

Fabricación de alúmina anódica porosa de bajo costo: Un estudio comparativo de la morfología producida por uno y dos pasos de anodizado

Low cost fabrication of porous anodic alumina:
A comparative study of the morphology produced by one- and two-steps of anodization

César Leandro Londoño Calderón¹, Sandra Menchaca Nal¹,
Diana Carolina Pardo Saavedra², Josefina Silveyra²,
Leandro Martín Socolovsky², Laura Gabriela Pampillo²,
Ricardo Martínez García³

¹ Instituto de Tecnología en Polímeros y Nanotecnología, ITPN-CONICET, Facultad de Ingeniería, Universidad de Buenos Aires, CP: 1127, Buenos Aires, BA
e-mail: clondono@fi.uba.ar; smenchaca@fi.uba.ar

² Laboratorio de Sólidos Amorfos, INTECIN-CONICET, Facultad de Ingeniería, Universidad de Buenos Aires, CP: 1063, Buenos Aires, BA
e-mail: dparado@fi.uba.ar; jsilveyra@fi.uba.ar; lsocolovsky@fi.uba.ar; lpampillo@fi.uba.ar

³ Facultad de Recursos Naturales, Universidad Nacional de Formosa – CONICET, Campus Universitario, Módulo I, Av. Gutnisky 3200, Formosa, Argentina
e-mail: rmartinez@fi.uba.ar

RESUMEN

Se describe un método simple y barato para la fabricación de moldes de alúmina nanoporosa, con potenciales aplicaciones para la fabricación de nanohilos. Se utiliza como materia prima un aluminio de grado comercial. Los moldes nanoporosos fabricados tienen un diámetro promedio de poros de (20 ± 4) nm. El proceso de fabricación consta de dos etapas de anodizado. Se detallan ambas etapas de anodizado y se caracteriza el material que se obtiene como resultado de cada una de ellas. Los moldes nanoporosos obtenidos con dos pasos de anodizado tienen la distribución más estrecha de tamaño de poros, mejor circularidad y orden espacial. En dichos moldes se crecen nanohilos a base de ferrita de cobalto (CoFe_2O_4). Para hacerlo, se usa un método simple y un equipamiento sencillo. Mediante microscopía electrónica se hace una caracterización morfológica de las plantillas y de los nanohilos obtenidos.

Palabras clave: Alúmina nanoporosa, sustratos PAA, moldes nanoporosos, nanohilos.

ABSTRACT

A simple and low cost method for the fabrication of Nanoporous alumina templates with potential applications for nanowires fabrication is described. As raw material, commercial aluminum has been used. The nanoporous templates obtained have a mean pore diameter of (20 ± 4) nm. The fabrication process consists mainly of two-step anodization. Both steps are described in detail, the obtained material for each anodization step is characterized. The Nanoporous template obtained after two-step anodization present a narrow distribution of the porous size, a better circularity and homogeneous distribution. Cobalt ferrite (CoFe_2O_4) nanowires structures have been synthesized from the obtained alumina templates. A simple equipment method has been developed. A morphological characterization of the obtained templates and nanowires, by the use of electron microscopy techniques, is also presented.

Keywords: Nanoporous alumina, PAA substrates, nanoporous template, nanowires.

1. INTRODUCCIÓN

La fabricación de alúmina anódica porosa (PAA, por su nombre en inglés, Porous Anodic Alumina) por medio de anodizado de aluminio se ha estudiado por más de 40 años [1] y existen numerosas variantes de fabricación debido al número de variables que toman parte del proceso (tiempo, concentración, temperatura, voltaje, entre otras) [2-4]. El proceso de anodizado en dos etapas [5] permite obtener nanoestructuras porosas altamente ordenadas en las que se puede controlar de manera precisa el tamaño de poro. Los materiales así obtenidos tienen aplicaciones en varios procesos tecnológicos. Las principales aplicaciones se enfocan en sensores (biológicos, ópticos, etc.), remediación ambiental, separación molecular, catálisis, almacenamiento de energía, liberación controlada de drogas y moldes nanoporosos para la fabricación de nanohilos [6-13]. Para su uso como moldes de nanohilos es importante tener en cuenta determinados detalles durante la fabricación del PAA, como son: favorecer un auto-ordenamiento de los poros durante su nucleación y crecimiento, obtener una distribución estrecha de tamaño de poros y una adecuada circularidad de los mismos.

Para obtener moldes con estas características se han desarrollado varios métodos, algunos más caros de implementar que otros. El costo del método está asociado al tipo de materia prima y equipamiento empleado. Los métodos más caros emplean ánodos de aluminio de alta pureza ($\geq 99.995\%$), electrodos de referencia, atmósferas inertes y criostatos para controlar la temperatura cerca de cero grados Celsius [5,14-21]. Los métodos más baratos se implementan sustituyendo Al de alta pureza por aluminio comercial ($\leq 99.5\%$, o de baja pureza), reemplazando el criostato por equipamiento artesanal desarrollado en el laboratorio y eliminando el uso de atmósferas inertes [22-27]. Estas simplificaciones al proceso de obtención de películas PAA deben hacerse teniendo en cuenta el compromiso existente entre abaratar costos y lograr un molde con la morfología adecuada para crecer nanohilos. La morfología de los moldes porosos obtenidos dependen de la superficie inicial de anodizado y, por lo tanto, de los tratamientos previos que se hagan sobre el Al [28]. Esta condición hace que los procesos de anodizado de aluminio para obtener estructuras porosas de buena calidad sean de por sí costosos. Sin embargo, STĘPNIOWSKI *et al.* [29] plantearon recientemente que el principal factor que encarece la producción de moldes PAA es el Al de alta pureza. Además, ZARASKA *et al.* [30] sugieren que los costos de fabricación de arreglos de nanohilos pueden ser reducidos 500 veces si el molde poroso es preparado a partir de la aleación AA1050 (de baja pureza). La producción de 1 cm^2 de PAA fabricado a partir de Al de alta pureza cuesta alrededor de cientos de euros. Por otro lado, el valor de la misma cantidad de material fabricado a partir de aluminio de baja pureza es de alrededor de medio euro. Además, KNAACK *et al.* [17] estiman el coste total del montaje experimental, incluyendo equipamiento, aluminio de alta pureza y químicos entre 3000 y 5000 dólares.

En este trabajo se describe un método simple y barato, en el cual se sustituye el uso de equipamiento comercial, como criostatos, potenciostatos y electrodos de referencia, por un montaje experimental artesanal. La principal ventaja del método que se explica a continuación es que combina un sistema de refrigeración de bajo costo [17], con el empleo de aluminio comercial como materia prima. A pesar del abaratamiento y simplificación del método se logra un control de temperatura que permite la obtención de poros en un régimen cercano al de auto-ordenamiento, diferenciándose así de reportes previos [23]. Por otro lado, se estudian comparativamente las propiedades morfológicas (tamaño y densidad de poros, porosidad, distribución de tamaños de poro, circularidad promedio y ordenamiento espacial) que se obtienen al anodizar en uno y dos pasos. En contraste con otros trabajos que se enfocan sólo en algunas propiedades morfológicas (por ejemplo diámetros de poro y ordenamiento) para uno, dos y tres pasos de anodizado, sobre aluminio de alta pureza y en montajes experimentales costosos [26]. Por último, se reporta la posibilidad de emplear estos moldes porosos económicos para fabricar nanohilos de ferrita de cobalto, CoFe_2O_4 . Este proceso de fabricación ha sido reportado previamente sobre moldes porosos fabricados en aluminio de alta pureza [31].

2. MATERIALES Y MÉTODOS

2.1 Preparación del molde nanoporoso de alúmina

Para fabricar el molde nanoporoso de alúmina se usa como materia prima una lámina de aluminio comercial (dimensiones: 25 mm x 25 mm x 0.57 mm).

La lámina de aluminio se lava en dos pasos, primero con agua y detergente, y luego con acetona. La muestra limpia se trata térmicamente a $500\text{ }^\circ\text{C}$ por 3 horas en atmósfera ambiente. Este calentamiento da lugar a la formación de una capa superficial de alúmina (Al_2O_3). Para eliminar esta capa de óxido, la muestra se trata con una solución acuosa de ácido clorhídrico (HCl), ácido nítrico (HNO_3), y ácido fluorhídrico (HF) en la siguiente proporción: 20 ml HCl, 10 ml HNO_3 , y 1 ml HF, en 69 ml de agua destilada. Para garantizar un ataque químico uniforme, la lámina debe sumergirse en la solución ácida por 10 segundos a $60\text{ }^\circ\text{C}$ con una

agitación constante.

Para realizar los procesos de electropulido y anodizado, se fabrica un set experimental que consiste de un envase de poliestireno, un vaso de precipitado de vidrio, cables de cobre, etc. La Figura 1 muestra un esquema de este diseño experimental y una foto del mismo.

Para mantener constante la diferencia de potencial (20 V) entre la lámina de aluminio que será procesada y el electrodo inerte, se usa una fuente de potencia (KEPCO, modelo BOP50-2M). Se usa un electrodo de platino/titanio como electrodo inerte para evitar la contaminación del electrolito, lo que de ocurrir afectaría la obtención del molde poroso. La lámina de aluminio (materia prima para la fabricación del molde) y el electrodo inerte son el ánodo y cátodo de esta celda electroquímica. Como electrolito, para el proceso de electropulido, se emplea una solución acuosa de ácido perclórico (HClO_4) y etanol (25 y 75 ml respectivamente). Para favorecer una reacción homogénea, el electropulido debe hacerse bajo una agitación constante durante 60 segundos. Es importante mantener controlada la temperatura de la reacción para evitar daños en la muestra, para hacerlo usamos un baño de hielo como parte de nuestro diseño experimental.

El proceso de anodizado consta de dos pasos, llamados primer y segundo anodizado. Para realizar un estudio del efecto que tienen cada uno de estos pasos en la morfología de la lámina tratada, se preparan dos muestras. La primera, que llamaremos PAA-1, es la muestra que se obtiene tras el primer paso de anodizado; la segunda, PAA-2, es la muestra obtenida tras realizarse el proceso completo (es el molde nanoporoso en el que se crecerán los nanohilos). PAA-1 se anodiza durante 1 hora, y PAA-2 durante 1 hora para el primer paso de anodizado y 2 horas para el segundo.

Dos procesos de anodizado son realizados usando una solución acuosa de ácido sulfúrico (H_2SO_4) con una concentración equivalente a un 11% de H_2SO_4 en el volumen total. Se debe aplicar una diferencia de potencial de 20 V entre la lámina de aluminio y el electrodo inerte. El proceso se debe realizar agitando constantemente el electrolito, y controlando su temperatura por debajo de los 15 °C.

Entre el primer y segundo paso de anodizado (muestra PAA-2) la muestra debe sumergirse en una solución acuosa (100 ml) que contiene 1.8 g de trióxido de cromo (CrO_3) y 7.1 ml de ácido fosfórico (H_3PO_4) a 60 °C. MONTERO-MORENO *et al.* [32], sugieren que el tiempo necesario en minutos para disolver el óxido de aluminio producido durante el primer anodizado, debería ser al menos el doble que el espesor de la capa de alúmina en μm . En este trabajo se emplean 3 horas como tiempo de duración del proceso, el cual es reportado por otros autores como tiempo suficiente para lograr una remoción selectiva de la capa de alúmina [6,12]. Este ataque químico intermedio garantiza la obtención de un orden espacial adecuado de la estructura porosa del molde.

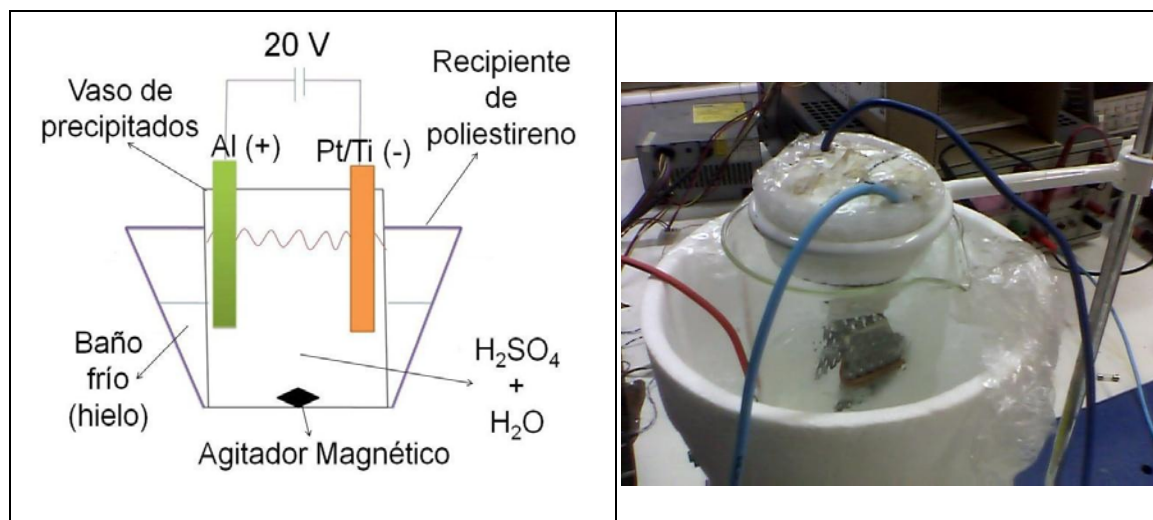


Figura 1: Esquema del montaje experimental para llevar a cabo los procesos de electropulido y anodizado durante la fabricación de películas de alúmina nanoporosa (izquierda). Foto del montaje experimental de bajo costo (derecha). Se ilustra la simplicidad del set experimental y de los materiales utilizados.

2.2 Crecimiento de los nanohilos en el molde nanoporoso de alúmina

El molde nanoporoso de alúmina (muestra PAA-2) se usa para crecer nanohilos (NHs) de ferrita de cobalto CoFe_2O_4 . Para hacerlo, se llena la nanoestructura porosa del molde con el precursor químico de la ferrita. Este proceso consta de dos pasos: la preparación del precursor y el llenado de los poros.

El precursor químico de la fase CoFe_2O_4 se prepara mezclando sales de nitrato de hierro III noahidratado, $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, y cloruro de cobalto II hexahidratado, $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, disueltas en agua destilada con una relación estequiométrica Fe:Co=2:1. Este precursor acuoso es introducido en los nanoporos del molde con ayuda de vacío. Para hacerlo, el molde PAA-2 se coloca dentro de un kitasato que se conecta a una bomba de vacío mecánica. Durante 15 minutos se hace un vacío del orden de 10^{-2} Torr, y luego, manteniendo el vacío, se añade la solución acuosa de sales en el interior del kitasato. De esta forma el molde nanoporoso queda sumergido en la solución precursora, manteniéndose así durante otros 15 minutos con el vacío aplicado. Cuando el aire es extraído de los poros, éstos se llenan del precursor químico de la ferrita.

El molde PAA-2 lleno con la solución acuosa de sales de hierro y cobalto se somete a un tratamiento térmico en dos etapas. Primero, un calentamiento a $80\text{ }^\circ\text{C}$ por 12 horas para deshidratar, y segundo, un tratamiento a $300\text{ }^\circ\text{C}$ por 5 horas para descomponer el precursor químico y permitir la recombinación de los iones Fe^{3+} y Co^{2+} que da lugar a la formación de los NHs de CoFe_2O_4 dentro de los nanoporos del molde. Este es un método ya establecido para la obtención de estos nanohilos en nanoestructuras porosas altamente ordenadas [31,33-35].

2.3 Caracterización

La microscopía electrónica de barrido (SEM) se usa para evaluar la morfología de los moldes de alúmina porosa. Las micrografías SEM se procesan mediante un software de procesamiento de imágenes (ImageJ-1.46r [36]). La composición se analiza mediante espectroscopia de energía dispersiva de rayos-X (EDX por su nombre en inglés, Energy-Dispersive X-ray spectroscopy). Estas medidas se realizan empleando un Microscopio Electrónico de Barrido de Emisión de campo, marca Carl Zeiss NTS modelo Supra 40 con un cañón de emisión de campo operado a 3kV.

Para monitorear la nucleación y el crecimiento de los poros en tiempo real, las curvas de densidad de corriente en función del tiempo se registran mediante un multímetro Hewlett Packard 34401 A. Los datos de las curvas se adquieren a una velocidad de 22 puntos/segundo.

Los NHs crecidos en el molde PAA-2 se caracterizan morfológicamente usando microscopía electrónica de transmisión (TEM) y de barrido (SEM). El Microscopio electrónico de transmisión es un equipo marca JEOL JEM-1010.

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

En la Figura 2a se muestra una micrografía SEM de la lámina de aluminio usada como materia prima de partida para la fabricación del molde nanoporoso de alúmina. La estructura porosa finalmente obtenida está fuertemente relacionada con la rugosidad y la presencia de impurezas en el aluminio. Estas características son reveladas en la superficie de la lámina, que ha sido sometida a un proceso de electropulido. La Figura 2a sugiere una superficie con una fina rugosidad y la presencia de algunas imperfecciones, la cual es óptima para el crecimiento de nanoporos. Esta superficie corresponde a una capa de óxido de aluminio, Al_2O_3 , con un espesor en el orden de los nanómetros. El análisis por EDX, que brinda información de esta capa y del material por debajo de ella (hasta la profundidad de penetración de los rayos-X, unas 5 micras), indica una composición en porcentaje atómico de: 94.31 % de aluminio, 1.18 % de oxígeno, 4.43 % de carbono y 0.11 % de hierro. La presencia de carbono muy probablemente está asociada a contaminación en el manejo de la lámina de aluminio, ya que ninguna de las aleaciones comercialmente disponibles posee como aleante principal el carbono. Por EDX no fue posible detectar ningún otro elemento habitualmente presente en las aleaciones de aluminio, tales como Si, Mg, Mn, Cu, Ti, V, Cr o Zn [37]. Este resultado indica que la concentración de las otras impurezas presentes está por debajo del límite de detección del equipo (0.05%). En la Figura 2b se presenta un mapeo por elemento de la muestra electropulida, específicamente para el Al (donde se produce la alúmina) y el Fe (principal impureza que perturba el proceso auto-ordenamiento de poros).

Una vez sometida al tratamiento de anodizado, la lámina mostrada en la Figura 2a se transforma en el material que se muestra en las Figuras 2c y 2d, micrografías SEM de las muestras PAA-1 y PAA-2, respectivamente. A partir de las mediciones realizadas con EDX a ambas muestras PAA-1 y PAA-2 (Tabla 1), es

posible estimar que la relación aluminio/oxígeno es consistente con el crecimiento de una capa de Al_2O_3 amorfa en la superficie de la lámina de aluminio que fue anodizada. El azufre detectado (cercano al 3 %) puede aparecer como contaminación aportada por el electrolito a base de ácido sulfúrico [38]. Varios factores pueden provocar la incorporación de estos iones a la lámina porosa de alúmina: tiempo de exposición de la muestra a la solución ácida, difusión por efecto de temperatura y/o por la acción de la densidad de corriente presente durante el crecimiento estacionario de los poros [39]. La evidencia indica que en el caso de nuestro experimento el factor principal es el tiempo de anodizado, ya que la incorporación de iones SO_4^{2-} es mayor para el caso de la muestra PAA-2.

Tabla 1: Composición química de la superficie de las muestras obtenidas, determinada por la técnica EDX.

MUESTRA	ELEMENTO QUÍMICO	CONTENIDO ATÓMICO (AT %)
PAA-1	O	72.35
	Al	25.15
	S	2.50
PAA-2	O	69.96
	Al	26.96
	S	3.08

Con el objetivo de cuantificar las diferencias morfológicas existentes entre las dos muestras obtenidas, se calculan los parámetros que se reportan en la Tabla 2. El cálculo de los mismos se hace a partir de un procesamiento estadístico, mediante tratamiento de imágenes (Figuras 2c y 2d), de las micrografías SEM de las muestras PAA-1 y PAA-2.

A partir de las Figuras 2c y 2d se observa como el tamaño de poro aumenta para la muestra con dos anodizados respecto a aquella que solo tiene uno. De la Tabla 2 se infiere que el incremento en el diámetro promedio (d) corresponde aproximadamente a un 65 %. En general se reconoce en la literatura que el tamaño de poro depende fuertemente del potencial de anodizado y la temperatura, en una menor proporción depende de la concentración del ácido, y varía levemente con el tiempo de anodizado [38]. El proceso de anodizado de aluminio a potencial constante se reconoce como un proceso electroquímico que viene acompañado por efectos térmicos significativos, debido a la reacción anódica exotérmica y el fenómeno de calentamiento Joule (el cual es más importante) [40]. Un aumento local de la temperatura sobre la superficie de la muestra favorece la disolución del óxido de aluminio [38]. El set usado para controlar la temperatura del electrolito donde ocurre la reacción electroquímica tiene la limitante de controlar la temperatura en un rango amplio (el proceso de anodizado inicia a una temperatura cercana a 0 °C y aumenta con el paso del tiempo debido al intercambio de calor con el ambiente y el efecto exotérmico de la reacción misma). A medida que el proceso de anodizado toma lugar, se espera que un aumento local de la temperatura de la superficie expuesta (especialmente en la base de los poros). Al aumentar el tiempo de anodizado para la muestra PAA-2 se espera un aumento de la temperatura local, lo cual favorece la disolución y por ende un aumento en el tamaño de poro.

Con la ayuda del software ImageJ se determinó el número de poros por unidad de área (densidad de poros, ρ) para muestras con uno y dos anodizados (ver Tabla 2). La muestra PAA-2 tiene una ρ alrededor de un 50% menor comparada con la muestra PAA-1. Ambos valores están en el rango de lo reportado para sustratos obtenidos en condiciones similares [38]. La disminución en la densidad de poros está en concordancia con el aumento en el tamaño de poros. El aumento en el diámetro de las cavidades está asociado a un proceso de fusión entre poros adyacentes [41], lo cual disminuye el número de poros por unidad de área.

La relación entre la suma de las áreas de los poros fabricados respecto al área total (porosidad, P) es presentada en la Tabla 2. Para estimar P se asume una distribución homogénea de los poros a lo largo del eje de simetría. Es decir que la longitud de cada nanocavidad es igual al espesor de la capa de alúmina. Adicionalmente, se supone que ramificaciones de los poros que se producen por el empleo de aluminio comercial no tienen un efecto significativo. Estas presunciones se fundamentan en la homogeneidad de los poros en la dirección vertical (ver Figura 3) y las pocas impurezas presentes en el Al empleado como materia prima. Este tipo de tratamiento de la porosidad ha sido empleado por otros autores como estimación razonable para anodizado de aluminio comercial (>95 %) [37]. Los resultados sugieren que la porosidad permanece constante para muestras con uno y dos anodizados. Dado que el número de poros formados depende de la superficie inicial del Al, es de esperar que la superficie después del primer anodizado sea muy similar a la de partida del segundo procedimiento. Este efecto está asociado al ataque químico entre anodizados. Este ataque químico

permite remover selectivamente la capa de alúmina inicialmente formada y aprovechar las concavidades que se forman durante el primer anodizado como puntos de nucleación para la formación de poros más ordenados [32]. Por lo tanto, es de esperar que, si la pre-textura formada funciona como puntos de nucleación, el número de poros formados después del primer anodizado sea aproximadamente igual a los presentes al inicio del segundo anodizado. A medida que el segundo anodizado se desarrolla, un proceso de fusión entre nanocavidades adyacentes toma lugar debido a un aumento local de la temperatura. Se espera entonces que el número de poros después del segundo paso de anodizado se reduzca, el tamaño de poro aumente, y la suma de las áreas de los poros permanezca constante respecto del área total.

El proceso de realizar dos anodizados influye en la distribución de tamaño de poros (Δd) de los sustratos. Los recuadros interiores de la Figura 2 muestran los histogramas de donde se pueden obtener el valor de Δd correspondientes a las muestras PAA-1 y PAA-2 (ver Tabla 2). Para PAA-2 se determina una distribución de tamaños de poros un 29 % más estrecha, lo que indica que la estructura de poros obtenida es más homogénea. Esto es una evidencia del efecto positivo del segundo proceso de anodizado sobre la morfología de la lámina porosa de alúmina. El valor de Δd correspondiente a PAA-2 es similar al obtenido para sustratos porosos obtenidos a partir de láminas de aluminio de alta pureza (99.997 %) [27].

La uniformidad de la estructura porosa con uno y dos anodizados, se estudió por medio del coeficiente de circularidad promedio (C_p). Un valor de C_p de 1 indica que los poros poseen una forma circular perfecta, entre más se acerque este valor a 0 indica una mayor elongación del polígono [30]. En la Tabla 2 se presentan los valores de circularidad promedio para las muestras PAA-1 y PAA-2. El valor determinado para PAA-2 es un 40 % mayor que el asociado a PAA-1. El aumento en C_p es otra evidencia de la homogeneidad de la estructura porosa cuando se realizan dos procesos de anodizado. El control de la circularidad de los poros es importante cuando las láminas porosas de alúmina se usan como moldes para fabricar nanoestructuras (nanohilos o nanotubos, por ejemplo). Controlar la geometría de los poros del molde permite controlar la geometría de las nanoestructuras que luego se busca obtener.

Tabla 2: Parámetros morfológicos calculados a partir del tratamiento de las micrografías SEM que aparecen en las Figuras 2c y 2d (diámetro promedio de poro (d), densidad de poros, (ρ), porosidad (P), distribución de tamaños de poro (Δd), promedio de circularidad de poro (C_p)).

MUESTRA	PARÁMETRO	VALOR CALCULADO	DESVIACIÓN ESTÁNDAR
PAA-1	d [nm]	13	5
	ρ [poros/cm ²]	7.7×10^{10}	0.3×10^{10}
	P [%]	12	7
	Δd [nm]	38	10
	C_p	0.3	0.2
PAA-2	d [nm]	20	4
	ρ [poros/cm ²]	3.88×10^{10}	0.02×10^{10}
	P [%]	12	2
	Δd [nm]	27	8
	C_p	0.5	0.1

Para estudiar el efecto de un doble anodizado sobre el orden espacial de la estructura nanoporosa presente en los sustratos de alúmina anodizada se usa la Transformada Rápida de Fourier de la imagen para obtener información de la periodicidad de los poros en el espacio inverso. Para hacer el estudio realizamos un tratamiento de imágenes a partir de las micrografías SEM mostradas en las Figura 2c y 2d. Un orden perfecto se manifiesta como un patrón de puntos situados en los vértices de un hexágono [42]. Los recuadros interiores de la Figura 2 muestran el resultado del procesamiento de las micrografías SEM correspondientes a las muestras PAA-1 y PAA-2, es decir, los respectivos patrones producidos por las transformadas de Fourier de las imágenes. El patrón de mayor periodicidad se obtiene para PAA-2, lo que indica un mayor orden espacial de la estructura nanoporosa. Una medida de la periodicidad del patrón está dada por la forma de la curva normalizada “Intensidad versus Perfil de Línea”. En dicho perfil los puntos en el espacio inverso obtenido por la transformada de Fourier de la imagen (poros en la micrografía SEM) tienen asociados máximos de intensidad. Se aprecia que el perfil más simétrico corresponde a la muestra PAA-2. La homogeneidad de la estructura porosa de esta muestra es una evidencia del efecto positivo que tiene sobre el crecimiento de poros

el realizar un segundo paso en el proceso de anodizado [43].

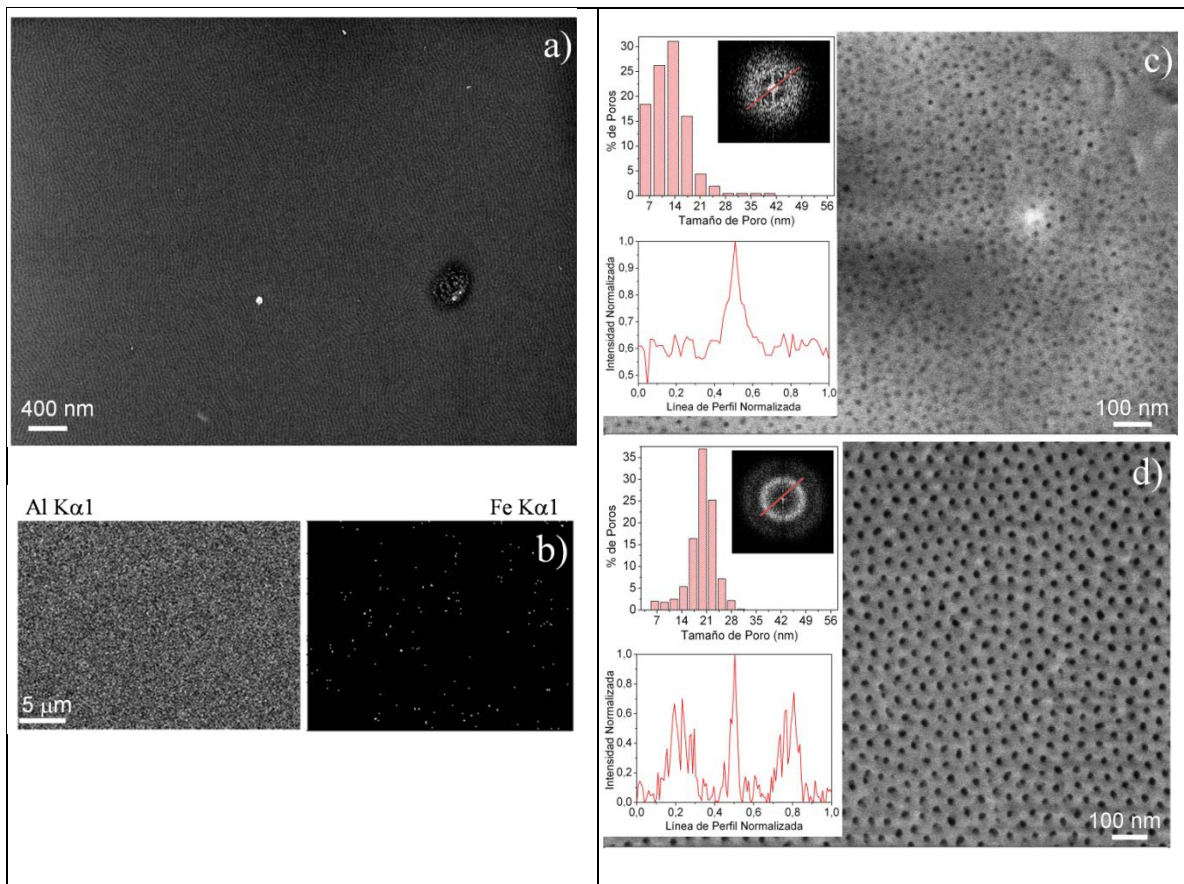


Figura 2: (a) Micrografía SEM correspondiente a la superficie de la lámina de aluminio comercial usada como materia prima (después del electropulido). (b) Mapeo composicional por elemento de la superficie electropulida para el Al (izquierda) y el Fe (derecha), que son los elementos de interés. Micrografías SEM correspondientes a las muestras PAA-1 (c) y PAA-2 (d). Se evidencia el efecto que tiene en la morfología del material el realizar uno o dos pasos de anodizado. En los recuadros interiores aparecen los histogramas correspondientes a la distribución de tamaño de poros calculada, la Transformada Rápida de Fourier (FFT por su nombre en inglés) y el perfil de intensidad de la línea roja marcada.

La Figura 3 corresponde a micrografías SEM que muestran diferentes detalles de las muestras PAA-1 y PAA-2. Para obtener estas imágenes las muestras se quebraron, con el fin de mostrar una vista lateral que permite apreciar la morfología del sustrato en toda su profundidad.

En las Figuras 3a y 3b las imágenes SEM brindan un panorama global del aspecto transversal de PAA-1 y PAA-2, respectivamente. En tales micrografías se aprecia la capa de alúmina nanoporosa que crece sobre el aluminio, determinándose que su espesor es de $(21 \pm 2) \mu\text{m}$ para ambas muestras. Sin embargo, se pudo determinar que el crecimiento de dicha capa es diferente en las dos muestras, en el caso de PAA-1 la velocidad promedio de crecimiento es de $(5,8 \pm 0,5) \text{ nm/s}$ y $(2,9 \pm 0,3) \text{ nm/s}$ para PAA-2. Estas mediciones indican: (1) que el espesor final de la capa de alúmina porosa es independiente del número de anodizados; (2) que durante el segundo anodizado el crecimiento de la capa es más lento, lo que podría influir en la obtención de una estructura nanoporosa más homogénea en la muestra con doble anodizado (PAA-2). Si bien nuestros resultados contradicen algunos otros reportados en la literatura (un aumento en el tiempo de anodizado aumenta el espesor de la capa de óxido) [30], el efecto se puede entender al comparar la velocidad de crecimiento de la película con la velocidad de disolución del óxido sobre la base de los poros. El aumento en el espesor es un compromiso entre lo que crece y lo que se disuelve. Por lo tanto, es muy probable que debido al incremento local de la temperatura sobre la superficie de la muestra en nuestro set experimental se logre un estado estacionario entre la velocidad de disolución y de crecimiento que mantiene el espesor constante. Por otro lado, las imágenes SEM que aparecen en las Figuras 3c y 3d muestran detalles de la estructura nanoporosa correspondiente a PAA-1 y PAA-2, respectivamente. Se determina que el diámetro de las nanocavidades (son los nanoporos en una vista lateral) es de unos 13 nm para la muestra PAA-1 y unos 20 nm para PAA-2.

En ambas muestras las nanocavidades tienen forma de canales rectilíneos imperfectos (ver recuadros interiores de Figuras 3c y 3d). Tales imperfecciones pueden ser consecuencia de la presencia de impurezas químicas en el aluminio (material de partida para la fabricación de los moldes PAA) y de los gradientes de temperatura que se producen por el aumento local de la temperatura en la superficie (que genera una disolución no homogénea de las paredes de las cavidades).

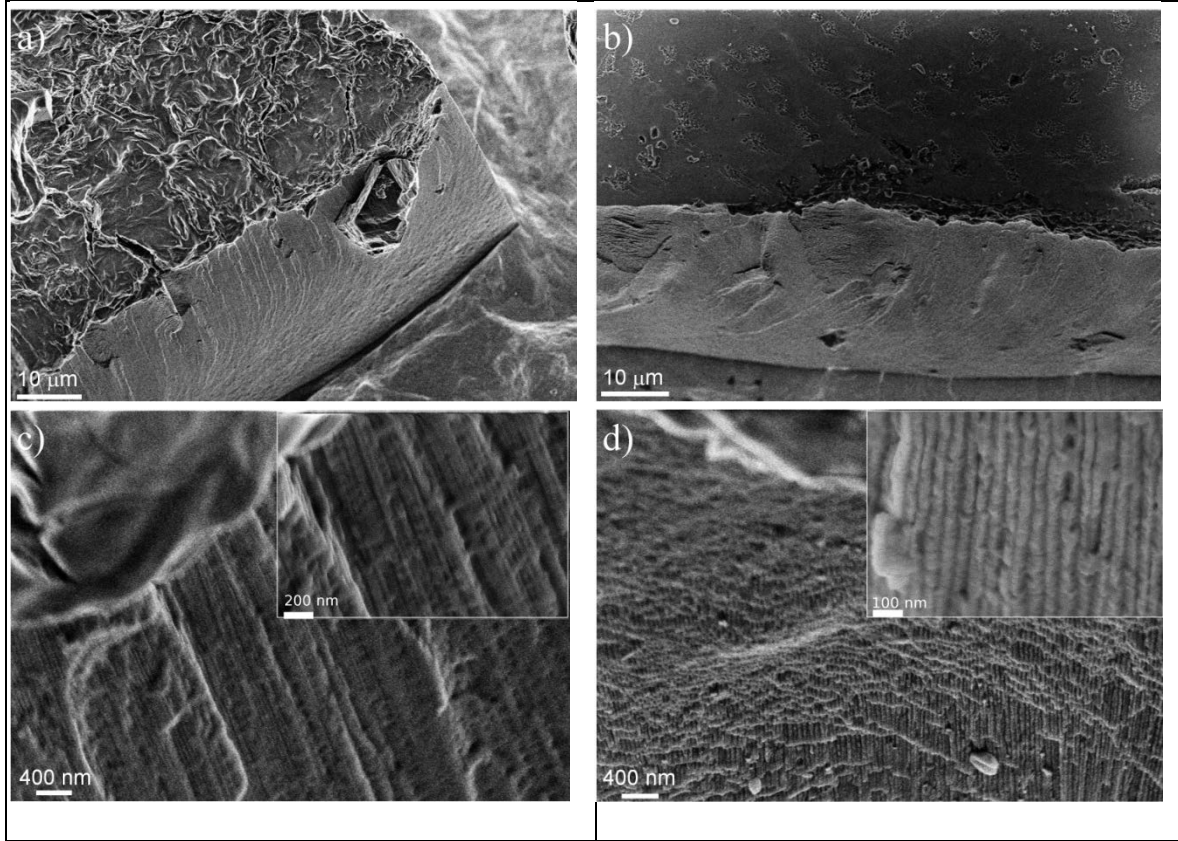


Figura 3: Micrografías SEM correspondientes a las muestras PAA-1 ((a) y (c)) y PAA-2 ((b) y (d)). Se muestra un corte lateral de los sustratos de alúmina porosa. En el recuadro interior aparece una imagen con mayor aumento mostrando detalles de la morfología.

La Figura 4 muestra las curvas de J vs t correspondientes a PAA-1 y PAA-2. Para obtenerlas, V se mantuvo constante a 20 V durante todo el tiempo de medición. Estas medidas son realizadas para monitorear en tiempo real la formación de la capa de alúmina porosa constituyente de las muestras PAA-1 y PAA-2.

Para las dos muestras el comportamiento detectado fue similar, ambas curvas son típicas de un proceso de formación de estructura porosa de alúmina. Este proceso está bien estudiado, y usualmente se explica mediante el modelo de crecimiento de película porosa por campo asistido [38]. Dicho modelo propone que la nucleación y crecimiento de la estructura porosa comienza con la formación de una barrera de óxido de aluminio dentro del sustrato de aluminio que está siendo anodizado. Siendo el crecimiento local del campo eléctrico en el entorno de los defectos estructurales y de las impurezas la principal causa de la formación del poro (es el mecanismo de nucleación de los poros). Este gradiente de campo eléctrico genera un crecimiento no homogéneo de la capa de óxido (regiones corrugadas) que provocan tensiones mecánicas en la interface aluminio/alúmina. La formación de la estructura porosa es una forma de minimizar tal tensión.

Las curvas de J vs t pueden dividirse en tres regiones: (i) J decrece rápidamente hasta llegar a un mínimo, (ii) el valor de J se incrementa, (iii) J decrece ligeramente y luego permanece prácticamente constante (esta última región se muestra en los recuadros internos de la Figura 4). La región (i) aparece como consecuencia de la formación de la capa de alúmina (tipo barrera) sobre el aluminio. La región (ii) está relacionada con la nucleación de los poros y el crecimiento inicial de la estructura porosa. La región (iii) está relacionada con el crecimiento estacionario de los poros y la disolución de la capa tipo barrera (formación final de la estructura nanoporosa de alúmina) [16].

Las curvas J vs t correspondientes a las muestras PAA-1 y PAA-2 son similares, las ligeras diferencias se pueden estudiar mediante el ajuste de los parámetros que se reportan en la Tabla 3.

Para ajustar los parámetros que caracterizan las curvas J vs t correspondientes a las muestras PAA-1 y PAA-2, y analizar las diferencias entre ellas, hacemos ligeras modificaciones al modelo propuesto por ZHANG *et al.* [44]. Tales modificaciones son: (a) usamos una función matemática de ajuste diferente para cada región de la curva J vs t (ZHANG *et al.* usan una sola función para toda la curva); (b) el citado autor agrega un factor de decaimiento a la expresión Gaussiana, mientras nosotros usamos sólo la función Gaussiana. La dependencia de J con t que proponemos se puede escribir según la siguiente expresión:

$$J(t) = \begin{cases} J_{1\infty} + Ae^{-t/B} & 0 \leq t \leq t_i \\ J_{2\infty} + \frac{C}{w\sqrt{\pi/2}} e^{-\frac{(t-\tau)^2}{2w^2}} & t_i \leq t \leq t_L \\ J_{iii} & t \geq t_L \end{cases} \quad (1)$$

Donde $J_{1\infty}$, y $J_{2\infty}$ representan los valores de densidad de corriente cuando $t \rightarrow \infty$ para cada intervalo predefinido. A y B son constantes. El término exponencial corresponde a la función Gaussiana entre las regiones (ii) y (iii). J_{iii} es el valor de la densidad de corriente en la región de estado estable (más allá de la región (iii)). Cada región está acotada por un tiempo característico: t_i representa el tiempo necesario para que se forme la capa tipo barrera, τ está asociado a la duración del proceso de nucleación de poros, y t_L es el tiempo para llegar al crecimiento estacionario de poro.

El ajuste de la Ecuación 1 se realizó usando criterios estadísticos. El coeficiente ($R^2 \geq 0.95$), que indica la calidad del ajuste, está en el orden de lo reportado por ZHANG *et al.* Los valores correspondientes a cada parámetro ajustado aparecen en la Tabla 3.

Tabla 3: Parámetros de ajuste de las curvas J vs t empleando la Ecuación 1. Los parámetros son: densidad de corriente cuando t tiende al infinito ($J_{1\infty}$ y $J_{2\infty}$, para el primer y segundo anodizado respectivamente), constantes (A , B , C y w), tiempo que tarda el proceso en llegar a un máximo local (τ) y densidad de corriente estacionaria alcanzada en la región (iii) (J_{iii}).

PARÁMETROS	PAA-1	PAA-2
$J_{1\infty}$ (A/cm ²)	(0.0042 ± 0.0002)	(0.0061 ± 0.0001)
A (A/cm ²)	(0.129 ± 0.002)	(0.0217 ± 0.0005)
B (s)	(0.168 ± 0.004)	(1.31 ± 0.05)
$J_{2\infty}$ (A/cm ²)	(-0.0053 ± 0.0004)	(0.0046 ± 0.0002)
C (A.s/cm ²)	(2.79 ± 0.09)	(0.17 ± 0.01)
w (s)	(114 ± 2)	(31 ± 1)
τ (s)	(85.7 ± 0.3)	(37.3 ± 0.2)
J_{iii} (A/cm ²)	(0.034 ± 0.006)	(0.008 ± 0.002)

La curva J vs t correspondiente a la muestra PAA-2 exhibe un valor inicial de la densidad de corriente (J_0) 21% menor que el asociado a PAA-1 (Figura 4). Una posible explicación es que, en el caso de PAA-2, el ataque químico que se realiza entre los dos procesos de anodizado elimina la capa superficial de alúmina dejando una superficie mucho más corrugada que aquella formada en el primer anodizado. Dicha estructura texturizada provee una oposición mayor al flujo de corriente eléctrica y por lo tanto una resistividad mayor comparada con PAA-1 que afecta el valor de J_0 .

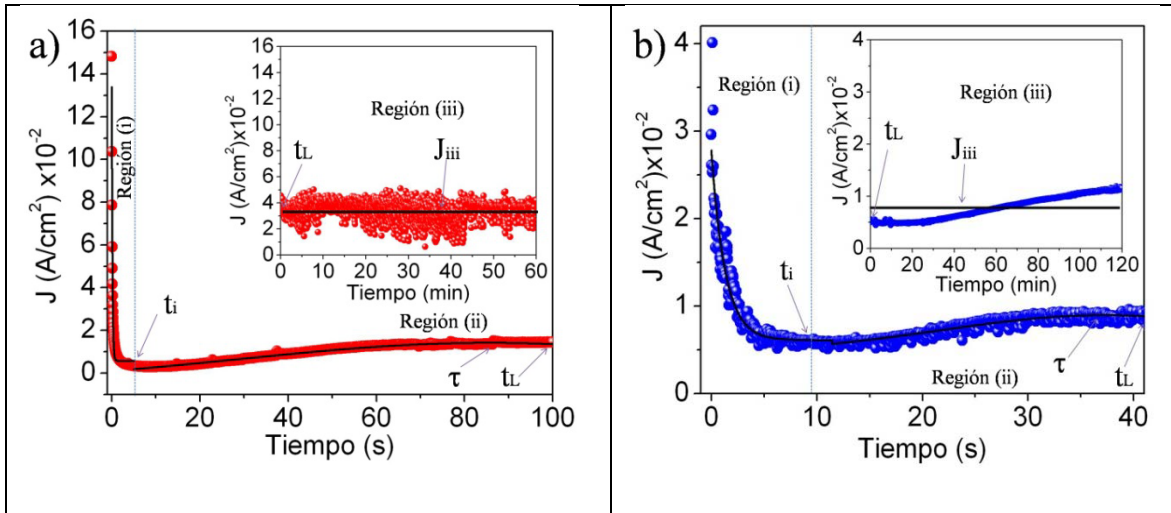


Figura 4: Detalles de las curvas densidad de corriente en función del tiempo de anodización (J vs t) correspondientes a las muestras (a) PAA-1 y (b) PAA-2. El ajuste de la curva, realizado a partir de la expresión (1) que se representa con líneas de puntos. Las tres regiones características de la curva J vs t aparecen separadas por líneas discontinuas para facilitar su visualización. El valor de densidad de corriente varía entre un mínimo que se alcanza para un tiempo t_i , y un máximo local para τ (existe una región meseta para $t > t_L$).

La existencia de una textura superficial inicial en PAA-2 favorece la nucleación y crecimiento de los nanoporos, y da lugar a una nanoestructura más homogénea y ordenada. El parámetro B se relaciona con la velocidad de decrecimiento de J y da información sobre el proceso de nucleación de los poros. Mediante el ajuste del mismo se determina que dicha nucleación ocurre más rápido en la muestra PAA-2 que en la PAA-1, lo que puede considerarse como una evidencia experimental del efecto positivo de la textura antes mencionada.

El efecto positivo de un segundo anodizado sobre el orden de la estructura final de poros también se refleja en otra diferencia en las curvas J vs t de ambas muestras. Y es que, en el caso de PAA-2, la variación de J en la región (iii) presenta una dispersión mucho menor (respecto al valor medio), comparado con el valor de la densidad de corriente de PAA-1 para esta misma región. Probablemente esto ocurre debido a la textura superficial (patrón de poros pre-existentes) presente en PAA-2 al comienzo del segundo anodizado. El resultado neto es que el crecimiento de la estructura nanoporosa ocurre como un proceso cuasi-estático que da lugar a una nanoestructura más ordenada y homogénea (lo cual está de acuerdo con todo lo expuesto hasta acá).

Usando como criterio las características morfológicas de las dos muestras obtenidas, se selecciona PAA-2 como molde para crecer nanohilos a base de ferrita CoFe_2O_4 . Este experimento se realiza para probar la eficiencia de PAA-2 como sustrato para obtener estas nanoestructuras. Se elige sintetizar nanohilos de CoFe_2O_4 porque los nanohilos de esta fase están bien estudiados [31,33-35].

En la Figura 5a aparece una micrografía SEM donde se observan los NHs de CoFe_2O_4 crecidos en el interior de los nanoporos del molde PAA-2. El molde fue partido para mostrar en una vista lateral y apreciar la morfología de los nanohilos que llenan las cavidades. El diámetro de los NHs es de (19 ± 2) nm, (que está de acuerdo con el diámetro de los nanoporos de la muestra PAA-2). La longitud de los nanohilos de CoFe_2O_4 es de (650 ± 3) nm. Esto equivale a una relación de aspecto (longitud/diámetro) de 38. Esta relación de aspecto se observa claramente en la Figura 5b. Dicha figura muestra una micrografía TEM de un nanohilo aislado después que el sustrato PAA-2 fuera disuelto con hidróxido de sodio. En las micrografías se aprecia que los NHs no tienen una estructura compacta, sino que están formados por aglomerados. Estos aglomerados son un arreglo compacto de numerosas nanopartículas de CoFe_2O_4 . Esta morfología es típica de NHs que se fabrican por el método de impregnación por vacío [9].

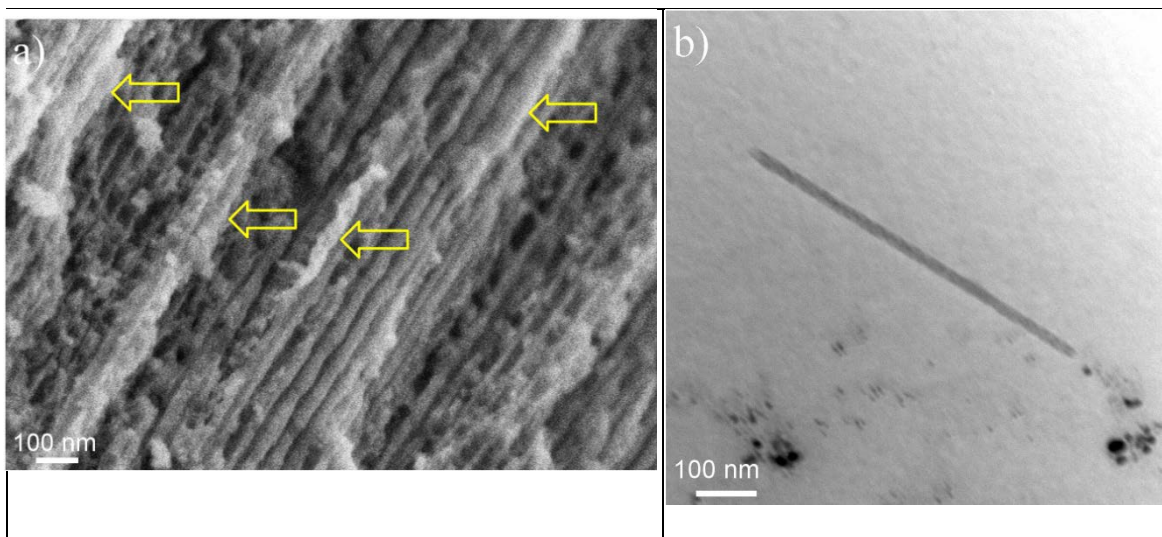


Figura 5: (a) Micrografía SEM correspondiente a la muestra PAA-2 con nanohilos de ferrita CoFe_2O_4 crecidos en los nanoporos. Los nanohilos se señalan con flechas, comparar con el inset de la Figura 3c donde los nanoporos están vacíos. (b) Micrografía TEM de un nanohilo que se muestra aislado luego de haber disuelto el sustrato.

4. CONCLUSIONES

En este trabajo se concluye que pueden fabricarse moldes de alúmina nanoporosa de buena por medio de un doble proceso de anodizado a partir de aluminio comercial y utilizando un sistema de refrigeración artesanal para controlar la temperatura cerca del régimen de auto-ordenamiento. La comparación de muestras fabricadas en el set experimental de bajo costo, con uno y dos pasos de anodizado revela que:

- Muestras con uno y dos pasos de anodizado contienen una relación aluminio/oxígeno consistente con el crecimiento de una capa de Al_2O_3 amorfa en la superficie de la lámina de aluminio.
- El principal elemento que aparece como impureza en la capa anódica de alúmina es el azufre, el cual es aportado por el electrolito, cuya concentración aumenta con el tiempo de anodizado.
- El mecanismo de formación de los poros es antecedido por la formación de una capa barrera para muestras con uno y dos anodizados. A continuación se da un proceso de nucleación de poros. Finalmente, un proceso de crecimiento estacionario de los poros determina la morfología del material obtenido. El tiempo necesario para que ocurra cada uno de los eventos que forman parte del mecanismo de formación de los poros, es menor para muestras con dos anodizados comparados con aquellos con un solo paso.
- Un proceso de anodizado en dos pasos mejora el ordenamiento de la estructura porosa obtenida, la distribución de diámetros de poro y la circularidad. Por otra parte, el tamaño promedio de poro aumenta, la densidad de poros disminuye y la porosidad permanece constante.
- El uso de un sistema de refrigeración artesanal favorece un incremento local de la temperatura sobre la superficie del Al. Este aumento en la temperatura genera un estado estacionario entre la velocidad de disolución y de crecimiento de poros y, por ende, mantiene el espesor de la capa de alúmina constante (respecto al número de anodizados). Por otro lado, el incremento local de la temperatura favorece la fusión entre poros adyacentes y explicaría en principio los cambios morfológicos de muestras con uno y dos anodizados.

La buena calidad de los moldes fabricados se puso a prueba utilizando los mismos para crecer nanohilos a base de ferrita de cobalto (CoFe_2O_4), los cuales han sido reportados anteriormente en la literatura sobre sustratos porosos de alúmina costosos.

5. AGRADECIMIENTOS

Los autores agradecen a las instituciones CONICET y ANPCyT (PICT 280-08) por el apoyo financiero, y al laboratorio de biomateriales, IQB, Facultad de Ciencias, Universidad de la República (Uruguay), por las medidas TEM.

6. BIBLIOGRAFÍA

- [1] DIGGLE, J.W., DOWNIE, T.C., GOULDING, C.W., “Anodic oxide films on aluminum”, *Chemical Reviews*, v. 69 n. 3, pp. 365-405, Jul. 1968.
- [2] STĘPNIOWSKI, W.J., BOJAR, Z. “Synthesis of anodic aluminum oxide (AAO) at relatively high temperatures. Study of the influence of anodization conditions on the alumina structural features”, *Surface and Coatings Technology*, v. 206, pp. 265-272, Oct. 2011.
- [3] HASSANZADEH, N., OMIDVAR, H., POORBAFRANI, M. *et al.*, “Influence of Anodizing Parameters on Pore Diameter of Anodic Aluminum Oxide (AAO) Films Using Taguchi Design”, *Arabian Journal for Science and Engineering*, v. 38, n. 6, pp. 1305-1312, Jun. 2013.
- [4] AERTS, T., DIMOGERONTAKIS, Th., GRAEVE, I., *et al.*, “Influence of the anodizing temperature on the porosity and the mechanical properties of the porous anodic oxide film”, *Surface and Coatings Technology*, v. 201, pp. 7310-7317, May. 2007.
- [5] MASUDA, H., FUKUDA, K. “Ordered metal nanohole arrays made by a two-step replication of honeycomb structures of anodic alumina”, *Science*, v. 268, pp. 1466-1468, Jun. 1995.
- [6] KANT, K., PRIEST, C., SHAPTER, J.G., *et al.*, “Characterization of impedance biosensing performance of single and nanopore arrays of anodic porous alumina fabricated by focused ion beam (FIB) milling”, *Electrochimica Acta*, v. 139, pp. 225-231, Jul. 2014.
- [7] CHEN, Y., SANTOS, A., WANG, Y., *et al.* “Interferometric nanoporous anodic alumina photonic coatings for optical sensing”, *Nanoscale*, v. 7, pp. 7770-7779, Mar. 2015.
- [8] JANI, A.M.M., LOSIC, D., VOELCKER, N.H. “Nanoporous anodic aluminum oxide: Advances in surface engineering and emerging applications”, *Progress in Materials Science*, v. 58, pp. 636-704, Jun. 2013.
- [9] LONDOÑO-CALDERÓN, C.L., BILOVOL, V., COSIO-CASTAÑEDA, C., *et al.*, “Synthesis and Characterization of Iron Oxyhydroxide Nanowires”, *IEEE Transactions on Magnetics*, v. 49, pp. 4502-4505, Aug. 2013.
- [10] LYU, S.-H., LEE, J.-S. “Highly scalable resistive switching memory cells using pore-size-controlled nanoporous alumina templates”, *Journal of Materials Chemistry*, v. 22, pp. 1852-1861, Oct. 2011.
- [11] AW, M. S., KURIAN, M., LOSIC, D. “Non-eroding drug-releasing implants with ordered Nanoporous and nanotubular structures: concepts for controlling drug release”, *Biomaterials Science*, v. 2, pp. 10-34, Nov. 2013.
- [12] KUMERIA, T., RAHMAN, M.M., SANTOS, A., *et al.*, “Nanoporous anodic alumina rugate filters for sensing of ionic mercury: toward environmental point-of-analysis systems”, *ACS Applied Materials & Interfaces*, v. 6, pp. 12971-12978, Jul. 2014.
- [13] KUMERIA, T., YU, J., ALSAWAT, M., *et al.* “Photoswitchable Membrane Based on Peptide-Modified Nanoporous Anodic Alumina: Toward Smart Membranes for On-Demand Molecular Transport”, *Advanced Materials*, v. 27, pp. 3019-3024, May. 2015.
- [14] BA, L., LI, W.S., “Influence of anodizing conditions on the ordered pore formation in anodic alumina”, *Journal of Physics D: Applied Physics*, v. 33, n. 20, pp.2527-2531, Jul. 2000.
- [15] THOMPSON, G.E. “Porous anodic alumina: fabrication, characterization and applications”, *Thin Solid Films*, v. 297, pp. 192-201, Apr. 1997.
- [16] ZHAO, Y., CHEN, M., ZHANG, Y., *et al.*, “A facile approach to formation of through-hole porous anodic aluminum oxide film”, *Materials Letters*, v.59, n. 1, pp. 40-43, Jan. 2005.
- [17] KNAACK, S.A., REDDEN, M., ONELLION, M. “AAO nanopore arrays: A practical entrée to nanostructures”, *American Journal of Physics*, v. 72, n. 7, pp. 856-859, Jul. 2004.
- [18] MOUTARLIER, V., GIGANDET, M.P., PAGETTI, J., *et al.* , ”An electrochemical approach to the anodic oxidation of Al 2024 alloy in sulfuric acid containing inhibitors”, *Surface and Coatings Technology*, v. 161, pp.267-274, Dec. 2002.
- [19] XIANGFENG, M., GUOUYING, W., HONGLIANG, G., *et al.*, “Anodization for 2024 Al Alloy from Sulfuric-Citric Acid and Anticorrosion Performance of Anodization Films”, *International Journal of Electrochemical Science*, v. 8 n. 8, pp. 10660-10671, Aug. 2013.
- [20] BELWALKAR, A., GRASING, E., VAN GEERTRYUDEN, W., *et al.*, “Effect of processing parameters on pore structure and thickness of anodic aluminum oxide (AAO) tubular membranes”, *Journal of Membrane Science*, v. 319, pp. 192-198, Jul. 2008.

- [21] LO, D., BUDIMAN, R.A. “Fabrication and Characterization of Porous Anodic Alumina Films from Impure Aluminum Foils”, *Journal of the Electrochemical Society*, v. 154, n. 1, pp. C60-C66, Dec. 2007.
- [22] NEMES, D., MOLDOVAN, V., BRUJ, E. *et al.*, “Porous anodic alumina films obtained by two step anodization”, In: Bulletin of the Transilvania University of Braşov, v. 4, n. 2, Series I: Engineering Sciences, Transilvania University Press, Brasov, Romania, pp. 75-80, 2011.
- [23] ARAOYINBO, A.O., NOOR, A.F.M., SREEKANTAN, S. *et al.* “Voltage Effect On Electrochemical Anodization Of Aluminum At Ambient Temperature”, *International Journal of Mechanical and Materials Engineering*, v. 5, n. 1, pp. 53-58, Feb. 2010.
- [24] ARAOYINBO, A.O., RAHMAT, A., DERMAN, M.N., *et al.*, “Room Temperature Anodization Of Aluminum And The Effect Of The Electrochemical Cell In The Formation Of Porous Alumina Films From Acid And Alkaline Electrolytes”, *Advanced Materials Letters*, v. 3, n. 4, pp. 273-278, Jun. 2012.
- [25] ZARASKA, L., STĘPNIOWSKI, W.J., CIEPIELA, E., *et al.*, “The effect of anodizing temperature on structural features and hexagonal arrangement of nanopores in alumina synthesized by two-step anodizing in oxalic acid”, *Thin Solid Films*, v. 534, pp. 155-161, May. 2013.
- [26] SULKA, G., STROOBANTS, S., MOSHCHALKOV, V., *et al.*, “Synthesis of Well-Ordered Nanopores by Anodizing Aluminum Foils in Sulfuric Acid”, *Journal of Electrochemical Society*, v. 149, n. 7, pp. D97-D103, May. 2002.
- [27] CHUNG, C.K., LIU, T.Y., CHANG, W.T. “Application of pulse voltage for enhancing uniform nano-structured anodic aluminum oxide”, In: 5th IEEE International Conference on Nano/Micro Engineered and Molecular Systems (NEMS), pp. 340-343, Suzhou, Jan. 2010.
- [28] YU, C.U., HU, C. C., BAI, A., *et al.*, “Pore-size dependence of AAO films on surface roughness of Al-1050 sheets controlled by electropolishing coupled with fractional factorial design”, *Surface and Coatings Technology*, v. 201, n. 16-17, pp. 7259-7268, May 2007.
- [29] STĘPNIOWSKI, W., NOREK, M., FLORKIEWICZ, W., *et al.*, “Nanostructured anodic oxides fabrication application and future trends”, In: Anodizing Conference, San Diego, California, EEUU, 2015.
- [30] ZARASKA, L., SULKA, G.D, SZEREMETA, J. *et al.*, “Porous anodic alumina formed by anodization of aluminum alloy (AA1050) and high purity aluminum”, *Electrochimica Acta*, v. 55, pp. 4377-4386, May. 2010.
- [31] KANAMADI, C.M., DAS, B.K., KIM, C.W. *et al.*, “Template Assisted Growth of Cobalt Ferrite Nanowires”, *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*, v. 9, n. 8, pp. 4942-4947, Aug. 2009.
- [32] MONTERO-MORENO, J.M., SARRET, M., MÜLLER, C., “Influence of the aluminum surface on the final results of a two-step anodizing”, *Surface & Coatings Technology*, v. 201, n. 14, pp. 6352-6357, Ene. 2007.
- [33] KELLER, N., PHAM-HUU, C., ESTOURNÈS, C., *et al.*, “Carbon nanotubes as a template for mild synthesis of magnetic CoFe₂O₄ nanowires”, *Carbon*, v. 42, n. 7, pp. 1395-1399, Feb.2004.
- [34] CHEN, J., WANG, Y., DENG, Y., “Highly ordered CoFe₂O₄ nanowires array prepared via a modified sol-gel templated approach and its optical and magnetic properties”, *Journal of Alloys and Compounds*, v. 552 pp. 65-69, Mar. 2013.
- [35] EL-SHEIKH, S.M., HARRAZ, F.A., HESSIEN, M.H., “Magnetic behavior of cobalt ferrite nanowires prepared by template-assisted technique “, *Materials Chemistry and Physics*, v. 123, n. 1, pp. 254-259, Sept. 2010.
- [36] SCHNEIDER C.A, RASBAND, W.S., ELICEIRI, K.W., “NIH Image to ImageJ: 25 years of image analysis”, *Nature Methods*, v. 9, n. 7, pp. 671–675, Jun. 2012.
- [37] LOSIC, D., SANTOS, A., *Nanoporous alumina. Fabrication, structure, properties and applications*, in Springer Series in Materials Science ed., Springer International Publishing Switzerland, 2015.
- [38] SULKA, G.D. “Highly Ordered Anodic Porous Alumina Formation by Self-Organized Anodizing”, In: Eftekhari, A. (eds), *Nanostructured Materials in Electrochemistry*, chapter 1, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA Weinheim, Germany, 2008.
- [39] PATERMARAKIS, G., PAVLIDOU, C. “Catalysis over Porous Anodic Alumina Catalysts”, *Journal of Catalysis*, v. 147, n. 1, pp. 140-155, May. 1994.
- [40] FRATILA-APACHITEI, L.E., GRAEVE, I.D., APACHITEI, I., *et al.*, “Electrode temperature evolution during anodic oxidation of AlSi(Cu) alloys studied in the wall-jet reactor”, *Surface and Coatings Technology*,

v. 200, pp. 5343- 5353, May. 2006.

[41] LI, F., ZHANG, L., METZGER, R.M., “On the Growth of Highly Ordered Pores in Anodized Aluminum Oxide”, *Chemistry of Materials*, v. 10, n. 9, pp. 2470–2480, Aug. 1998.

[42] SHINGUBARA, S., OKINO, O., SAYAMA, Y. *et al.*, “Ordered Two-Dimensional Nanowire Array Formation Using Self-Organized Nanoholes of Anodically Oxidized Aluminum”, *Japanese Journal of Applied Physics*, v. 36, n. 12B, pp. 7791-7795, Dec. 1997.

[43] SULKA, G., PARKOLA, K. “Temperature influence on well-ordered nanopore structures grown by anodization of aluminium in sulphuric acid”, *Electrochimica Acta*, v. 52, n. 5, pp. 1880-1888, Jan. 2007.

[44] ZHANG, F., LIU, X., PAN, C., *et al.*, “Nano-porous anodic aluminium oxide membranes with 6–19 nm pore diameters formed by a low-potential anodizing process”, *Nanotechnology*, v.18, n. 34, pp. 345302-345306, Jul. 2007.