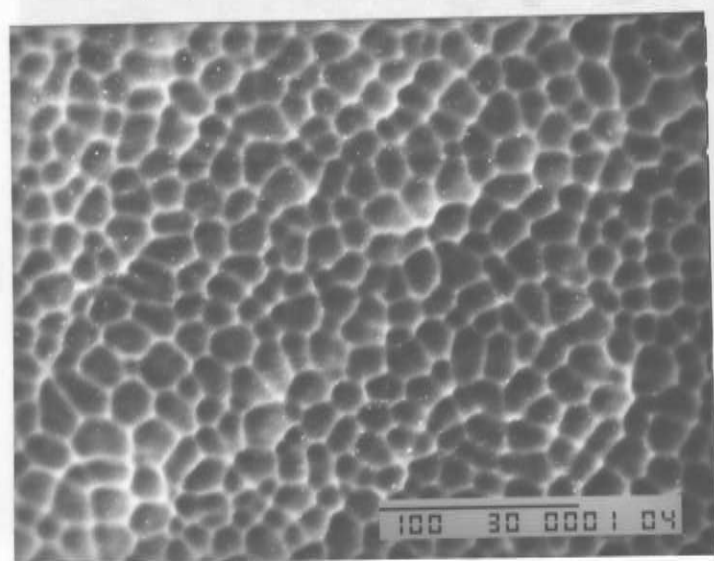


Fig. 4.29. Foto de SEM, amostra II-18, em sol. 2,0 M de H_2SO_4 , com uma tensão de 30 V.

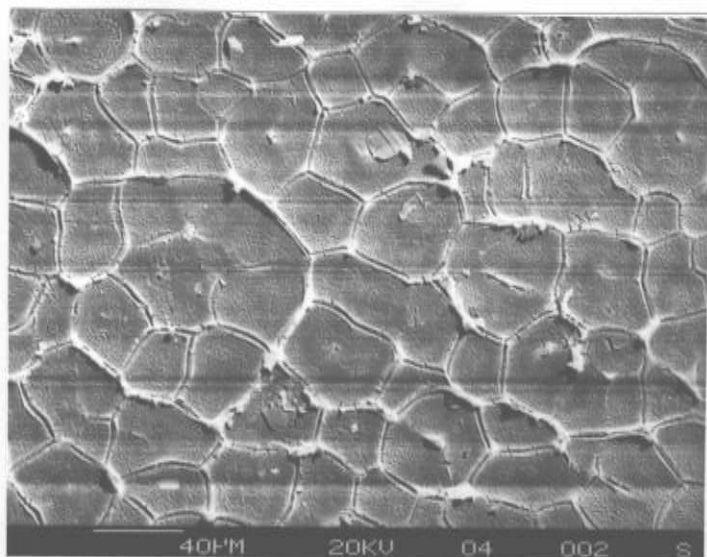


Fig. 4.30. Foto de SEM, amostra I-21, sem a retirada do óxido da superfície, em sol. 0,5 M de H_2SO_4 , com uma tensão de 27 V.

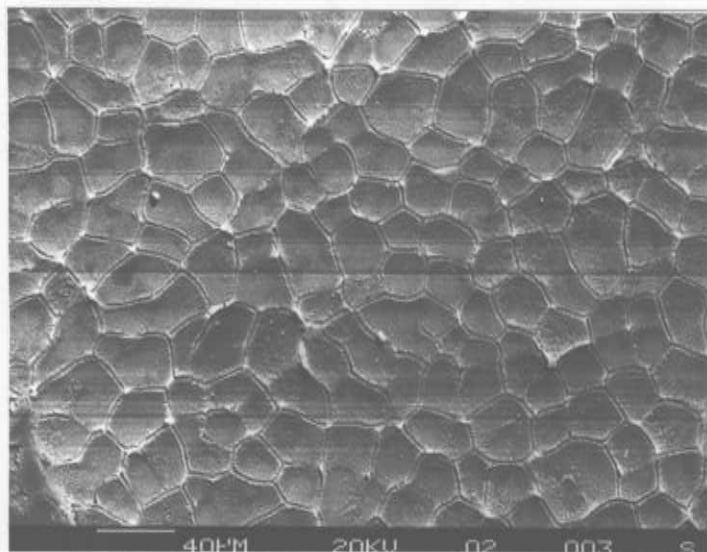


Fig. 4.31. Foto de SEM, amostra I-24, sem retirar o óxido da superfície, em sol. 1,0 M de H_2SO_4 , com uma tensão de 27 V.

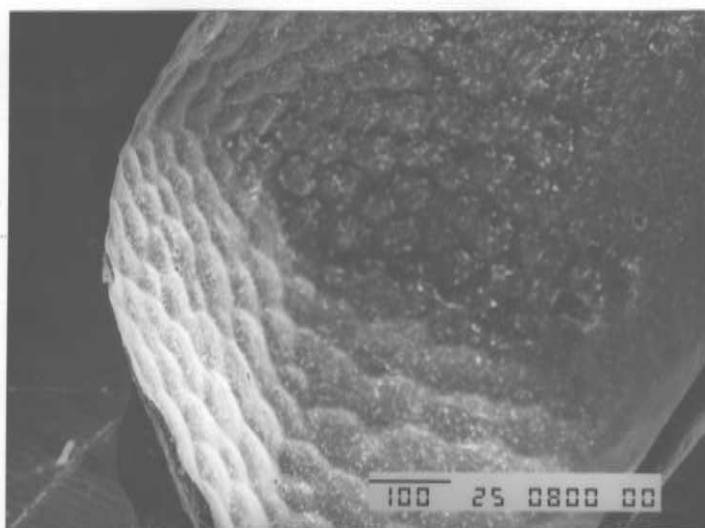


Fig. 4.32. Células formadas durante o processo de eletropolimento, em solução alcoólica de ácido perclórico.

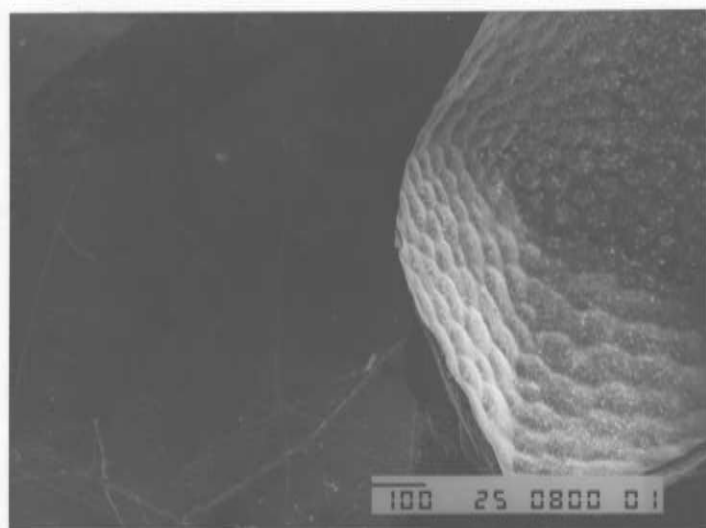


Fig. 4.33. Células formadas durante o processo de eletropolimento, em solução alcoólica de ácido perclórico.

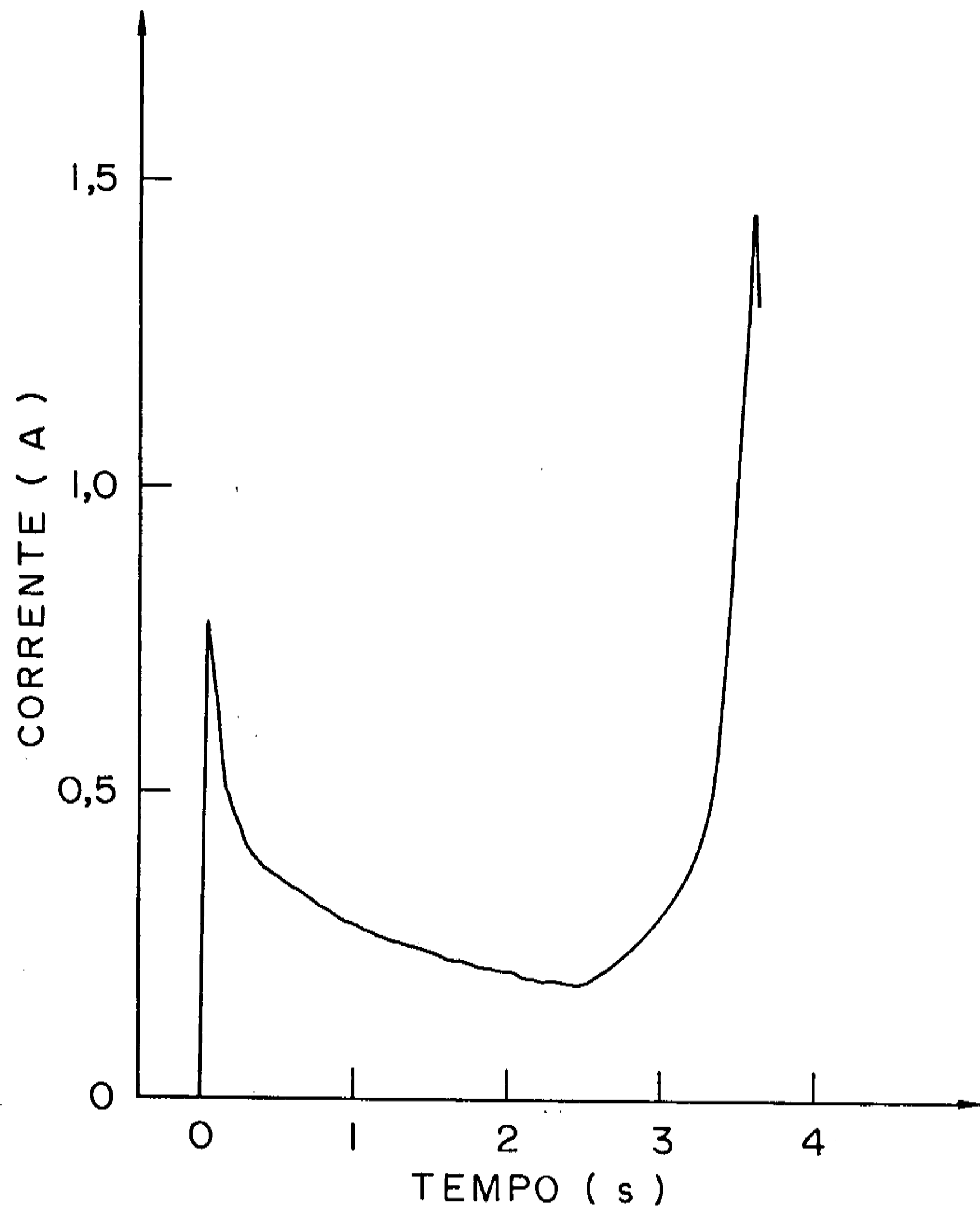


Fig. 4.34. Gráfico da corrente vs. tempo para a amostra I-20 em solução 0,5 M de H_2SO_4 a 27 V.

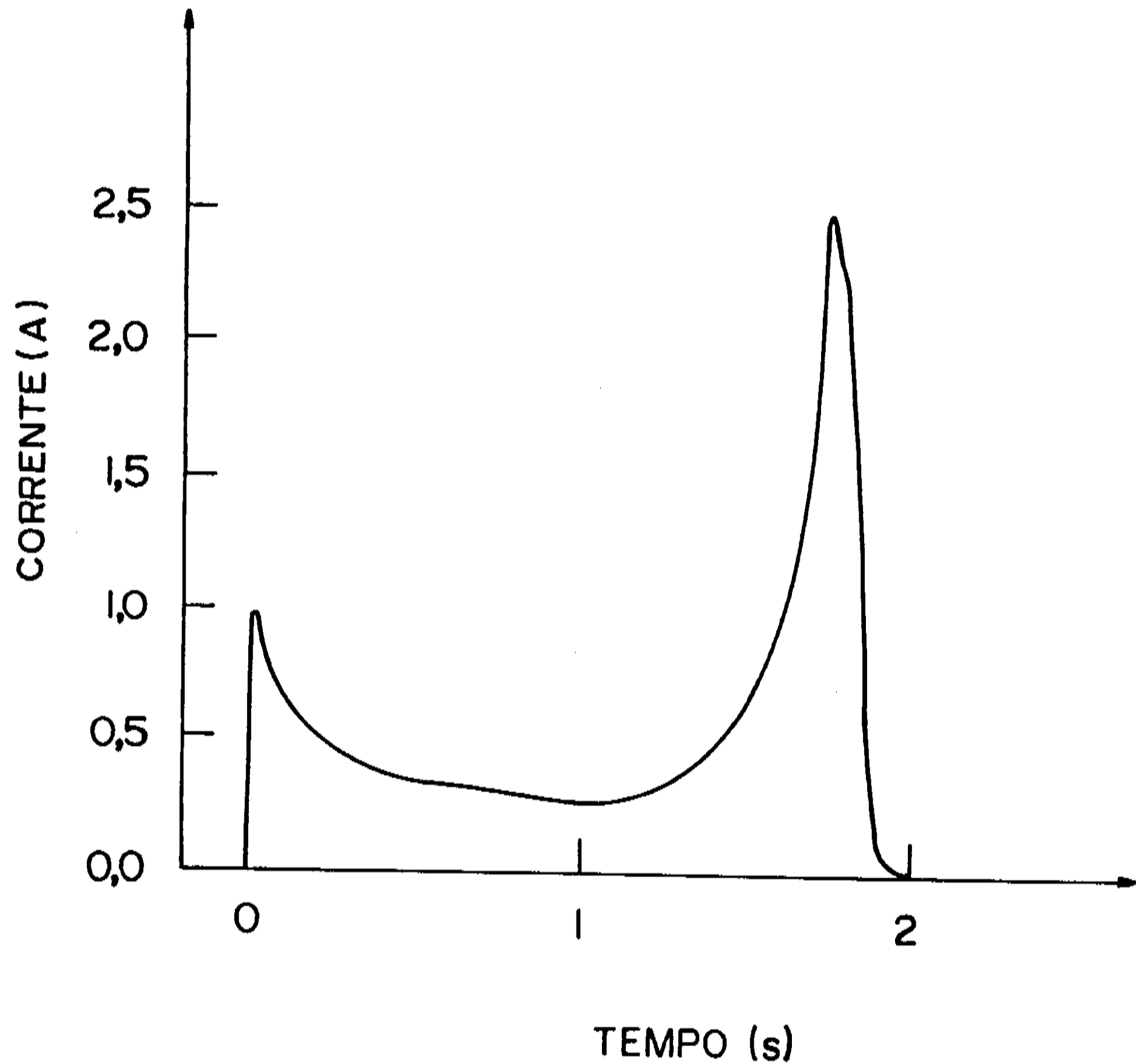


Fig. 4.35. Gráfico da corrente vs. tempo para a amostra II-26 em solução 2,0 M de H_2SO_4 .

4.2.3.1. A Área do Eletrodo

A área dos eletrodos é $\sim 0,08 \text{ cm}^2$, com uma lateral não coberta por silicone de aproximadamente 1 mm, como pode ser visto no desenho esquemático da fig. 4.24. São medidas a maior e a menor altura lateral entre o silicone e o topo do fio para cada eletrodo, sendo que a média entre estas duas alturas, h , é utilizada para o cálculo da área lateral. Estas medidas (feitas com a lupa ótica) apresentam uma imprecisão de $\sim 0,1 \text{ mm}$, que será considerado o desvio da medida da altura média, Δh . A medida da área do eletrodo exposta à solução e seu desvio são dados por

$$\text{Area} = (\pi r^2 + 2\pi r \cdot h) \pm (2\pi r \Delta h) \quad (4.10)$$

4.2.3.2. A Contagem das Células

As células formadas apresentam um comprimento de sua diagonal médio da ordem de dezenas de μm . A técnica utilizada para estimar este comprimento foi a contagem do número de células existentes em uma linha marcada no campo focal, sendo esta linha a diagonal de um quadrado de 1 mm de lado, utilizando-se um microscópio estereoscópio de 100 x de aumento. Foram realizadas duas a três contagens em locais distintos da amostra, sendo calculado o desvio padrão e o valor médio do tamanho das células. Uma posterior contagem utilizando microscopia eletrônica de varredura, mostrou que estes valores estavam dentro da faixa esperada medida através da lupa ótica.

4.2.3.3. A Densidade de Corrente.

A densidade de corrente considerada nas discussões é função da corrente medida no ponto 3 da fig. 3.5. Este ponto foi o escolhido por ser o ponto onde o colóide sobra a superfície e é iniciado o processo de formação das células descrito pelo modelo.

4.2.3.4. A Carga de Formação do Filme

A espessura do filme precipitado durante a anodização é difícil de ser medida, pois medidas *ex-situ* do filme indicarão a estrutura do filme de óxido, não do filme coloidal esperado. A espessura do filme coloidal vai depender da carga utilizada em sua formação, que é a carga envolvida até o início da formação das células, o ponto 3. A carga medida é simplesmente a integral sob a curva de corrente vs tempo até o ponto de mínimo da corrente. Ao se calcular a espessura do filme de óxido formado será discutida como esta carga está relacionada com o fator de cobertura.

Elet.	Área (x 10 ⁻² cm ²)	Células (μm)	Carga (mC)	Corrente (mA)	Conc. (M)
II-37	8,4 ± 0,4	41 ± 3	2680	300	0,3
II-38	8,4 ± 0,4	25 ± 2	2452	370	0,5
II-39	8,4 ± 0,4	19 ± 2	1940	480	1,0
II-40	8,8 ± 0,4	22 ± 2	2280	580	1,5
II-41	8,1 ± 0,4	17 ± 3	1620	590	2,0
II-36	7,0 ± 0,4	58 ± 4	1523	280	0,3
II-32	7,0 ± 0,4	35 ± 3	1376	400	0,5
II-17	7,0 ± 0,4	21 ± 2	880	750	1,0
II-18	8,6 ± 0,4	14 ± 2	840	1200	2,0
I-28	6,3 ± 0,6	46 ± 4	2710	138	0,3
I-20	7,9 ± 0,6	40 ± 3	3646	190	0,5
I-24	6,3 ± 0,6	27 ± 2	2970	225	1,0
I-29	7,5 ± 0,6	22 ± 2	2448	350	1,5
I-26	7,3 ± 0,6	21 ± 2	2160	275	2,0

Tab. 4.5. Valores experimentais apresentados para os três grupos de eletrodos: Al tipo II (II-37 a II-41) oxidado a 27 V; Al eletropolido tipo II (II-36 a II-18) oxidado a 30 V e Al tipo I (I-28 a I-26) oxidado a 27 V.

4.2.4. Resultados Inferidos dos Dados Experimentais

A partir dos valores medidos experimentalmente (de corrente, carga, área e dimensões das células) deverão ser calculados os parâmetros característicos dos filmes, tais como a densidade média de corrente (ou simplesmente densidade de corrente), a densidade (média) de carga e a espessura. A densidade de corrente e de carga são obtidas simplesmente pela divisão da corrente e da carga pela área calculada anteriormente.

A espessura do filme coloidal pode ser estimada através da quantidade de carga utilizada em sua formação; porém é necessário o conhecimento de vários fatores envolvidos no crescimento do filme para que a determinação da espessura seja possível.

Nosso experimento é mais semelhante a um eletropolimento do que ao crescimento de um filme espesso de óxido; e para condições experimentais semelhantes o fator de cobertura medido é $\sim 0,3$. Como o fator de cobertura teórico vale entre 1,89 e 2,2 (dependendo da quantidade de íons ácidos incorporados ao óxido), devemos ter uma eficiência do processo da ordem de 20%. Esta eficiência será considerada no cálculo teórico do filme esperado; esta eficiência é baixa por causa de ser um processo de eletropolimento.

Utilizamos a lei de Faraday para estimar a espessura do filme, l , a partir da quantidade de carga fornecida até o início da formação das células Q (em C); da massa molecular do colóide M_{col} (em g); da densidade do colóide ρ_{col} (em $g\ cm^{-3}$) e da eficiência do processo, f (estimada em 20%), tem-se

$$l = f \frac{M_{col} \cdot Q}{n \cdot F \cdot \rho_{col} \cdot A} \quad (4.19)$$

onde n é o coef. estequiométrico da reação ($n=3$), F é a constante de Faraday ($96484\ C\ eq^{-1}$) e A é a área do eletrodo (em cm^{-2})

Para podermos calcular l utilizando a expressão acima, necessitamos conhecer o valor do peso molecular e da densidade do colóide, que são difíceis de serem estabelecidos, pois não se conhece a quantidade de ânions ácidos nem de água incorporados ao filme coloidal. Uma aproximação possível para o colóide é considerar o material sólido nesta fase disperso em esferas estruturadas em empacotamento denso, enquanto que os interstícios são preenchidos por solução. Esta aproximação sugere que os valores a serem utilizados no cálculo da espessura do colóide (sua densidade e massa molecular) sejam obtidos através de uma média ponderada entre as fases sólida e líquida (68% do sólido formado no processo e 32% do eletrólito).

Considerando que o processo de formação é rápido (da ordem de segundos), provavelmente o sólido que será coagulado será o hidróxido de alumínio, Al(OH)_3 , que mais tarde irá se transformar em óxido tri-hidratado de alumínio, $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ [28]. Utilizando a aproximação proposta para o caso, e valores estabelecidos para o hidróxido de alumínio ($\rho=3,01 \text{ g cm}^{-3}$, $M=78 \text{ g}$) e para solução 1,0 M de ácido sulfúrico ($\rho=1,06 \text{ g cm}^{-3}$, $M=98 \text{ g}$) vamos obter os valores de densidade e peso molecular dados por $\rho_{\text{col}} = (0,32 \times 1,06 + 0,68 \times 3,01) \cong 2,38 \text{ g cm}^{-3}$ e $M_{\text{col}} = (0,32 \times 98 + 0,68 \times 78) \cong 84,4 \text{ g}$. O valor obtido para multiplicar a densidade de carga e transformá-la na espessura do filme (em μm) é de $0,24 \mu\text{m cm}^2 \text{ C}^{-1}$.

Os valores calculados para a densidade de corrente, densidade de carga, espessura do filme coloidal e razão entre a espessura do filme e o comprimento médio das células são apresentados na Tabela 4.6.

Elet.	Densidade de corrente (A/cm ²)	Densidade de carga ₂ (C/cm ²)	Espes. (μm)	Conc. (M)
II-37	3,6 ± 0,2	31,9 ± 1,5	7,78 ± 0,9	0,3
II-38	4,4 ± 0,2	29,2 ± 1,4	7,12 ± 0,3	0,5
II-39	5,7 ± 0,3	23,1 ± 1,1	5,64 ± 0,3	1,0
II-40	6,6 ± 0,3	22 ± 2	6,32 ± 0,3	1,5
II-41	7,3 ± 0,4	17 ± 3	4,84 ± 0,2	2,0
II-36	4,0 ± 0,2	21,8 ± 1,2	5,32 ± 0,3	0,3
II-32	5,7 ± 0,3	19,7 ± 1,1	4,80 ± 0,3	0,5
II-17	10,7 ± 0,5	12,6 ± 0,7	3,08 ± 0,2	1,0
II-18	14,0 ± 0,7	9,8 ± 0,5	2,38 ± 0,1	2,0
I-28	2,2 ± 0,2	43,0 ± 3,7	10,5 ± 0,9	0,3
I-20	2,4 ± 0,2	46,2 ± 3,5	11,3 ± 0,9	0,5
I-24	3,6 ± 0,3	47,1 ± 4,5	11,5 ± 1,1	1,0
I-29	4,7 ± 0,4	32,6 ± 2,6	7,94 ± 0,6	1,5
I-26	3,8 ± 0,3	29,6 ± 2,4	7,22 ± 0,6	2,0

Tab. 4.6. Valores calculados a partir dos dados experimentais medidos nos experimentos de anodização do alumínio.

4.2.5. Análise Gráfica dos Resultados

Os resultados obtidos para a formação dos padrões regulares são apresentados graficamente. Foram analisadas as relações entre espessura do filme e o tamanho médio das células formadas em função da densidade de corrente e da concentração da solução de H_2SO_4 .

4.2.5.1. Comprimento Médio da Diagonal das Células

O tamanho das células formadas vai depender das condições de formação. O tamanho da célula pode ser expresso em função do comprimento médio de sua diagonal, sendo apresentados os gráficos do comprimento médio da diagonal vs densidade de corrente e vs concentração da solução de H_2SO_4 nas figuras 4.34 e 4.35, respectivamente.

Os resultados das dimensões das células em função da densidade média de corrente confirmaram as observações iniciais de que uma maior densidade de corrente vai gerar células menores. O comprimento da diagonal das células em função da concentração do ácido apresentam um comportamento semelhante ao obtido para a densidade de corrente.

As duas curvas foram aproximadas por um polinômio de 3º grau, com todos os pontos apresentados nos gráficos. A dispersão é menor para o gráfico do comprimento das células em função da concentração da solução.

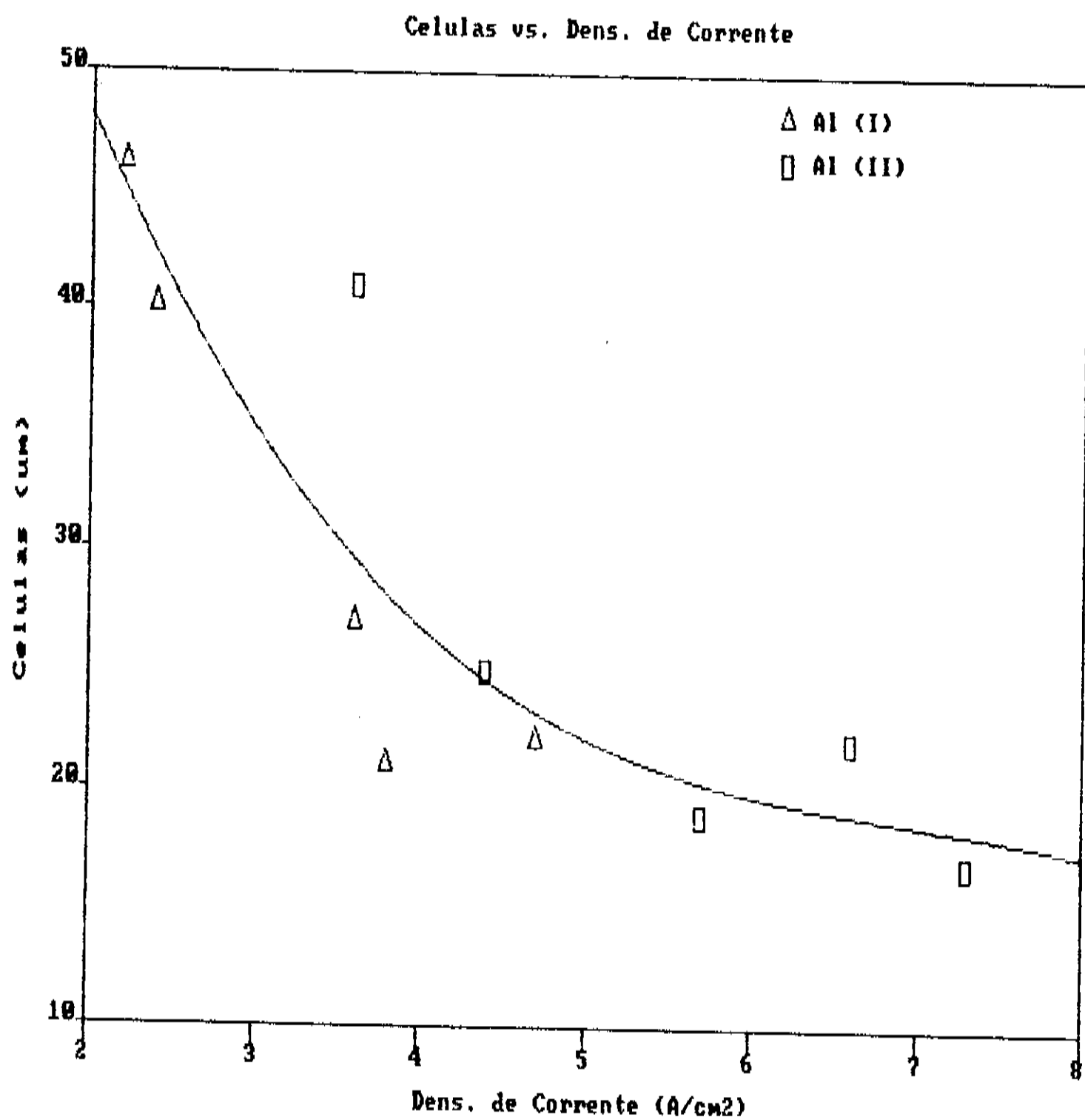


Fig. 4.34. Gráfico do tamanho médio das células vs. densidade de corrente.

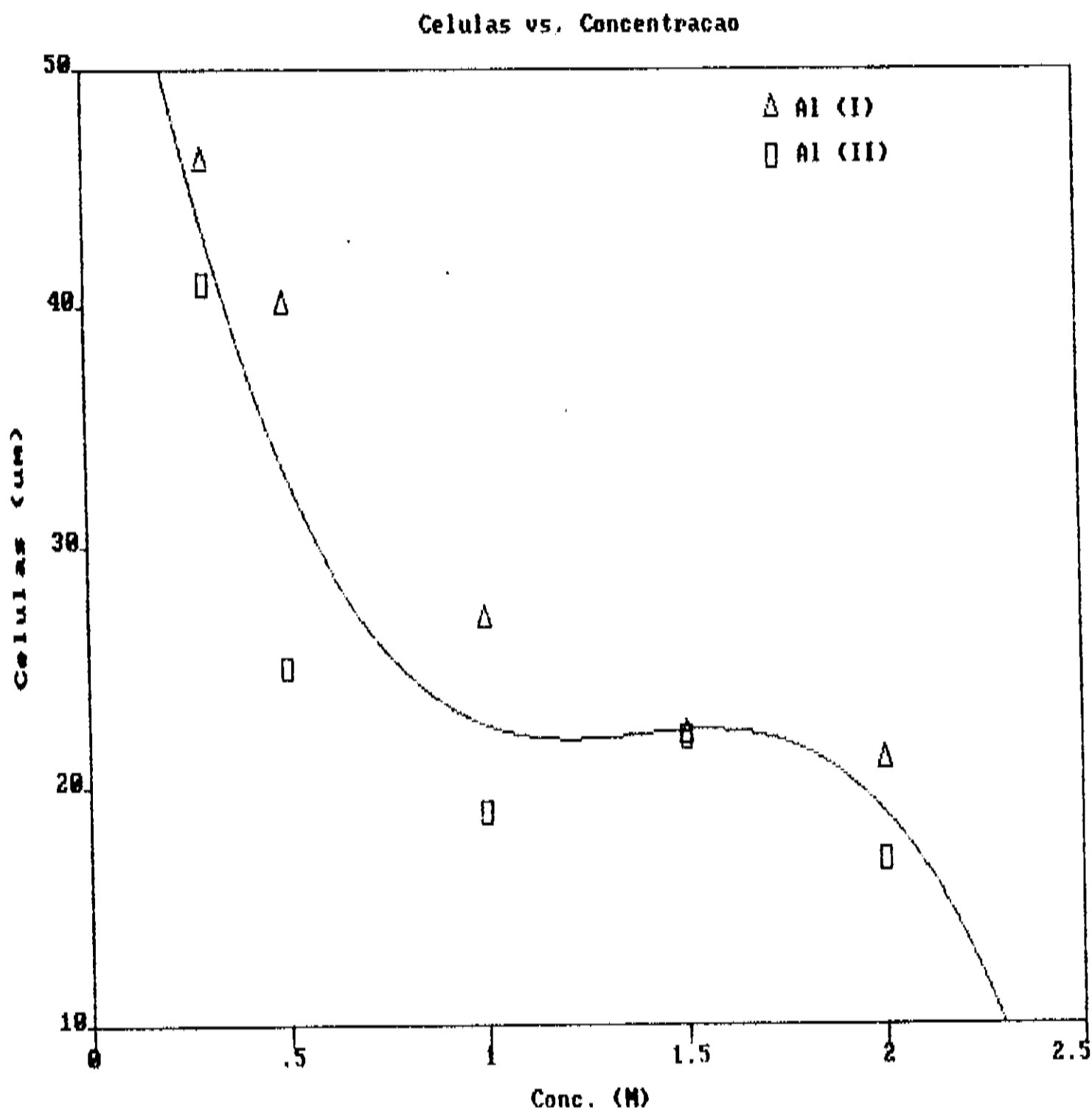


Fig. 4.95. Gráfico do tamanho médio das células vs. concentração da solução de H_2SO_4 .

4.2.5.2. A Espessura do Filme

Os gráficos da espessura calculada do filme vs densidade de corrente e vs concentração da solução de H_2SO_4 são apresentados nas figuras 4.36 e 4.37, respectivamente.

A espessura do filme formado diminui com a densidade de corrente. Isto ocorre porque uma densidade de corrente mais elevada faz com que a concentração de precipitação seja atingida mais rapidamente. Aparentemente existe uma separação nas espessuras dos filmes formados, dependendo das características da superfície dos materiais analisados. A série de eletrodos eletropolidos é a que apresenta as menores espessuras de filme formados, enquanto a série de eletrodos de Al tipo I apresentou os filmes mais espessos.

No gráfico de espessura do filme em função da concentração da solução nota-se que uma regressão linear indica a separação entre as diferentes superfícies dos eletrodos.

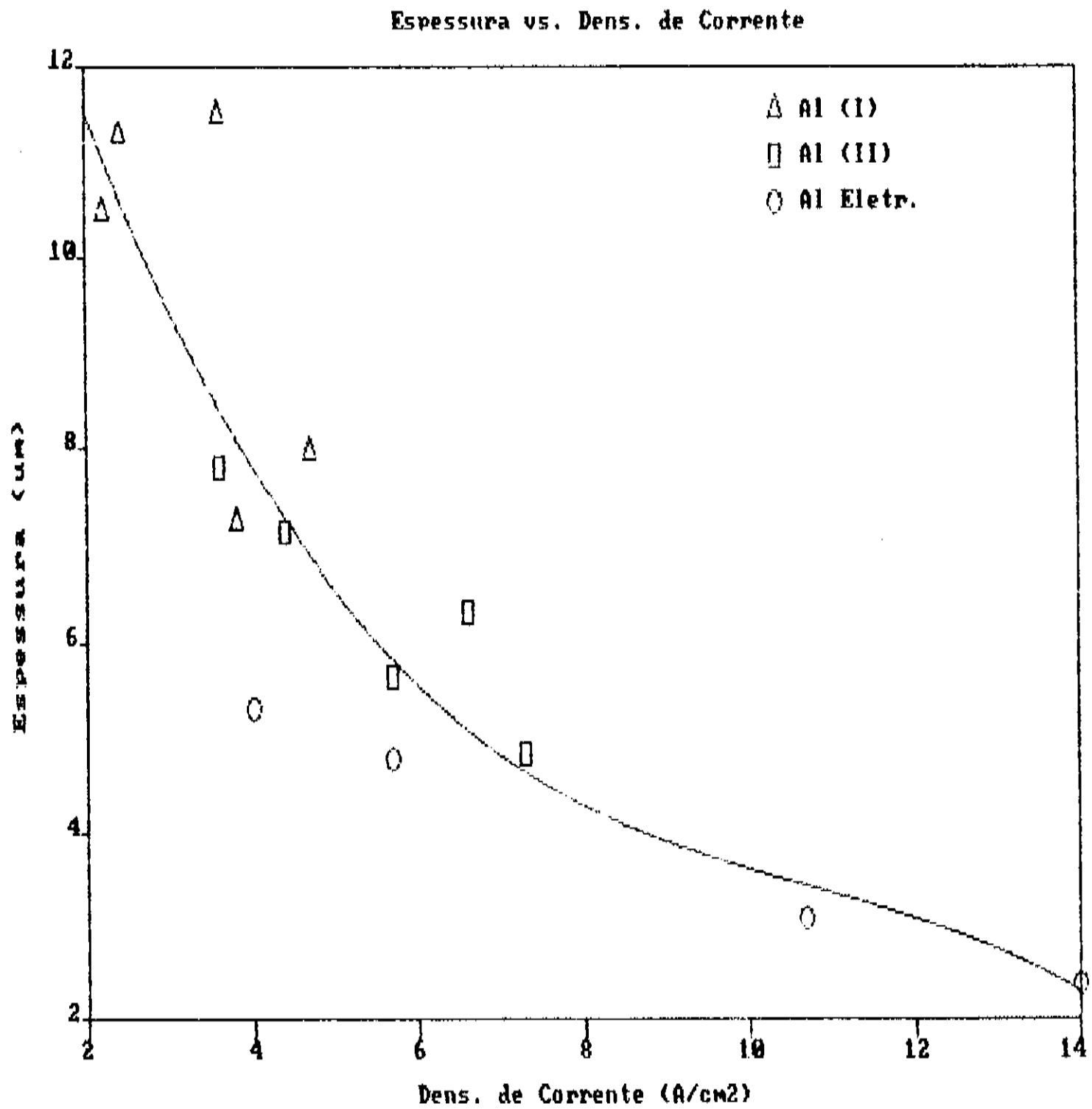


Fig. 4.36. Gráfico da espessura do filme vs. densidade de corrente.

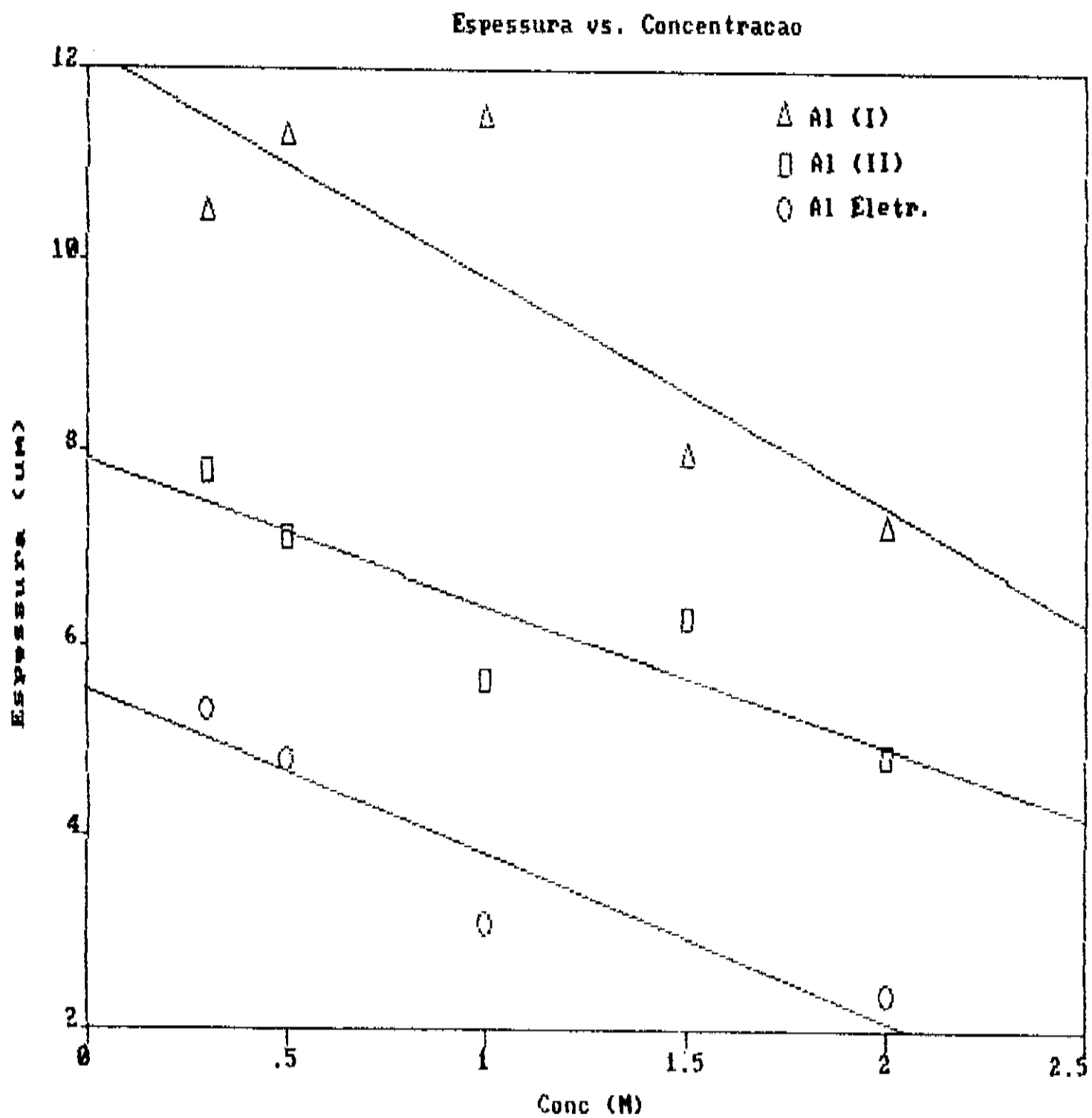


Fig. 4.37. Gráfico da espessura do filme vs. concentração da solução de H_2SO_4 .

5. Discussão

5.1. A Diferença de Molhabilidade Durante a Anodização nos Ácidos Crômico, Fosfórico, Oxálico e Sulfúrico

Os resultados experimentais obtidos para a variação da molhabilidade durante a anodização de alumínio em ácidos crômico, fosfórico, oxálico e sulfúrico mostraram que este valor é inversamente proporcional ao perímetro das células. Este resultado foi importante, pois indicou a possibilidade da variação de tensão interfacial sólido/líquido estar relacionada com o mecanismo de formação de células, confirmando a proposição do modelo.

A análise das curvas de corrente vs tempo durante o experimento de Wilhelmy (figs. 4.2.(b), 4.3.(c), 4.4(b) e 4.5.(b)) mostra que estas curvas apresentam o formato característico da formação e abertura de poros no filme de óxido de alumínio discutida na seção Experimental na fig. 3.5. As curvas de corrente vs tempo apresentam uma queda da corrente até um mínimo, seguida de uma subida menos acentuada e um patamar estável. Este resultado é típico da formação de um filme de óxido poroso sobre a superfície do eletrodo, sendo observado principalmente no primeiro pulso de corrente.

5.2. A Diferença de Molhabilidade como Força Impulsora na Movimentação do Menisco

A força exercida pelo menisco sobre o fio de alumínio é função do estado da superfície, do eletrodo [26],[10],[36]. Vamos analisar as forças que agem no eletrodo em uma transição MRO→OX devidas à variação da molhabilidade e da gravidade. O primeiro passo será analisar o comportamento da equação de Young aplicada ao experimento de Wilhelmy.

As tensões interfaciais γ_{sg} e γ_{lg} não dependem do potencial aplicado [27], então a única tensão interfacial alterada na transição MRO→OX é a γ_{sl} . Diferenciando a equação de Young em relação ao potencial aplicado e utilizando o resultado em sua forma diferencial, obtemos

$$\Delta(\gamma_{sl}) \cong - \gamma_{lg} \Delta(\cos\theta) \quad (5.1)$$

Resultados anteriores (eq. 3.3) relacionam a variação da molhabilidade com a força medida pela balança durante uma transição MRO→OX

$$\Delta(\cos\theta) = \frac{\Delta(F)}{2\pi r} \quad (5.2)$$

substituindo (5.1) em (5.2)

$$\Delta(\gamma_{sl}) \cong - \frac{\Delta\bar{F}}{2\pi r} \quad (5.3)$$

A superfície sólida em contato com a solução ou está em um estado de formação de óxido, ou em um estado MRO (durante a evolução de hidrogênio). Logo as variações de γ_{sl} medidas são proporcionais à diferença da tensão interfacial entre as interfaces colóide/solução e MRO/solução.

O valor de $\Delta(\gamma_{sl})$ medido no experimento em equilíbrio é dado por

$$\Delta(\gamma_{col-sol}) = \gamma_{col-sol} - \gamma_{MRO-sol} \cong - \frac{\Delta\bar{F}}{2\pi r} \quad (5.4)$$

onde $\gamma_{col-sol}$ e $\gamma_{MRO-sol}$ são respectivamente as tensões interfaciais colóide/solução e MRO/solução.

Como o valor de $\Delta\bar{F}$ medido é positivo (figuras 4.22 e 4.23), o valor de $\gamma_{col-sol}$ é menor que $\gamma_{MRO-sol}$

$$\gamma_{col-sol} < \gamma_{MRO-sol} \quad (5.5)$$

O resultado acima indica uma diminuição da tensão interfacial sólido/líquido com a formação do filme de óxido sobre a superfície do alumínio. Esta diminuição da tensão interfacial sólido/líquido provoca um rearranjo das forças envolvidas na formação do menisco para reequilibrar as tensões interfaciais.

Na figura 5.1.(a) são representadas as tensões interfaciais agindo na linha de contato sólido/líquido/gás para uma situação de equilíbrio hidrostático, com uma força resultante nula. O menisco está parado e formando uma cunha com o

eletrodo, representando aproximadamente, o comportamento para uma superfície no estado MRO antes de iniciar a oxidação.

Ao ser aplicado o potencial anódico ao eletrodo, é iniciada a formação do colóide, alterando o estado superficial e desequilibrando as tensões interfaciais. As tensões interfaciais γ_{sg} e γ_{lg} não são alteradas por variação de potencial. De acordo com a desigualdade 5.5 a tensão interfacial γ_{sl} diminui de valor, então a única possibilidade de reequilibrar o sistema é uma diminuição do ângulo de contato θ , passando à valor $(\theta - \Delta\theta)$, como pode ser visto na fig. 5.1.(b).

Na transição MRO+OX ocorre um aumento da força F que corresponde a uma diminuição do ângulo de contato do menisco com o fio de alumínio. A linha de separação das três fases, chamada linha triplíce de contato deverá ser deslocada (ascendendo sobre o fio, se afastando do interior da solução) diminuindo o ângulo de contato buscando reequilibrar o sistema. A solução vai atingir uma nova região do eletrodo (acima da posição anterior da linha triplíce) e a oxidação (ou reoxidação) da área recém-molhada pela solução provoca uma nova subida da cunha do menisco sobre a lateral do eletrodo, e assim sucessivamente até que o equilíbrio entre as diferentes tensões interfaciais seja reestabelecido. Quando o equilíbrio for reestabelecido vale o tratamento apresentado, a equação de Young não pode ser aplicada diretamente ao processo transitório.

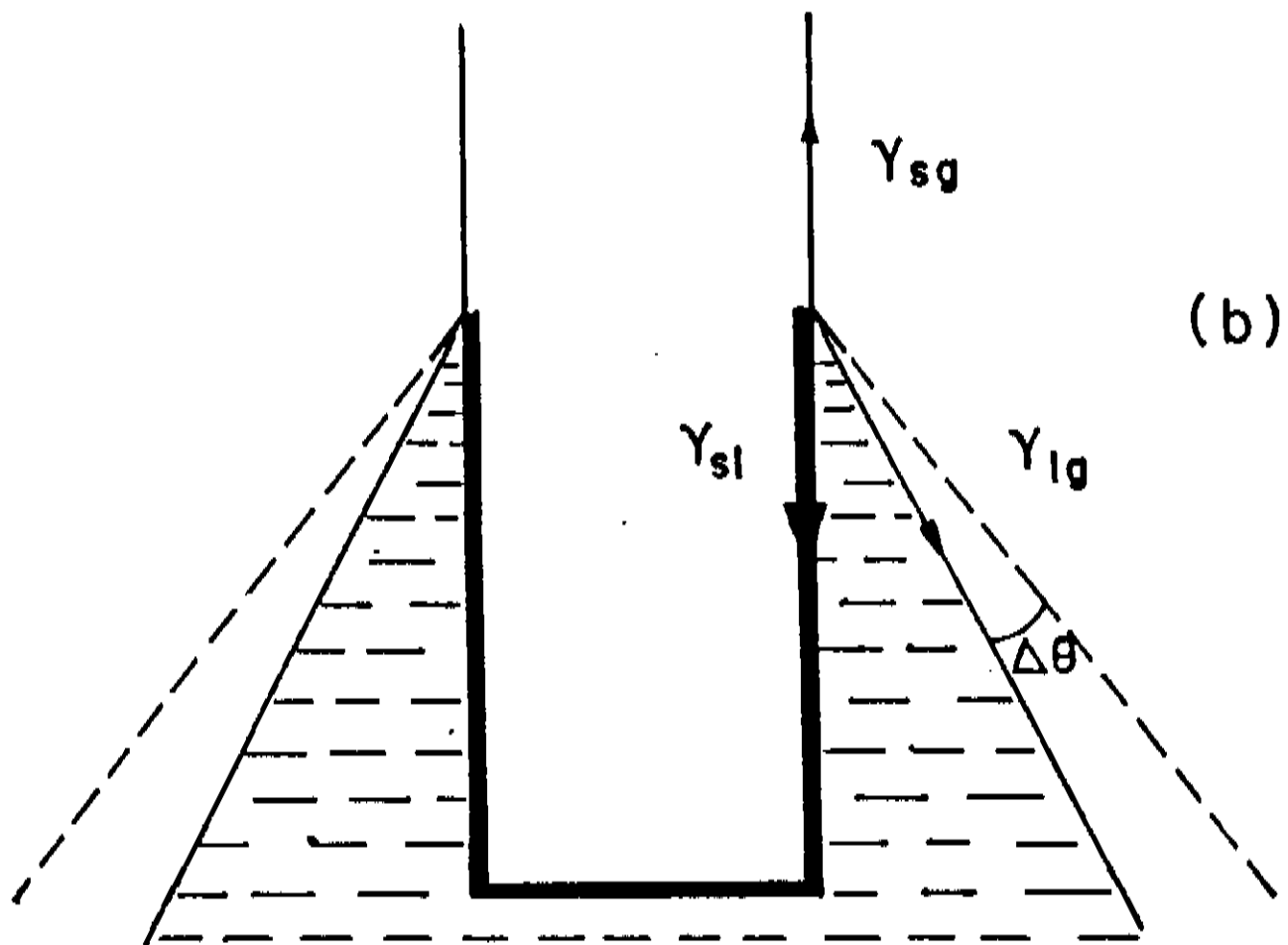
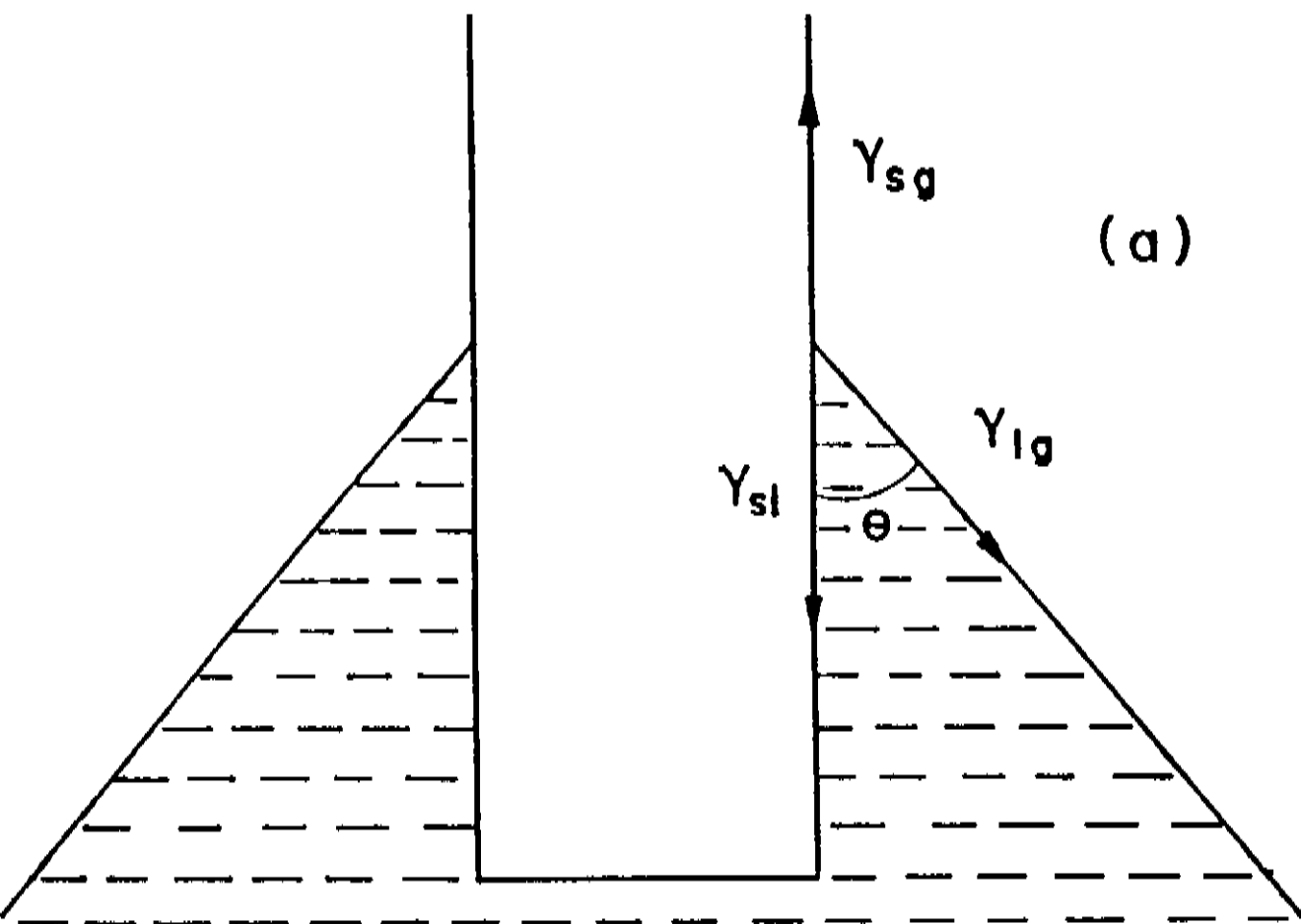


Fig. 5.1.(a) Diagrama esquemático do menisco em equilíbrio com o fio, para uma superfície MRO; (b) Variação com a formação do óxido.

A força que provoca a movimentação do menisco é dada por

$$f = \gamma_{sl} \cdot \Delta(\cos\theta) \quad (5.7)$$

onde $\Delta(\cos\theta)$ representa a variação da molhabilidade e f é conhecida como força desbalanceada de Young [24],[37].

A subida da solução no eletrodo pode ser precedida de um filme precursor [9]; porém no caso do sistema ácido sulfúrico/alumínio, a análise deste efeito é bastante complexa, sendo discutida para o sistema ácido sulfúrico/ferro em outros trabalhos do grupo [37-39].

Segundo de Gennes a tensão interfacial sólido/gás para uma superfície já oxidada é de ~ 300 ou $\sim 60 \text{ dyn cm}^{-1}$ maior do que para uma superfície não oxidada, dependendo da interação do sólido ser do tipo metálica ou inter-molecular (Van der Waals, ponte de hidrogênio), respectivamente [24]. O fato da tensão interfacial γ_{ag} aumentar após a oxidação da superfície faz com que o menisco de solução sempre "desça" menos no ciclo catódico do que "subiu" no ciclo anódico, pois o aumento de γ_{ag} vai dificultar a descida do menisco. A rugosidade superficial do eletrodo provoca efeitos de histerese, dificultando a movimentação do fluido sobre a superfície [7].

5.3. A Variação da Tensão Interfacial Colóide/Solução

O nosso modelo propõe que a tensão interfacial colóide/solução seja a força motriz para a formação das células. Vamos calcular o valor de $\partial\gamma/\partial C$ utilizando o resultado da variação da molhabilidade medido pelo método de Wilhelmy, e comparar com os resultados numéricos do modelo obtidos a partir das dimensões das células. Neste subitem vamos utilizar a notação de $\Delta\gamma$ (e conseqüentemente de γ) para designar $\Delta(\gamma_{\text{col-sol}})$. A concentração considerada nesta derivada é a concentração de ions Al^{3+} na solução. A concentração de Al^{3+} não significa que existam ions de alumínio isolados na solução, pois o eletrólito é neutro, formado por vários ions hidratados [40].

5.3.1. Estimativa de $\partial\gamma/\partial C$ pelo Método de Wilhelmy

A variação da tensão interfacial colóide/solução pode ser estimada pela variação média da molhabilidade medida durante vários ciclos (eq. 5.5)

$$\Delta(\gamma) \cong - \frac{\Delta\bar{F}}{2\pi r} \quad (5.8)$$

A tensão interfacial sólido/líquido será escrita em função da concentração da solução, C_{sol} , da concentração dos ions de alumínio na solução, C_{Al} e do potencial aplicado ao eletrodo,

$$\gamma = \gamma(C_{\text{Al}}, C_{\text{sol}}, V) \quad (5.9)$$

Em uma transição MRO→OX temos dois estados de tensão interfacial, um estado inicial (MRO) e um final (óxido). Podemos definir estados de tensão interfacial sólido/líquido inicial e final, γ_i e γ_f , dados por

$$\gamma_i = \gamma(C_{Al_i}, C_{sol_i}, V_i) \quad (5.10)$$

$$\gamma_f = \gamma(C_{Al_f}, C_{sol_f}, V_f) \quad (5.11)$$

Onde os subíndices f e i indicam os estados finais e iniciais de γ_{sl} , C_{Al} , C_{sol} e V.

A balança mede $\Delta(F)$, que é uma medida indireta de $\Delta(\gamma)$ expressa por

$$\Delta(\gamma) = (\gamma_f - \gamma_i) \quad (5.12)$$

O valor de $\Delta(\gamma)$ será obtido a partir da expansão do valor de γ_i em torno do valor de γ_f

$$\gamma_i \cong \gamma_f + \frac{\partial \gamma_f}{\partial C_{Al}} \Delta C_{Al} + \frac{\partial \gamma_f}{\partial C_{sol}} \Delta C_{sol} + \frac{\partial \gamma_f}{\partial V} \Delta V \quad (5.13)$$

onde os valores de Δ representam a variação de cada uma das variáveis entre o estado inicial e o estado final.

Nosso interesse é avaliar a variação da tensão interfacial colóide/solução em função da concentração de íons de alumínio, ou seja, a variação de $\partial \gamma_f / \partial C_{Al}$

A concentração da solução é, aproximadamente constante durante todo o processo, então $\Delta C \cong 0$.

Após 10 min evoluindo hidrogênio, supomos que não existam mais íons Al^{3+} nas proximidades da interface MRO/solução, portanto $C_{\text{Al}_i} \cong 0$. A concentração final de alumínio na solução, quando o colóide já está totalmente formado, será dada aproximadamente pela concentração de saturação do alumínio na solução, $C_{\text{Al}_f} \cong C_{\text{sat}}$. Podemos então calcular qual é a variação da concentração de íons de alumínio pois $\Delta C_{\text{Al}} = C_{\text{Al}_f} - C_{\text{Al}_i} \cong -C_{\text{sat}}$.

A concentração de saturação do alumínio na solução pode ser obtida a partir da curva de solubilidade considerando-se as várias concentrações de ácidos utilizadas nos experimentos [41], como pode ser visto na figura 5.2.

Observando os gráficos de corrente vs para o alumínio semi-mergulhado (figs. 4.2.(b), 4.3.(c), 4.4.(b) e 4.5.(b)), nota-se um pulso inicial de corrente que está relacionado a formação do colóide. Este pulso inicial de corrente anódica é rápido (< 15 s) se comparado como tempo que a balança demora para apresentar uma variação significativa na força medida (~ 2 min). Pelas observações das curvas experimentais de F nota-se que em intervalos de tempo da ordem do pulso de corrente, não existem variações significativas da força F , logo mesmo que a variação da tensão superficial em função de V exista, o termo $\partial \gamma_i / \partial V_i \Delta V$ pode ser desprezado na expansão em série de γ_i .

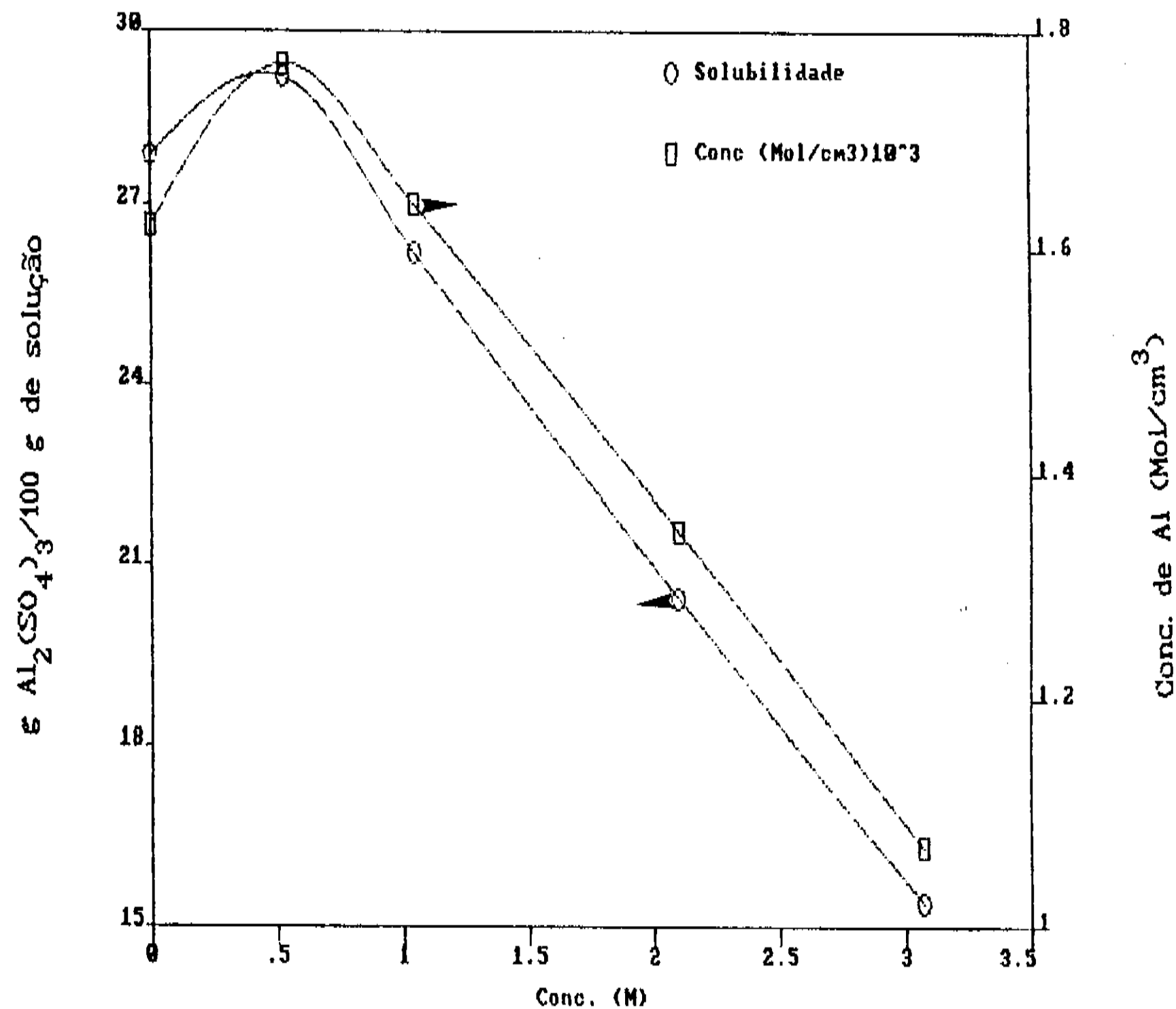


Fig. 5.2. Curva de solubilidade de $Al_2(SO_4)_3$ em função da concentração de H_2SO_4 em g/100 g de solução e curva aproximada da C_{Al} em $mol\ cm^{-3}$, em função da conc. de H_2SO_4 [41].

Substituindo os valores discutidos acima na eq. (5.13)

$$\gamma_i \cong \gamma_f + \frac{\partial \gamma_f}{\partial C_{Al}} \Delta C_{Al} \quad (5.14)$$

Calculando então agora o valor de $\Delta(\gamma_{al})$, vamos ter que

$$\begin{aligned} \Delta(\gamma) &= (\gamma_f - \gamma_i) \cong \left(\gamma_f - \left[\gamma_f + \frac{\partial \gamma_f}{\partial C_{Al}} \Delta C_{Al} \right] \right) = \\ &= - \frac{\partial \gamma_f}{\partial C_{Al}} \Delta C_{Al} \cong - \frac{\partial \gamma_f}{\partial C_{Al}} C_{sat} \end{aligned} \quad (5.15)$$

Da equação (5.15), obtemos que a variação da tensão interfacial em função da concentração do íon de alumínio na solução, $\partial\gamma/\partial C$ é dada por

$$\frac{\partial \gamma}{\partial C} \cong \frac{\partial \gamma_f}{\partial C_{Al}} \cong \frac{\Delta(\gamma)}{C_{sat}} \cong - \frac{\frac{\Delta \bar{F}}{2\pi r}}{C_{sat}} \quad (5.16)$$

os valores calculados para $\Delta(\gamma)/C_{sat}$ são apresentados na tabela 5.1., calculados segundo a expressão acima.

5.3.2. Estimativa de $\partial\gamma/\partial C$ a Partir das Dimensões das Células

A partir dos dados experimentais da espessura do filme coloidal e do comprimento médio da diagonal das células formadas é possível calcular o valor de $\alpha \cdot d$ experimental correspondente.

Substituindo os valores discutidos acima na eq. (5.13)

$$\gamma_i \cong \gamma_f + \frac{\partial \gamma_f}{\partial C_{Al}} \Delta C_{Al} \quad (5.14)$$

Calculando então agora o valor de $\Delta(\gamma_{al})$, vamos ter que

$$\begin{aligned} \Delta(\gamma) &= (\gamma_f - \gamma_i) \cong \left(\gamma_f - \left[\gamma_f + \frac{\partial \gamma_f}{\partial C_{Al}} \Delta C_{Al} \right] \right) = \\ &= - \frac{\partial \gamma_f}{\partial C_{Al}} \Delta C_{Al} \cong - \frac{\partial \gamma_f}{\partial C_{Al}} C_{sat} \end{aligned} \quad (5.15)$$

Da equação (5.15), obtemos que a variação da tensão interfacial em função da concentração do íon de alumínio na solução, $\partial\gamma/\partial C$ é dada por

$$\frac{\partial \gamma}{\partial C} \cong \frac{\partial \gamma_f}{\partial C_{Al}} \cong \frac{\Delta(\gamma)}{C_{sat}} \cong - \frac{\frac{\Delta \bar{F}}{2\pi r}}{C_{sat}} \quad (5.16)$$

os valores calculados para $\Delta(\gamma)/C_{sat}$ são apresentados na tabela 5.1., calculados segundo a expressão acima.

5.3.2. Estimativa de $\partial\gamma/\partial C$ a Partir das Dimensões das Células

A partir dos dados experimentais da espessura do filme coloidal e do comprimento médio da diagonal das células formadas é possível calcular o valor de $\alpha \cdot d$ experimental correspondente.

Observando-se um hexágono, é possível se calcular trivialmente o comprimento de sua diagonal média (em função da lateral a) l_h , que é dada por

$$l_h = \frac{(2 + \sqrt{3})}{2} \cdot a \quad (5.17)$$

A relação entre a lateral do hexágono, a , e o valor de α é dada por

$$\alpha = \frac{4\pi}{3a} = \frac{4\pi}{3} \cdot \frac{(2 + \sqrt{3})}{2 \cdot l_h} \quad (5.18)$$

podemos aproximar $\alpha \cdot d$ por

$$\alpha \cdot d = 7,18 \frac{d}{l_h} \quad (5.19)$$

Os valores de $\alpha \cdot d$ obtidos experimentalmente estão em uma faixa de valores entre 1 e 5. Observando-se os gráficos de número de Marangoni vs $\alpha \cdot d$ (figs. 2.2 a 2.6), vemos que o valor de $\partial\gamma/\partial C$ esperado para esta faixa de $\alpha \cdot d$ indica um valor de $\partial\gamma/\partial C$ negativo, coincidindo com o sinal de $\partial\gamma/\partial C$ medido pelo método de Wilhelmy.

5.3.2.1. O Valor Mais Provável para a Evolução Temporal

Nos diagramas de estabilidade (gráficos de Ma vs $\alpha \cdot d$) nota-se que um valor de Ma maior (em módulo) do que o valor de Ma crítico (mínimo para a formação das células) é solução para distintas curvas de instabilidade. Quanto maior o valor de β mais rapidamente a perturbação (de velocidade ou de concentração) vai evoluir no tempo. Apesar de células com diferentes valores de $\alpha \cdot d$ poderem evoluir ao mesmo tempo, existe um valor de $\alpha \cdot d$ cujo coeficiente de evolução temporal (β) é maior que os outros, sendo que as células com este padrão de $\alpha \cdot d$ vão se impor sobre as outras na determinação do padrão morfológico na superfície. Este valor de β é dado pela curva de instabilidade temporal tangente à reta do valor do Ma .

5.3.2.2. O Cálculo de $\partial\gamma/\partial C$

O processo empregado para se estimar $\partial\gamma/\partial C$ a partir das dimensões das células será o inverso do descrito na seção anterior. Um valor experimental $\alpha_0 \cdot d_0$ é medido, e a partir deste valor, calculado numericamente qual a curva de instabilidade ($\beta > 0$, evolui no tempo) cujo máximo (ou mínimo) coincida com este ponto. A esta curva de instabilidade está associado um valor Ma_0 , a partir do qual pode ser calculado o valor de $\partial\gamma/\partial C$ correspondente. A descrição desta medida é apresentada na figura 5.3.

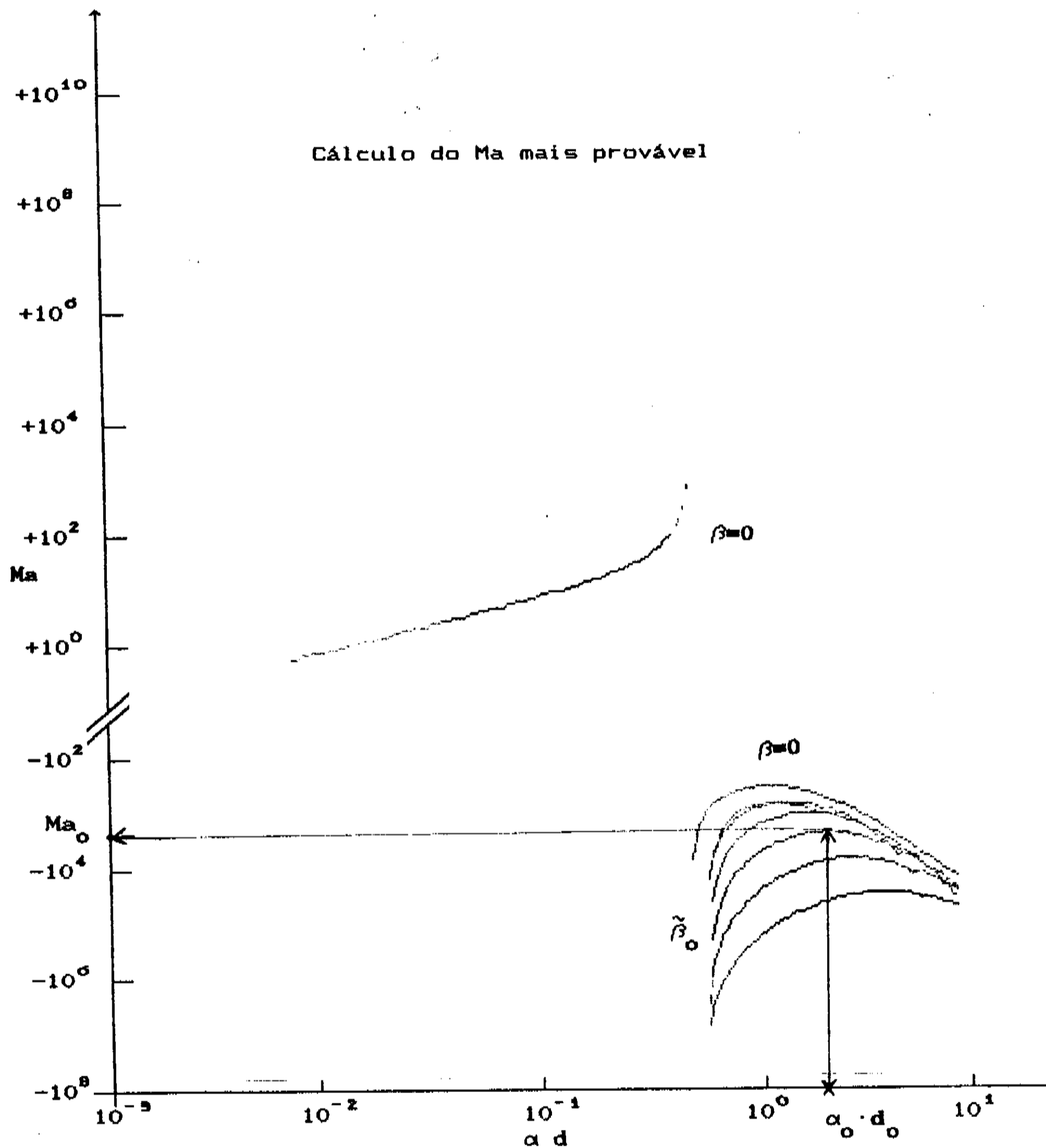


Fig. 5.3. Gráfico ilustrativo do cálculo do número de Marangoni a partir do valor de $\alpha \cdot d$. O ponto $\alpha_0 \cdot d_0$ é medido experimentalmente, apresentando um valor de Ma_0 correspondente.

O valor de Ma_0 obtido da curva de instabilidade é utilizado para o cálculo do valor de $\partial\gamma/\partial C$, conforme a equação abaixo

$$\partial\gamma/\partial C = \frac{Ma_0 \mu_2 n F D_2^2}{10 \cdot d^2} \quad (5.20)$$

Os outros parâmetros envolvidos no cálculo de $\partial\gamma/\partial C$ são discutidos a seguir. Os valores de 10 e d são medidos experimentalmente.

Para o meio 2 foram utilizados os valores para uma solução 1,0 M de H_2SO_4 : densidade de $1,26 \text{ g cm}^{-3}$ e viscosidade (aproximada para a do íon de hidrogênio para baixas concentrações) de $0,0121 \text{ cp}$ [34]. O coeficiente de difusão do íon de alumínio na solução foi aproximado por $5 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$, em comparação com outros coeficientes de difusão de íons metálicos em H_2SO_4 [18].

Para o colóide a densidade escolhida foi $3,28 \text{ g cm}^{-3}$ (conforme discussões da seção 4.1.3.2). A concentração de íons de Al^{3+} foi considerada dez vezes maior no colóide do que na solução ($m=10$), sendo também o colóide considerado cinco vezes mais viscoso que a solução. A tensão interfacial colóide/solução não perturbada (γ_0) foi mantida em 100 dyn cm^{-1} .

Foram realizados ajustes no termo adimensional de viscosidade da superfície $((K+\epsilon)/\mu d)$ e na razão entre os coeficientes de difusão dos íons de Al^{3+} nos dois meios (D_1/D_2) , de modo a se obter um valor de $\partial\gamma/\partial C$ próximo do valor medido utilizando a balança (método de Wilhelmy). As estimativas de $\partial\gamma/\partial C$ para as outras concentrações de H_2SO_4 foram corrigidos em função da variação da viscosidade com a concentração [34].

Os valores experimentais de $\alpha \cdot d$ e as estimativas de $\partial\gamma/\partial C$ calculadas pela eq. 5.20 são apresentados na tabela 5.1, juntamente com os valores de $\partial\gamma/\partial C$ obtidos pelo método de Wilhelmy, calculados pela equação 5.16.

Os ajustes do termo de viscosidade da superfície indicaram valores para o termo de viscosidade iguais a 450 e 75 para os alumínio do tipo I (Varian) e II (Merck), respectivamente. A faixa de valores esperados para o termo adimensional de viscosidade superficial está entre 1 e 100 [56], o alumínio do tipo I apresentou discrepâncias com os valores obtidos da literatura, porém os sistemas onde estes valores foram obtidos são muito distintos entre si.

As razões dos coeficientes de difusão D_1/D_2 são, respectivamente para os alumínio do tipo I e II, iguais a 0,1 e 0,02 implicando em valores de D_1 iguais a $5 \cdot 10^{-7}$ e $1 \cdot 10^{-7}$ $cm^2 s^{-1}$.

Tipo de Al	Conc. da Solução (M)	$\alpha \cdot d$	Estimativa de $\partial\gamma/\partial C$ ($-(\text{dyn/cm})/(\text{mol/cm}^3)$)	
			Wilhelmy	Células
I	0,30	$1,78 \pm 0,31$	441 ± 166	1200 ± 300
I	0,50	$2,20 \pm 0,34$	594 ± 116	2200 ± 600
I	1,00	$3,31 \pm 0,53$	5992 ± 1620	6300 ± 1600
I	1,50	$2,83 \pm 0,48$		4500 ± 1200
I	1,68		2458 ± 1332	
I	2,00	$2,69 \pm 0,47$	577 ± 264	5100 ± 1400
II	0,30	$1,47 \pm 0,17$		70 ± 20
II	0,50	$2,22 \pm 0,28$	206 ± 64	430 ± 100
II	1,00	$2,31 \pm 0,36$	726 ± 151	770 ± 200
II	1,50	$2,25 \pm 0,31$	180 ± 135	330 ± 80
II	2,00	$2,22 \pm 0,50$	593 ± 264	490 ± 160

Tab. 5.1. Resultados obtidos para a estimativa de $\partial\gamma/\partial C$ pelo método de Wilhelmy e do modelo para a geração de padrões.

O ajuste nos coeficientes de (D_1/D_2) responde pelo ajuste associado aos valores de $\alpha \cdot d$ correspondentes, o alumínio tipo II (Merck) apresentou valores experimentais de $\alpha \cdot d$ menores no Al do tipo II.

O aumento do termo adimensional de viscosidade superficial para o alumínio do tipo I (Varian) foi para ajustar o aumento do valor de $\partial\gamma/\partial C$ medido pelo método de Wilhelmy.

É importante observar que os valores obtidos no cálculo de $\partial\gamma/\partial C$ apresentam uma coincidência boa no caso do alumínio do tipo II (Merck) e razoável para o alumínio do tipo I (Varian). O resultado experimental mais importante destes cálculos é o fato de que, independente do valor numérico, a dependência das variações da molhabilidade calculadas por ambos os métodos apresenta o mesmo comportamento funcional em relação à concentração de ácido sulfúrico. As figuras 5.4 e 5.5 apresentam os mesmos resultados da tabela 5.1 na forma de gráficos para permitir uma comparação visual dos resultados obtidos.

Um resultado obtido pelo grupo para a variação da molhabilidade do ferro em solução de ácido sulfúrico apresentou um comportamento funcional semelhante, com um máximo em 1,0 M, uma diminuição em torno de 1,5 e uma subida posterior, tendo sido calculado através de variação do ângulo de contato entre um fio de ferro semi-mergulado e a solução, observado óticamente [6]. A semelhança desta dependência é um fator interessante pois indica a existência de comportamentos semelhantes para a variação da molhabilidade em metais mergulhados em ácido sulfúrico.

Variação da Molhabilidade vs. Concentração

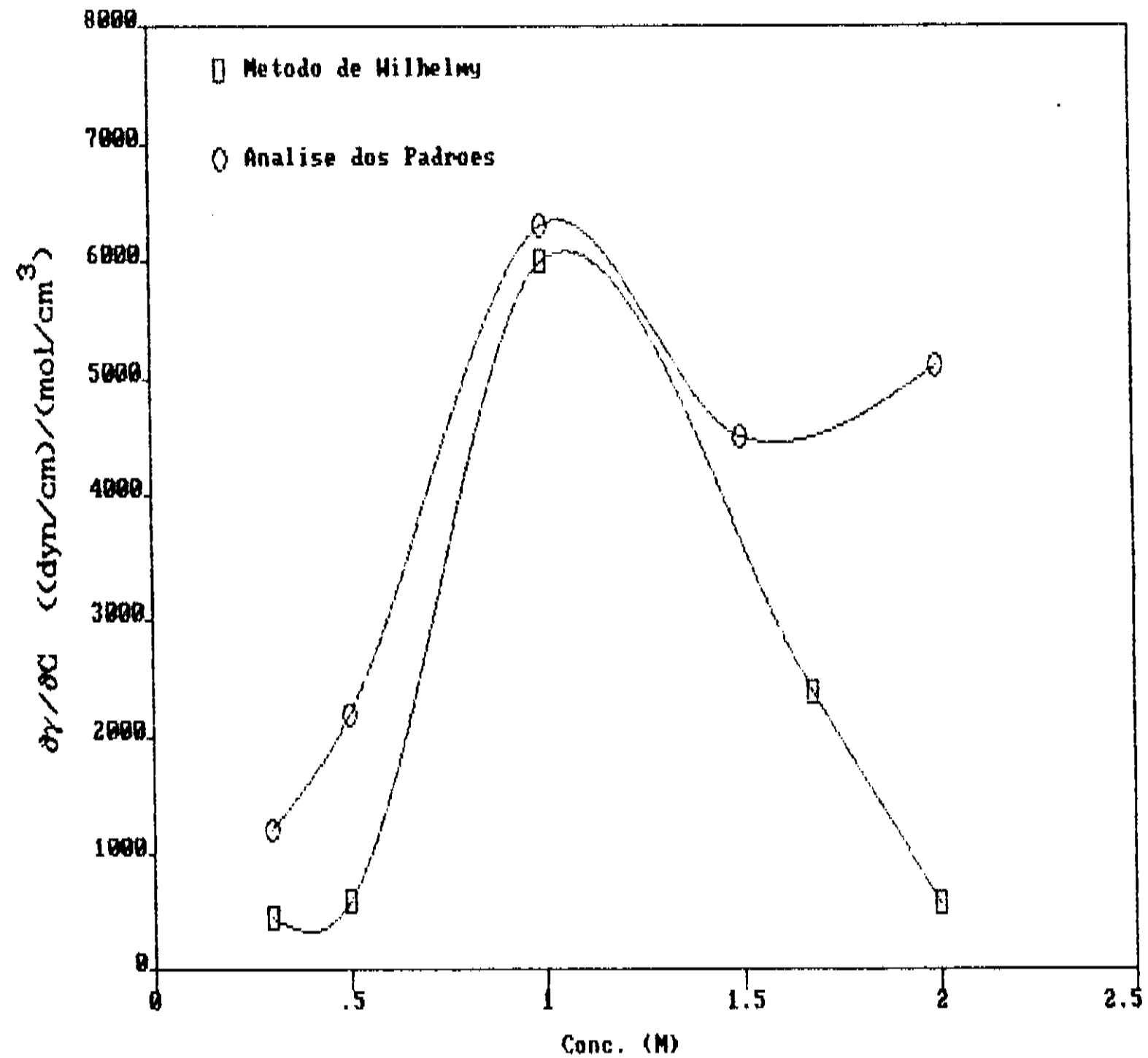


Fig. 5.4. Gráfico comparando os resultados obtidos para o cálculo de $\partial\gamma/\partial C$ por métodos distintos para o alumínio do tipo I.

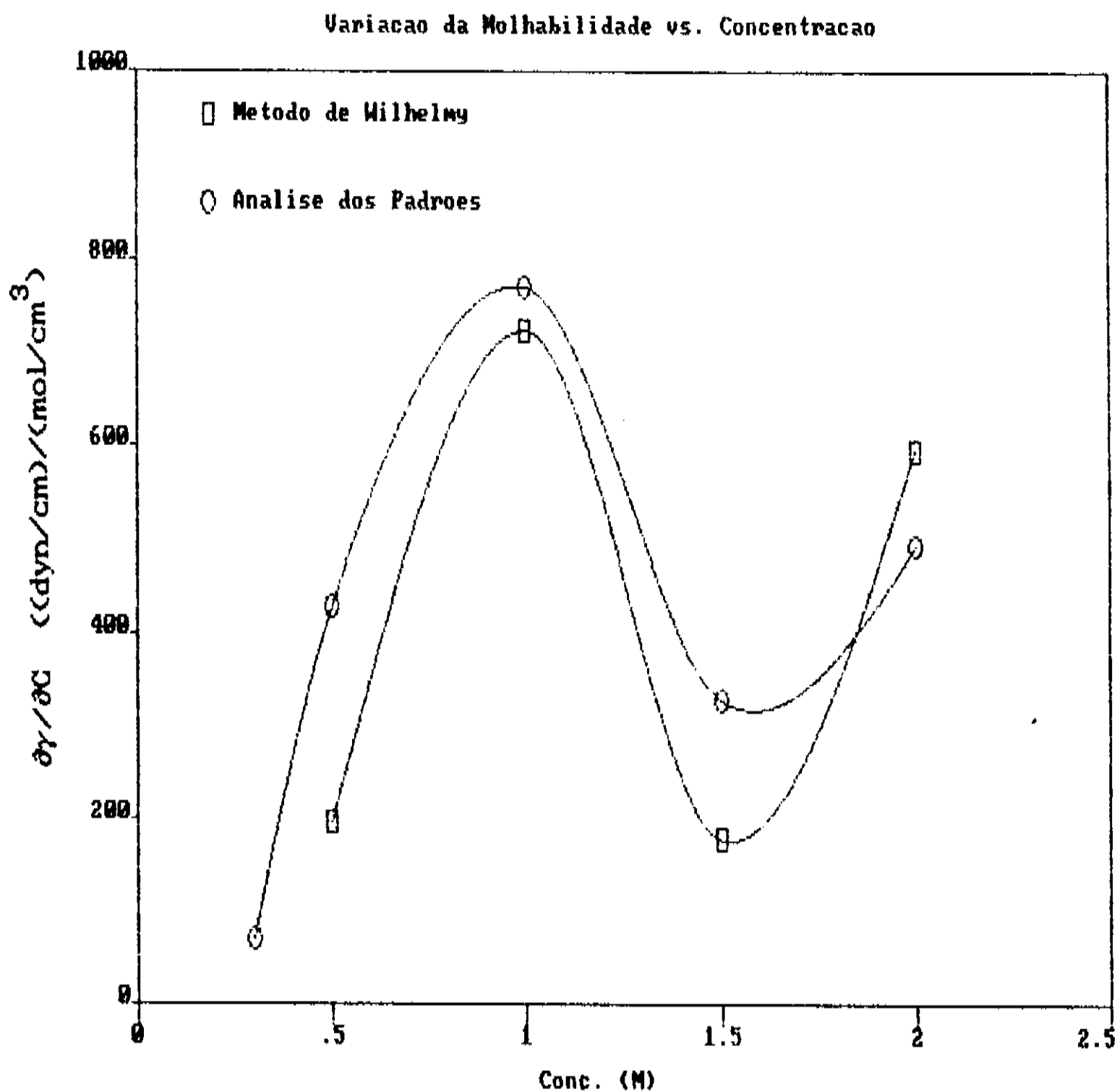


Fig. 5.5. Gráfico comparando os resultados obtidos para o cálculo de $\partial\gamma/\partial C$ por métodos distintos para o alumínio do tipo II.

5.4. Comparações com as Soluções de Uso Industrial

Na indústria a anodização de alumínio em soluções de ácido sulfúrico é normalmente realizada à uma concentração de 15% em peso ($\sim 1,68$ M) [1],[2],[4]. Vamos observar o comportamento das curvas de $\partial\gamma/\partial C$ vs concentração nas proximidades desta concentração.

As curvas obtidas através do modelo e da observação experimental das células e a curva obtida pelo método de Wilhelmy para o alumínio II apresentam um mínimo entre 1 e 2 M (figs. 5.3 e 5.4). A concentração utilizada industrialmente é próxima de um ponto de mínimo da curva de $\partial\gamma/\partial C$ vs concentração de H_2SO_4 ; isto significa que variações da concentração de H_2SO_4 induzidas por perdas resistivas nos eletrodos, configuração dos tanques, gasto de solução, evaporação, etc. não irão resultar em variações significativas de $\partial\gamma/\partial C$.

Um experimento de anodização realizado à uma concentração próxima de 1,0 M apresenta um valor de $\partial\gamma/\partial C$ muito maior do que para uma solução 15%. Isto significa que as variações de concentração que ocorrerem em 1,0 M vão provocar uma variação muito maior na tensão interfacial do que em uma solução em concentração industrial, e como a tensão interfacial está relacionada à formação das células, o padrão será menos uniforme. Esta maior uniformidade no tamanho das células formadas deve resultar em uma melhor distribuição das tensões mecânicas e uma maior resistência do óxido poroso formado nestas condições do que em outras concentrações de H_2SO_4 .

A energia livre da superfície do óxido é menor do que a energia livre da superfície parcialmente recoberta por óxido, como foi mostrado experimentalmente. Uma menor energia livre indica uma situação termodinâmica mais estável, portanto é mais favorável manter o óxido sobre a superfície do que a superfície em um estado de MRO [42].

6. Conclusões e Proposta de Trabalhos Futuros

6.1. Conclusões

Neste trabalho obtivemos uma correlação entre a variação da tensão interfacial sólido/líquido medida experimentalmente e o perímetro das células formadas durante a anodização do alumínio em ácidos sulfúrico, oxálico, fosfórico e crômico. A variação da tensão interfacial foi medida utilizando um variante do método de Wilhelmy, tendo sido construída com esta finalidade uma interface para acoplar a balança eletrônica ao microcomputador permitindo um acompanhamento do experimento em tempo real. Investigamos a seguir o efeito da variação da concentração de ácido sulfúrico na variação da molhabilidade, obtendo uma curva de $\partial\gamma/\partial C$ em função da concentração de H_2SO_4 utilizando o método de Wilhelmy.

Desenvolvemos um modelo hidrodinâmico para as forças atuantes na interface que propõe como força motriz para a geração dos padrões repetitivos gradientes de tensão interfacial. Obtivemos experimentalmente padrões para vários tipos de alumínio, e por meio das dimensões das células obtidas (utilizando o modelo proposto) foi calculada a curva de $\partial\gamma/\partial C$ em função da concentração de H_2SO_4 . Esta curva apresentou a mesma correlação funcional que a medida pelo método de Wilhelmy, indicando que o modelo é realista.

Mostramos que variações de γ_{sl} geram turbulência interfacial e esta turbulência pode ser a força motriz geradora de padrões regulares numa interface.

6.2. Proposta de Trabalhos Futuros

Analisar os padrões celulares para os outros ácidos (crômico, fosfórico e oxálico) durante o processo de anodização de alumínio.

Procurar a existência de células em sistemas eletroquímicos que apresentem a formação de filmes coloidais.

Realizar medidas da variação da molhabilidade em outros sistemas que possam ter interesse tecnológico, como por exemplo, entre o álcool combustível e os metais do carburador, que apresentam uma situação experimental de três fases em contato semelhante à estudada neste trabalho.

Utilizar o modelo para tentar se obter dados relativos à parâmetros do colóide e da interfaces colóide/solução, que não são possíveis de serem medidos diretamente.

Procurar obter do modelo possíveis regiões de instabilidade e observar se experimentalmente elas ocorrem; e em caso positivo, quais são suas características.

Quaisquer outros materiais que apresentem interesse tecnológico ou básico podem ser analisados utilizando o instrumental desenvolvido neste trabalho.

7.1. A Interface Balança-Microcomputador

Esta Interface foi desenvolvida para permitir a medida da variação da molhabilidade em tempo real. Além da aquisição dos dados, ela permite um controle visual do gráfico da pesagem vs. tempo na tela do monitor de vídeo durante o experimento; imprime gráficos e arquiva os dados em disquete.

Vários equipamentos foram utilizados no controle do experimento via microcomputador, acoplados pela Interface. Os equipamentos utilizados são apresentados abaixo e discutidos em detalhes a seguir:

Balança eletrônica Mettler AE163 e interface Mettler ME38750, opção 011 de saída de dados.

Microcomputador da linha MSX, HB-8000, produzido pela Sharp, com uma unidade de disquete e monitor de vídeo.

Potenciostato/galvanostato com capacidade de até 10 A, atuando numa faixa de ± 13 V (desenvolvido no Grupo de Interfaces).

Interface do Sistema de Recepção de Dados, que é composta pelos circuitos e programas que interligam os equipamentos acima.

7.1.1. A Balança Mettler AE163 e a Interface Mettler ME 38750

A balança eletrônica Mettler ME AE163 pode pesar até 30 g com uma precisão de indicação de 0,01 mg. É possível a programação do intervalo de tempo de pesagem em qualquer valor de tempo maior que 3 s. Os dados não são apresentados no visor da balança e nem enviados à interface ME 38750 enquanto a pesagem não estiver estabilizada [43]. As variações de massa devidas à variação do estado superficial do fio de alumínio são suficientemente lentas para não alterar a estabilidade da balança. As pesagens podem ser realizadas a partir de um elemento de suspensão de carga, conectado sob o prato da balança. O elemento de suspensão de carga que prende o fio de alumínio à balança é uma barra de teflon ($4 \times 0,5 \times 0,4 \text{ cm}^3$) moldada em forma de gancho nas pontas, uma ligada à balança e outra ao fio de alumínio. A barra de teflon isola eletricamente o fio de alumínio da balança, pois o mesmo é ligado ao potenciostato.

A Interface Mettler ME 38750, opção 011 de saída de dados permite interfacear uma balança Mettler do tipo AE à quaisquer sistemas receptores de dados no protocolo RS 232-C ou em laço de corrente [44]. A transmissão escolhida foi por laços de corrente, que é um dos modos mais seguros de transmissão, bastante imune a ruídos e o que permite as maiores distâncias entre o receptor e o transmissor. A interface ME 38750 controla uma chave eletrônica que possibilita a interrupção de corrente, quando a balança está transmitindo. A transmissão dos sinais se

dá através da interrupção da corrente; os pulsos de corrente igual a zero representam bits com valor igual a um ("1", em binário), enquanto os sinais altos de corrente constante indicam bits iguais a zero ("0" em binário). Cada um dos dígitos da pesagem é transmitido em um byte. A transmissão típica de um byte é apresentada na figura 7.1 [45].

A transmissão é iniciada quando a Interface ME 38750 recebe um sinal para enviar os dados. O primeiro bit enviado é um bit ativo de aviso de início de transmissão ("start bit"). A seguir são transmitidos os outros sete bits relativos ao código ASCII e o bit de paridade ("parity bit"), para auxiliar na detecção de falhas na transmissão. No final da transmissão é enviado um "bit 0" (sinal alto de corrente) para avisar que acabou a transmissão ("stop bit"). O protocolo de transmissão para os dados utiliza o código ASCII ("American Standard Code for Information Interchange"). A taxa de transmissão escolhida foi de 300 bauds.

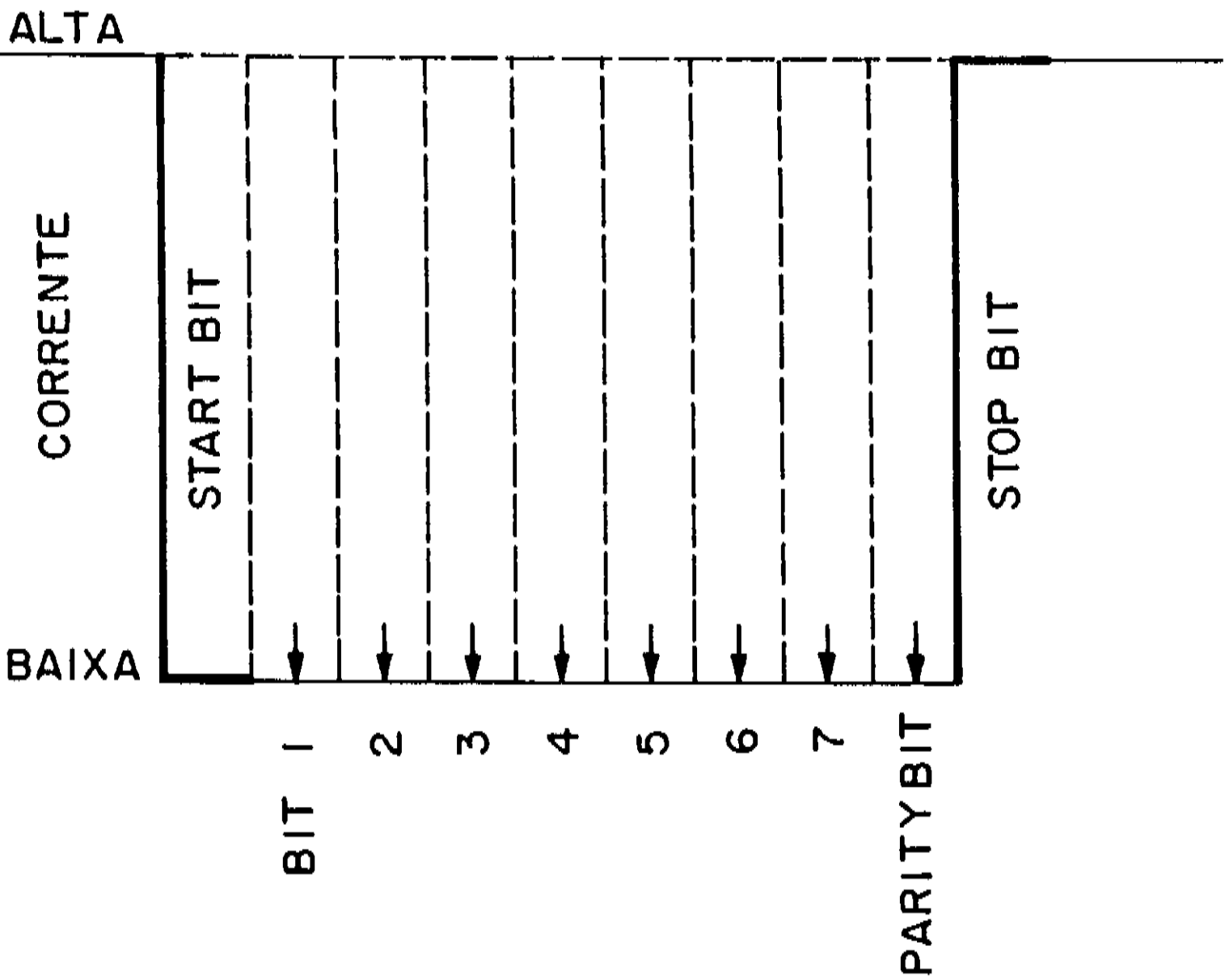


Fig. 7.1. O sinal de saída em corrente da interface ME 38750. Start bit = início da transmissão de dados; Stop bit = final de transmissão; Parity Bit = controle de erros na transmissão. A leitura é feita exatamente no meio do intervalo de tempo de cada bit para diminuir o erro na leitura.

7.1.2. Sistema de Computação MSX

O microcomputador utilizado para desenvolver a interface com o experimento é um microcomputador HB-8000, produzido pela Sharp, da linha MSX, com 64 Kbytes de memória RAM e uma unidade de disquetes de 5 1/4". Este computador foi escolhido por dois motivos principais:

a) O microcomputador MSX utiliza um microprocessador bem documentado (microprocessador Z80) [46-48] e comumente aplicado em instrumentação [49-51].

b) Possui uma formatação de disquetes compatível com as unidades de disquete dos microcomputadores da linha IBM-PC [52].

A unidade central de processamento do microcomputador MSX permite a programação de subrotinas na linguagem Assembler Z80, que é uma linguagem de computação de baixo nível, isto é, de difícil programação porém com altíssima velocidade de processamento. As subrotinas em Assembler são utilizadas nas funções de controle do processo que necessitam de alta velocidade (recepção de dados, conversões), enquanto a tela, arquivos, gráficos, etc. foi desenvolvida em BASIC, que é uma linguagem computacional de alto nível. A conjugação das duas linguagens proporciona alta velocidade nas operações de entrada e saída, juntamente com uma redução no tempo gasto com programação.

A possibilidade de serem transferidos os dados do microcomputador MSX para o microcomputador IBM-PC, permite a utilização de programas comerciais para o tratamento estatístico dos dados ou simplesmente a utilização de um computador de maior potência para analisar, arquivar e tratar os dados obtidos.

7.1.3. Potenciostato

O potenciostato que foi desenvolvido no Grupo de Interfaces apresenta as seguintes características [53]: o eletrodo de trabalho é mantido no potencial terra do potenciostato. O contra eletrodo pode receber uma corrente de até ± 10 A e uma tensão de até ± 13 V. A impedância de entrada do eletrodo de referência é de 10^{12} Ω , com possibilidades de duas entradas inversoras, cujas tensões se somam às tensões de "off-set" do aparelho.

As entradas externas permitem um controle do potenciostato através de gerador de rampa ou do microcomputador. O potenciostato opera em duas faixas de corrente: alta corrente (até 10 A) e baixa corrente (até 20 mA). Neste experimento o potenciostato operou em baixa corrente, com uma precisão na leitura da corrente de ± 10 μ A.

7.1.4. Interface de Recepção de Dados.

A Interface de Recepção de Dados depende de desenvolvimentos em circuitos ("hardware") e em programação ("software"), podendo ser subdividida em grupos distintos:

A porta de entrada/saída de dados.

O receptor em laço de corrente.

Os programas que irão controlar o experimento.

As inter-relações entre os grupos podem ser vistos na figura 7.2.

7.1.4.1. Interface de Entrada/Saída

Para proteger o barramento de dados do microcomputador MSX e possibilitar a utilização de várias portas de entrada/saída de dados digitais simultaneamente, foi escolhida a interface Periférica Programável 8255 ("Peripheral Programmable Interface"), PPI 8255 [54], [55]. Esta interface possibilita controlar saídas digitais (3 portas de 8 bits) que podem ser programadas como entrada ou saída, independente dos valores presentes no barramento de entrada da PPI 8255.

A transferência de dados entre o microcomputador e a PPI 8255 é realizada por um barramento bi-direcional de 8 bits que liga o barramento de dados do microcomputador (D0-D7) aos pinos de dados da 8255, D0-D7. A transferência de dados entre o microcomputador e a PPI 8255 requer instruções de leitura ("read"), \overline{RD} , ou escrita ("write"), \overline{WR} , de dados efetuadas nos

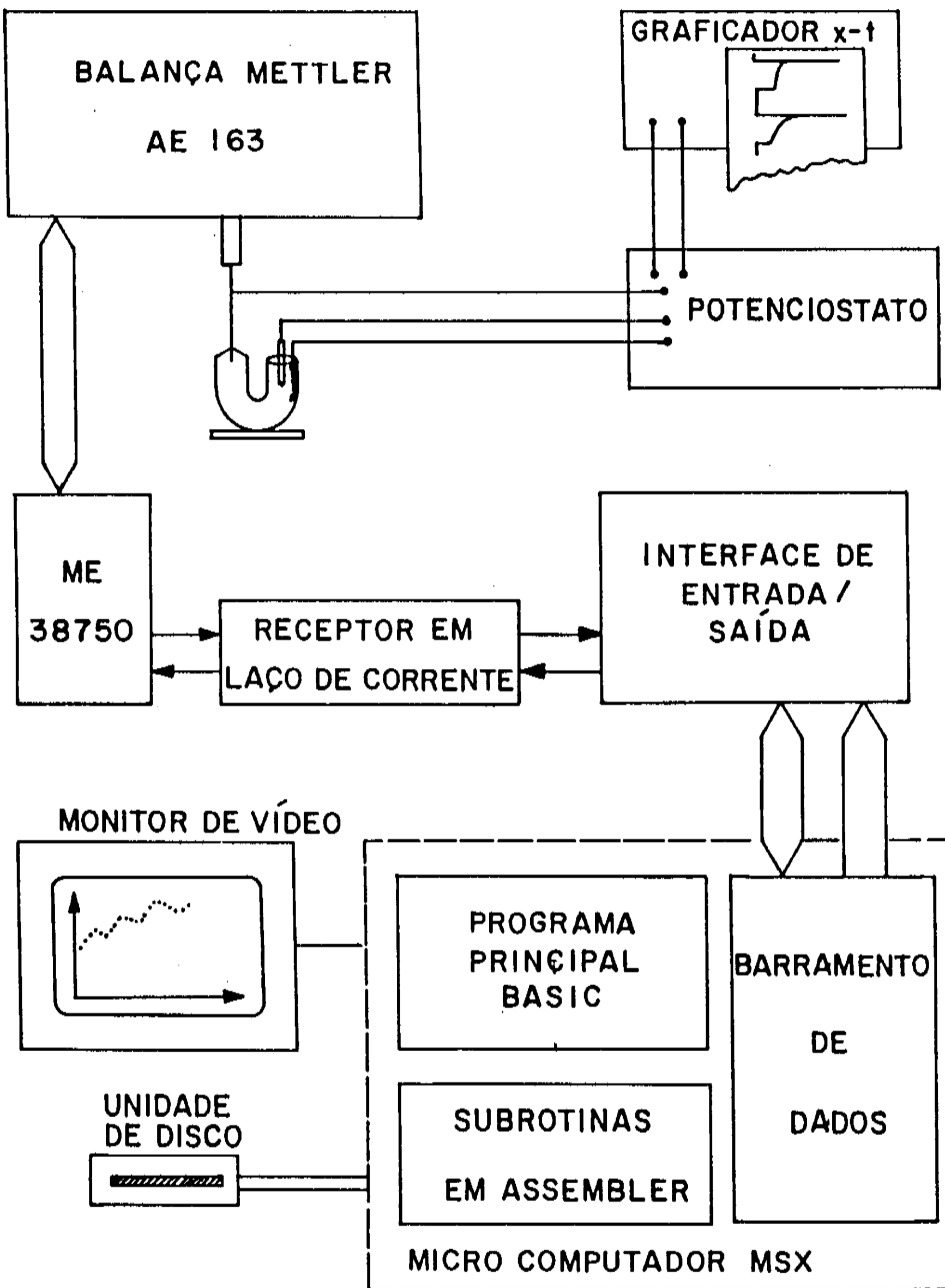


Fig. 7.2. Diagrama da Interface. Os sistemas de recepção e leitura de dados são controlados pelo microcomputador

endereços previamente decodificados para que a interface seja ativada através de seu pino de seleção do integrada ("chip select"), \overline{CS} .

A seleção do pino de \overline{CS} é realizada utilizando uma decodificação dos endereços utilizados nas operações de entrada ou saída de dados. O diagrama lógico desta decodificação é apresentado na figura 7.3.

Esta interface apresenta a vantagem de ser facilmente programada por "software", sem necessidade de lógicas eletrônicas adicionais. O comando para inicializar a interface no modo em que suas portas A, B e C alta (C4-C7) sejam saídas e a porta C baixa (C0-C3) entrada é dado em Assembler Z80 por

```
OUT (3Fh),81h
```

onde 3Fh indica o valor do endereço (barramento de endereços) e 81h o valor do dado a ser enviado à PPI 8255 (barramento de dados), ambos os valores em notação hexadecimal. Qualquer outra linguagem que possua opções de entrada/saída pode utilizar o mesmo endereço e a mesma palavra de controle para programar a PPI 8255.

Na tabela 7.1. são indicados os valores dos pinos de controle para as operações de entrada e saída programadas. Os valores de endereço de A8 até A2 são fixos para efetuar a decodificação do \overline{CS} e são escrito em linguagem hexadecimal como 3Ch ou em linguagem binária por 0011 11xxb, onde xx representam os endereços A1 e A0.

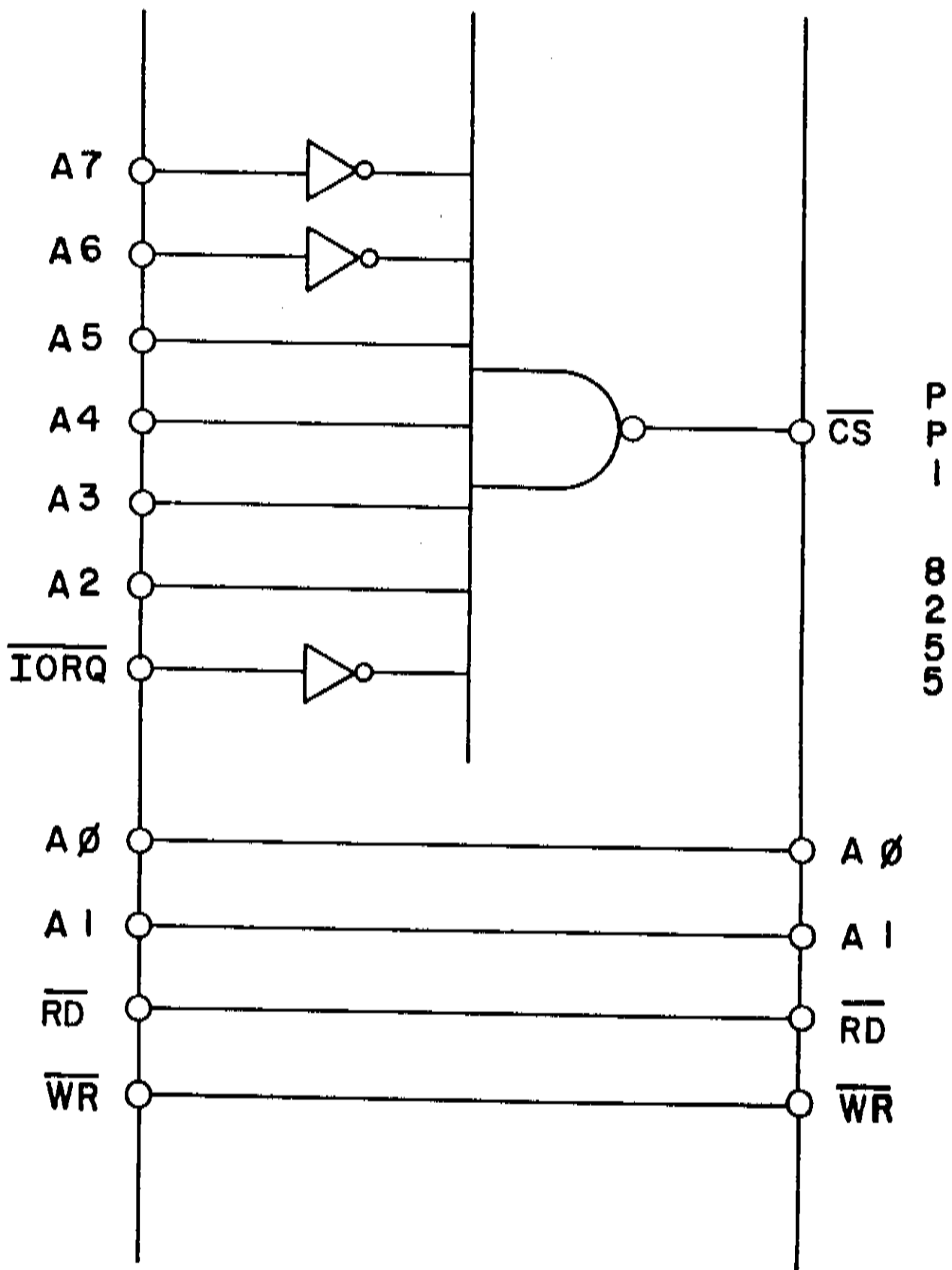


Fig. 7.3. Diagrama lógico dos endereços de controle e da decodificação do \overline{CS} entre o microprocessador Z80 e a PPI 8255.

Porta	A1	A0	\overline{RD}	\overline{WR}	\overline{CS}	Hexa
A saída	0	0	1	0	0	3C
B saída	0	1	1	0	0	3D
C saída	1	1	1	0	0	3E
C entr.	1	1	0	1	0	3F

Tab. 7.1. Endereços de controle para as operações de entrada/saída.

7.1.4.3. Receptor em Laço de Corrente

O Receptor em Laço de Corrente envia um sinal (corrente de 20 mA) continuamente até a interface ME38750, a qual controla uma chave eletrônica para interromper ou não a passagem desta corrente. Quando a ME 38750 não está transmitindo, o sinal de corrente permanece alto. O Receptor envia um sinal para a balança avisando que esta apto a receber os dados. A corrente enviada é parcialmente interrompida durante a transmissão dos dados. Um amplificador operacional converte o sinal de corrente em tensão, de forma a obter uma saída no nível lógico TTL ("Transistor-Transistor Logic"), 0 ou 5 V. Esta tensão é lida pela interface PPI 8255, que recebe o sinal da pesagem, que é interpretado pelo programa. O diagrama eletrônico do conversor é apresentado na fig. 7.4, sendo a seguir apresentado o diagrama em blocos do programa (fig. 7.5) e a codificação do programa receptor de dados em Assembler Z80.

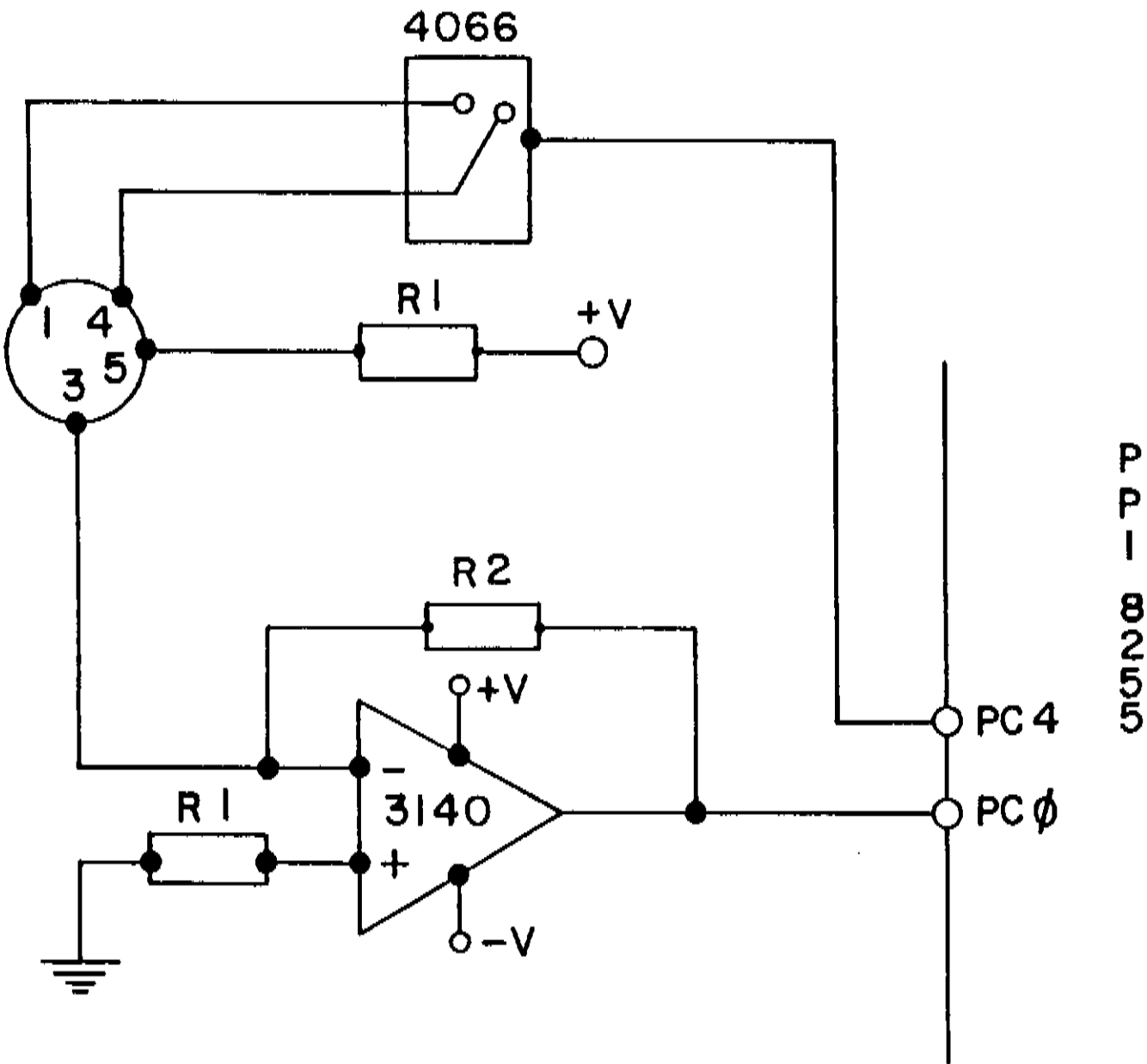


Fig. 7.4. O Receptor em laço de corrente. O círculo representa a conexão com a ME38760
 3140=Amplificador operacional 3140; R1=560 Ω;
 R2=220 Ω; 4066= CD4066; chave eletrônica CMOS;
 V_+ = +12 V e V_- = -12 V.

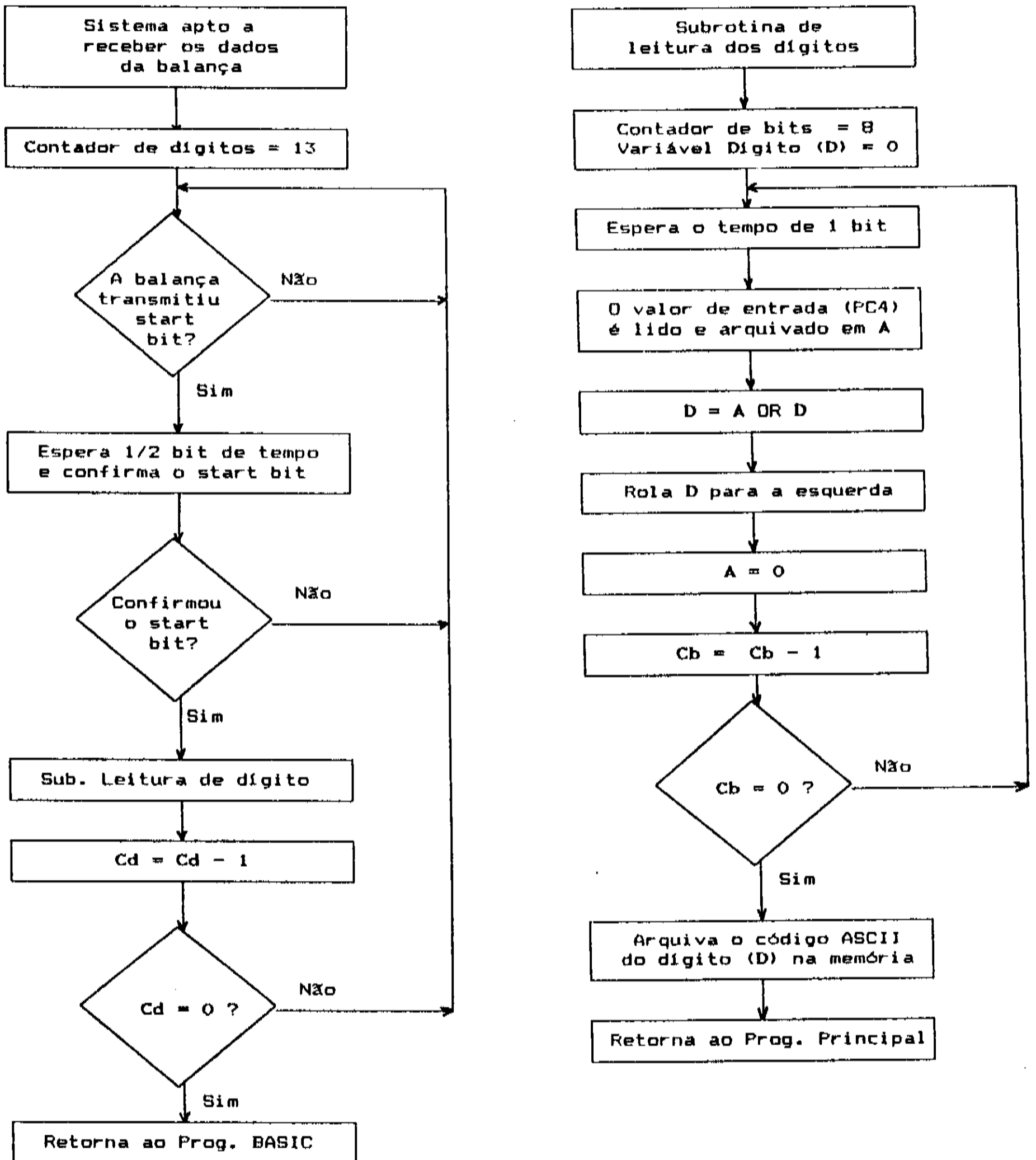


Fig. 7.5. Diagrama em bloco do Programa Controlador da Interface de Recepção de Dados.

7.1.4.4. Programação de Controle em Assembler Z80

Arquiva os bytes para a recepção dos dados

B000'	00	NOP	;BYTE 0
B001'	00	NOP	;1
B002'	00	NOP	;2
B003'	00	NOP	;3
B004'	00	NOP	;4
B005'	00	NOP	;5
B006'	00	NOP	;6
B007'	00	NOP	;7
B008'	00	NOP	;8
B009'	00	NOP	;9
B00A'	00	NOP	;A
B00B'	00	NOP	;B
B00C'	00	NOP	;BYTE C

Avisa a ME 38750 que pode principiar a enviar os dados

B00D'	0E 3E	LD C,X'3E'
B00F'	3E 10	LD A,X'10'
B011'	ED 79	OUT (C),A

Inicia o laço de recepção dos 12 bytes da pesagem

B013'	21 B000	LD HL,X'B000'
B016'	3E 0D	LD A,X'0D'
B018'	F5	INIC: PUSH AF
B019'	ED 78	DADOS: IN A,(C)
B01B'	E6 01	AND X'01'
B01D'	FE 00	CP 0
B01F'	20 F8	JR NZ,DADOS
B021'	CD B03A'	CALL TBIT
B024'	ED 78	IN A,(C)
B026'	E6 01	AND X'01'
B028'	FE 00	CP 0
B02A'	20 ED	JR NZ,DADOS
B02C'	CD B04B'	CALL RECEP
B02F'	F1	POP AF
B030'	3D	DEC A
B031'	FE 00	CP 0
B033'	20 E3	JR NZ,INIC
B035'	3E 00	LD A,X'00'
B037'	ED 79	OUT(C),A
B039'	C9	RET

Provoca um atraso de 1/2 bit para a leitura dos dados

B03A'	F5	TBIT:	PUSH AF
B03B'	3E FF		LD A,X'60'
B03D'	3D	TB1:	DEC A
B03E'	FE 00		CP 0
B040'	20 FB		JR NZ,TB1
B042'	3E FF		LD A,X'71'
B044'	3D	TB2:	DEC A
B045'	FE 00		CP 0
B047'	20 FB		JR NZ,TB2
B049'	F1		POP AF
B04A'	C9		RET

A recepção dos oito bits de cada byte

B04B'	F5	RECEP:	PUSH AF
B04C'	3E 08		LD A,08
B04E'	06 00		LD B,00
B050'	F5	RC1:	PUSH AF
B051'	CD B03A'		CALL TBIT
B054'	CD B03A'		CALL TBIT
B057'	ED 78		IN A,(C)
B059'	16 01		LD D,01
B05B'	A2		AND D
B05C'	0F		RRCA
B05D'	B0		OR B
B05E'	0F		RRCA
B05F'	47		LD B,A
B060'	F1		POP AF
B061'	3D		DEC A
B062'	FE 00		CP 0
B064'	20 EA		JR NZ,RC1
B066'	78		LD A,B
B067'	17		RLA
B068'	E6 7F		AND 7F
B06A'	77		LD (HL),A
B06B'	23		INC HL
B06C'	F1		POP AF
B06D'	C9		RET

7.2. A Fonte de Corrente

Foi desenvolvida uma fonte de corrente, para operar em tensões mais elevadas do que as possíveis de serem obtidas pelo potenciostato (até ± 13 V), para possibilitar a realização de ensaios sobre a anodização do alumínio.

A fonte de corrente foi projetado para uma potência máxima de 24 W (corrente e tensão máximas de 200 mA e 120 V). A fonte de corrente necessita de uma fonte de tensão contínua para o fornecimento de potência ao sistema, atuando como um regulador de corrente.

Para ilustrar a discussão sobre o funcionamento da fonte de corrente e sua manutenção, são apresentadas as figuras 7.6 e 7.7, onde se apresentam vistas frontal e posterior da mesma.

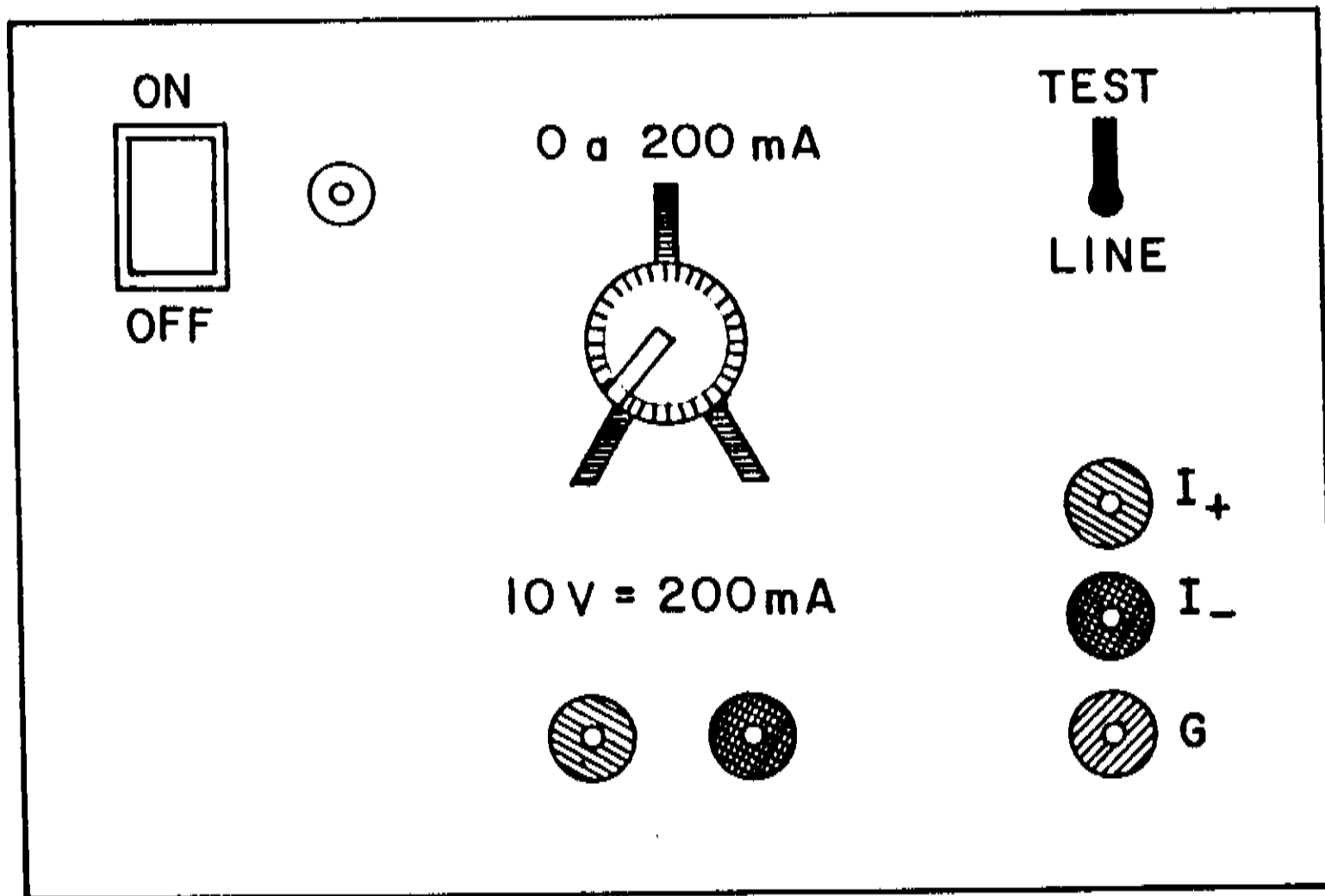


Fig. 7.6. Vista frontal da fonte de corrente.

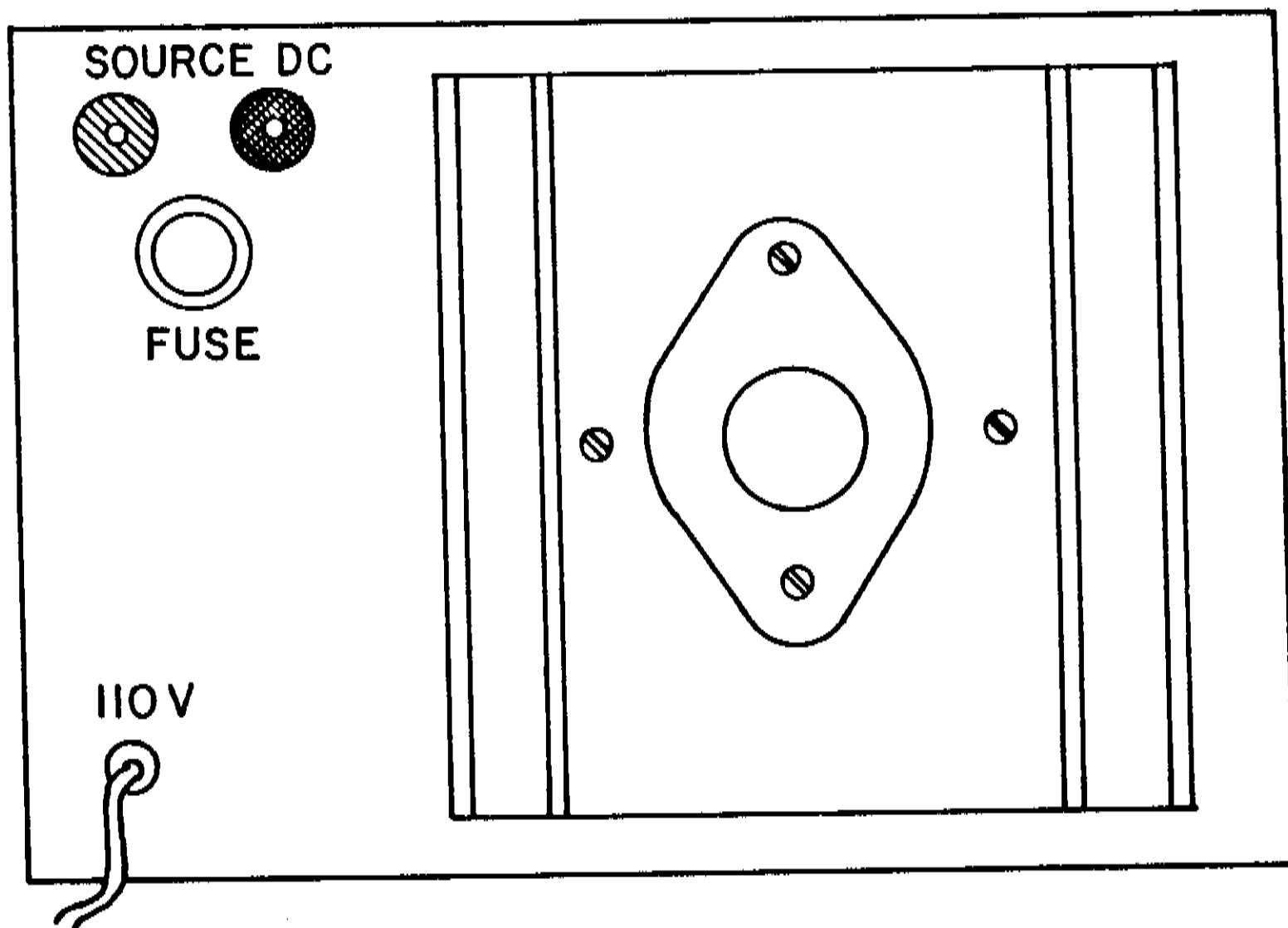


Fig. 7.7. Vista posterior da fonte de corrente.

As ligações posteriores da fonte de corrente (SOURCE DC) são ligadas à fonte de potência externa. A chave TEST-LINE deve ser ligada em TEST durante a escolha da corrente regulada desejada na saída. A saída da corrente regulada é obtida entre os bornes I_+ e I_- . Enquanto a chave estiver em TEST, a saída não está alimentada, podendo ser conectada aos eletrodos de trabalho e contra eletrodo.

A corrente é regulada através do potenciômetro, com um ajuste grosseiro pela marcação da tampa frontal. O ajuste fino é realizado por meio da leitura da queda de tensão em uma resistência conhecida. A tensão que irá indicar a corrente (10 V=200 mA) é lida por um voltímetro ligado na saída logo abaixo do potenciômetro.

Após escolher a corrente conveniente ao experimento, a célula eletroquímica pode ser alimentada por meio da mudança da chave de TEST para LINE. A corrente passa a circular entre os dois eletrodos, sendo interrompida quando a chave retornar à posição TEST.

O diagrama eletrônico da fonte de corrente é apresentado na fig. 7.8.

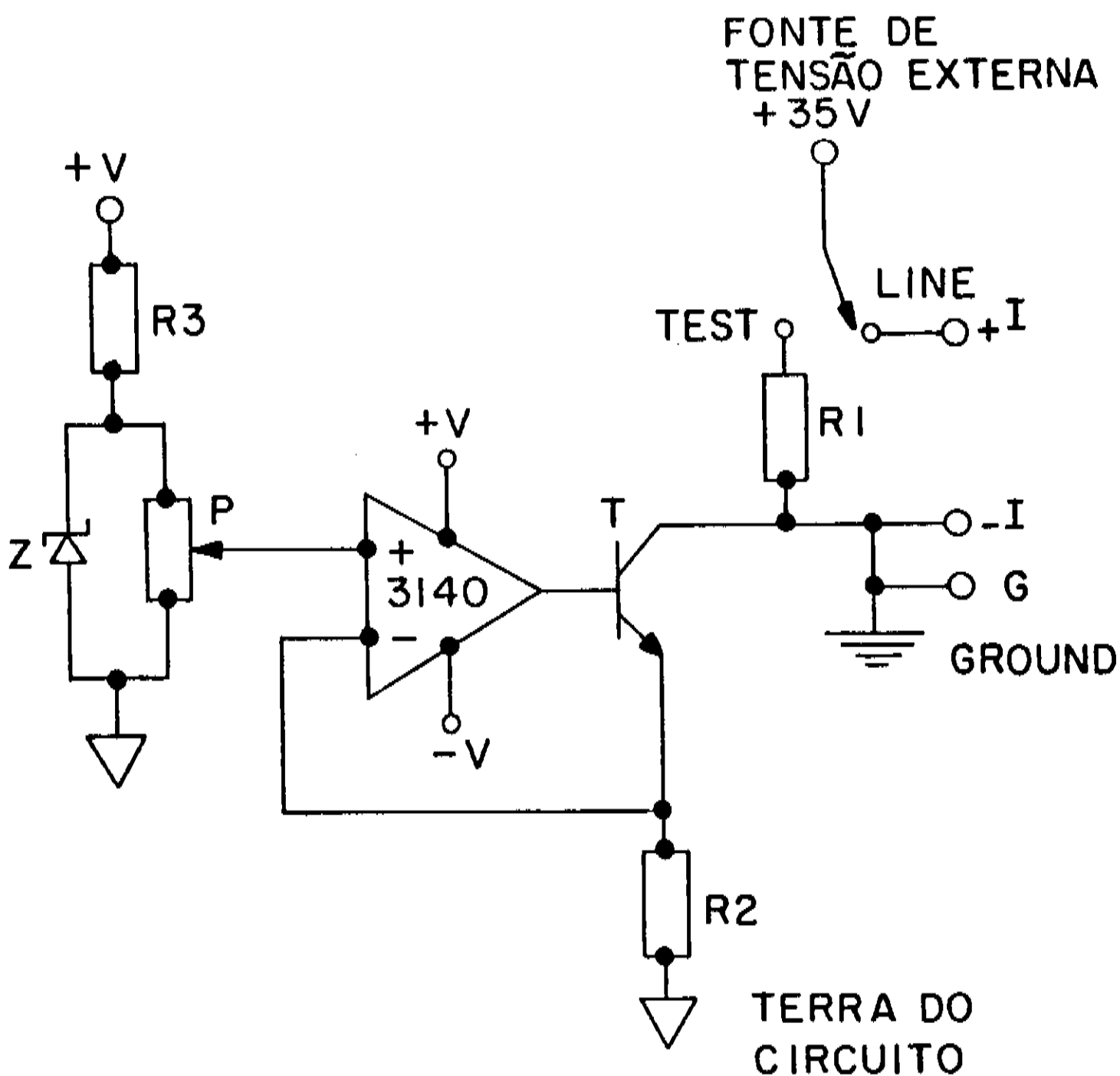


Fig. 7.8. Diagrama eletrônico da fonte de corrente. O terra do circuito é ligado ao negativo (ou terra) da fonte externa. 3140=Amplificador operacional 3140; T=BUX 82 NPN; R1=5 Ω ; R2=50 Ω , 1 W; R3=820 Ω ; P=Potenciometro 10 K Ω ; Z=Diodo Zener 10 V; I₊=Saída da corrente; I₋=Entrada da corrente; G = Ground, terra da montagem experimental e ∇ terra do circuito (entre V₊ e V₋).

1. "Corrosion: Aqueous Processes and Passive Films - Treatise on Material Science and Technology", vol.3, editado por J.C. Scully; cap. "Anodic Films on Aluminium", G. E. Thompson e G. C. Wood, Academic Press Inc., London NW1, 1983.
2. J.W. Diggle, T. C. Downie e G. W. Goulding, "Anodic Oxide Films on Aluminium", *Chem. Rev.*, vol 69, pg. 365-405, 1969.
3. "Metal Handbook", 8º volume, editado pela ASM, "Metallographic Practice Generally Applicable to all Metal", H.E. Knechtel, W.F. Kindle, J. L. McCall e R.D. Buchett, 8º ed., 1973.
4. Keller, M.S. Hunter e D.L. Robinson, "Structural Features of Oxide Coatings on Aluminium", *J. Electrochem. Soc.*, vol 100(9), pg. 411-419, 1953.
5. K. V. Heber, "Studies on Porous Al_2O_3 Growth - I Physical Model", *Electrochim. Acta*, vol. 23, pg. 127-133, 1978.
6. O. Teschke, M.U. Kleinke e F. Galembeck, "Wettability Effect on the Corrosion Kinetics of Iron Anodes in Sulfuric Acid Solutions", *J. Electrochem. Soc.*, vol. 135, pg. 2188-2193, 1988.
7. Duncan James Shaw, "Introdução à Química dos Colóides e de Superfícies", tradução: Jurgen Heinrich Maar, Edgar Blücher, Ed. da Universidade de São Paulo, 1975.
8. A. Marmur, "The Role of Thin Films in Wetting", *Revue Phys. Appl.*, vol 23, pg. 1039-1045, 1988.

9. G.K. Batchelor, "An Introduction to Fluid Dynamics", (1^o ed. 1967), Cambridge University Press, 1987.
10. Arthur W. Adamson, "Physical Chemistry of Surfaces", 2^o ed., Ed. Interscience Publishers, John Wiley & Sons, 1967.
11. O. Teschke, M.U. Kleinke e F. Galembeck, "Stability and Breakdown of Anodic Films on Iron and Aluminium Electrodes", aceito pelo *J. Coll. Sci.*
12. H. Franklin, "Structure of Non-Porous Anodic Films on Aluminum", *Nature*, **180**, pg.1470-1471, 1957
13. L.E. Scriven e C.V. Sterling, "The Marangoni Effects", *Nature*, vol 187, pg 186-188, 1960.
14. C. Normand, Y.Pomeau e M.Velarde, "Convective Instability: a Physicist's Approach", *Rev. Mod. Phys.*, vol 49(3), pg 561-624, 1977.
15. Walter J. Weber, Jr. "Physicochemical Processes for Water Quality Control", Wiley-Interscience, John Wiley & Sons, 1972.
16. T.K. Sherwood, R.L. Pigford e C.R. Wilke, "Mass Transfer", Mc Graw-Hill, Inc. 1975
17. S.R.M. Ellis e M. Biddulph, "Interfacial Turbulence Measurements", *Chem. Eng. Sci.*, vol. 21, pg. 1107-1109, 1966
18. R. Alkire, D. Ernsberger e T. R. Beck, "Ocurrence of Salt Films during Repassivation of Newly Generated Metal Surfaces", *J. Electrochem. Soc.*, vol. 125(9), pg. 1382-1388, 1978.

19. R. Russel and J. Newman, "Anodic Dissolution of Iron in Acidic Sulfate Electrolytes", *J. Electrochem. Soc.*, **134(5)**, pg. 1051-1059, 1987.
20. C.V. Sterling e L.E. Scriven, "Interfacial Turbulence: Hydrodynamic Instability and the Marangoni Effect", *Amer. Inst. Chem. Engrs. J.*, vol **5(4)**, pg. 514-523, 1959.
21. R.A. Robinson e R.H. Stokes, "Electrolyte Solutions", London, Butterworths Scientific Publications, 1955
22. L.E. Scriven e C.V. Sterling, "On Cellular Convection Driven by Surface-tension Gradients: Effects of the Mean Surface Tension and Surface Viscosity", *J. Fluid Mech.*, vol. **19**, pg. 321-340, 1964
23. M.G. Velarde e C. Normand, "Convection", *Scientific American*, pg 78-93, July 1980.
24. P.G. de Gennes, "Wetting: Statics and Dynamics", *Rev. Mod. Phys.*, vol. **57(3)**, pg. 827-863, 1985.
25. O.J. Murphy e J.S. Wainright, "Determination of Potentials of Zero Charge for Solid Metal/Solution Interfaces", *J. Electrochem. Soc.*, vol **135(1)**, pg. 138-143, 1988.
26. I. Morcos, "Double Layer Structure and the Phenomena of Wetting", *J. of Coll. Interface Sci*, vol **37(2)**, pg. 410-421, 1971.

27. A. N. Frunkin, A. Gorodetzkaia, B. Kabanov e N.Nekrassov, *Phys. Z. Sowjetunion*, 1, 225, 1932, citado em O. Teschke, M. A. Tenam e F. Galembeck, "Wetting Effect on the Hydrodynamics of Thin-Film Formation", a ser publicado no *J. of Colloid Interface Science*. N. Balashova e A. Frunkin, *Compt. Rend. Acad. Sci. URSS*, 20, pg. 449, 1938 na referência 25.
28. H. de Hek, R.J. Stol e P.L. de Bruyn, "Hidrolisis-Precipitation of Aluminium(III) Solutions 3. The Role of the Sulfate Ion", *J. of Coll. Interface Sci.*, vol. 64(1), pg. 72-89, 1978.
29. J. Hitzig, K. Jüttner, W. J. Lorenz e W. Paastich, "AC-Impedance Measurements on Corroded Porous Aluminium Oxide Films", *J. Electrochem. Soc.*, vol. 133(5), pg. 887-892, 1986.
30. F. Mansfeld e M. W. Kending, "Evaluation of Anodized Aluminium Surfaces with Electrochemical Impedance Spectroscopy", *J. Electrochem. Soc.*, vol 135(4), pg. 828-833, 1988.
31. C. Cherki e J. Szejka, "Study by Nuclear Microanalysis and O^{18} Tracer Techniques of the Oxygen Transport Processes and the Growth Laws for Porous Anodic Oxide Layers on Aluminium", *J. Electrochem. Soc.*, vol 120(06), pg. 784-791, 1973.
32. R.B. Mason e P.E. Fowle, "Anodic Behavior of Aluminum and its Alloys in Sulfuric Acid Electrolytes", *J. Electrochem. Soc.*, vol. 101(2), pg. 53-59, 1953.
33. R. C. Spooner, "The Anodic Treatment of Aluminum in Sulfuric Acid Solutions", *J. Electrochem. Soc.*, vol. 102(4), pg. 156-162, 1954.

34. "Handbook of Chemistry and Physics", editor Robert. C. Weast, 66^o ed., CRC Press Inc., 1986.
35. H.K. Kuiken e R.P. Tijburg, "Centrifugal Etching: A Promising New Tool to Achieve Deep Etching Results", *J. Electrochem. Soc.*, vol 130(8), pg. 1722-1729, 1983.
36. O. Teschke, F. Galembeck e M.A. Tenan, "Oscilating Behavior of the Iron Anodes: Effect of Electrode Wetting", *Langmuir*, vol 3(3), pg. 400-404, 1987
37. O. Teschke, M.A. Tenan e F. Galembeck, "Wetting Effect on the Hydrodynamics of Thin-Film Formation", *J. of Coll. Interface Sci.*, vol 127(1), pg. 88-95, 1989.
38. O. Teschke e M.A. Tenan, "Precursor Films and Corrosion: Wetting and Hydrodynamics Aspects", *Langmuir*, vol 4(1), pg. 234-236, 1988.
39. M.A. Tenan, O. Teschke e M.U. Kleinke, "Efeitos da tensão Superficial e Hidrodinâmicos na Corrosão de Eletrodo de Ferro", O. Teschke, M.A. Tenan e M.U. Kleinke, *An. VI Simp. bras. Eletroq. Eletroan.*, pg. 354-360, 1988.
40. "Principles and Applications of Electrochemistry", D.R. Crow, 2^o edição, (1^o ed 1974), Chapman and Hall Ltd, London, 1979.
41. Gmelin "Handbuck du Anorganischen Chemic Teil B1", Springer, Berlin, 1973.
42. O. Teschke, M.U. Kleinke e F. Galembeck, "Wettability Effect on Stability and Brakdown of Anodic Films on Iron and Aluminum Electrodes", aceito para publicação pelo *Langmuir*.

43. Manual de utilização da Balança Mettler AE163, publicação da Mettler Instrumente ME-701 137,1982.
44. Instruções para a instalação da Interface Mettler ME-38750, publicação da Mettler Instrumente ME 701 202,1982.
45. Informações suplementares para a Interface Mettler ME-38750, publicação da Mettler Instrumente ME 701 272,1982.1.13
46. "Z80 Microcomputer Devices Technical Manual", Mostek.
47. E.Nichols, J.C.Nichols e P.R. Rony, "Z80 Microprocessor Programing & Interfacing - Book 1", Hopward W. Sams& Co., Inc. Indiana, 1979
48. Maldonado Jr. *et al.*, "Aprofundando-se no MSX", Ed. Aleph, 1986
49. F. Ogiba e F.P. Livi, "A digitalização de Formas de Onda como Alternativa ao Registro Gráfico em Tempo Real", *Rev. de Fis. Aplicada e Instrument.*, vol. 2(2), pg. 182-190, 1987.
50. M.U. Kleinke, D.M. Soares e O. Teschke. "Construção e testes de um Protótipo de um Eletrolisador Tipo Filtro Prensa", *An. do V Cong. bras. Elet. eletroan.*, pg. 510-515, 1988.
51. Apostila do curso de pós graduação "Introdução aos Microprocessadores I e II", Helmut Dispert, Dep. de Física Aplicada, Instituto de Física, UNICAMP, 1987.
52. R.P. Silva Jr., "Usando o Disk-Drive no MSX", Aleph, 1986.

-
53. D.M. Soares, A.D.Favoretto e O. Teschke. "Potenciostato com 10 Amperes para Testes de Eletrodos Simulando Condições Existentes em Eletrolisadores Alcalinos", *An. do III Cong. bras. Elet. eletroan.*, pg. 569-573, 1982.
54. "Intel 8080 Microcomputer System User's Manual", 1975.
55. J.B.Peatman, "Microcomputer-based Design", 7^o ed., McGraw Hill International Book Company, 1982.
56. G.L. Grines Jr., "Insoluble Monolayers at Liquid-Gas Interfaces", Interscience, NY, 1966