

APLICACIÓN DE LAS TRANSFORMADAS RÁPIDAS DE FOURIER PARA LA EVALUACIÓN DEL ORDENAMIENTO DE RECUBRIMIENTOS NANOESTRUCTURADOS DE ÓXIDO DE ALUMINIO

Florencia Alejandra Bruera ^{1,2}, Gustavo Raúl Kramer ^{1,2}, María Laura Vera ^{1,2}, Alicia Esther Ares ^{1,2}

¹ FCEQyN. UNaM. Posadas, Misiones.

² IMaM. CONICET-UNaM. Posadas, Misiones.

brueraflorescia@gmail.com

Palabras Claves: Transformada Rápida de Fourier, Oxidación Anódica, Películas Nanoestructuradas.

La oxidación anódica de aluminio es un proceso electroquímico que permite obtener una matriz auto-organizada de conjuntos hexagonales de poros estrechamente empaquetados mediante el método de anodización en dos pasos, en el que la segunda oxidación se inicia a partir de los patrones pretexturados resultantes de la primera oxidación [1]. Variando los parámetros electroquímicos de síntesis como la naturaleza, concentración y la temperatura del electrolito y el voltaje de anodizado, es posible obtener recubrimientos de variadas propiedades morfológicas para su aplicación como plantillas para la síntesis de nanomateriales, soportes catalíticos, sensores y biosensores, nanofiltros, entre otros [2-4]. Particularmente, la aplicación de estos recubrimientos como plantillas requiere de un alto ordenamiento de la matriz de poros, que puede medirse cualitativamente a través de la aplicación de algoritmos matemáticos como la Transformada Rápida de Fourier (TRF). La TRF es una herramienta fundamental en el procesamiento de señales, que aplicada a una imagen digital permite detectar el dominio de frecuencias correspondiente a las intensidades de gris que conforman la matriz de la imagen. Por lo tanto, el análisis de la regularidad del arreglo de poros puede medirse a través del procesamiento de micrografías electrónicas de barrido de los recubrimientos mediante la TRF, teniendo en cuenta la definición de patrones de simetría en el dominio de frecuencias [5].

El presente trabajo tiene como objetivo aplicar la TRF para evaluar el ordenamiento de películas de óxido de aluminio anódico (OAA) nanoestructuradas, sintetizadas en un paso y en dos pasos de anodizado a partir de la aleación comercial Al 1050 (min 99,5% de Al).

La preparación superficial del sustrato, previo al anodizado, se llevó a cabo realizando en forma sucesiva las siguientes etapas: desbaste con papeles de CSi hasta # 2500, pulido con pasta de diamante de 6 y 1 μm , electropulido en solución 3,5:4:2,5 v/v de etanol 96%, ácido fosfórico 85% y agua a 60 V y 40 °C, con limitación de la densidad de corriente en 0,25 A/cm² y ataque químico en solución de 6% H₃PO₄, 1,8 % H₂CrO₄, y 92,2 % de H₂O (porcentajes en peso) a 60 °C [5]. Se realizaron oxidaciones anódicas en solución de ácido oxálico 0,3 M a 20 \pm 2 °C, haciendo circular corriente continua a 40 V, en un paso y en dos pasos de anodizado sobre el Al 1050 pretratado. Para remover la capa de óxido producida durante el primer anodizado, se atacó químicamente la superficie con solución de 6% H₃PO₄, 1,8% H₂CrO₄, y 92,2% de H₂O (porcentajes en peso), a 60 °C durante 3 h. La identificación de nanoporos en las películas anódicas se realizó mediante microscopía electrónica de barrido (MEB), utilizando un equipo Carl Zeiss NTS - SUPRA 40. Para determinar el ordenamiento de las estructuras nanoporosas obtenidas se utilizó la TRF de las imágenes MEB en un área de 3 μm^2 utilizando el software libre ImageJ [6].

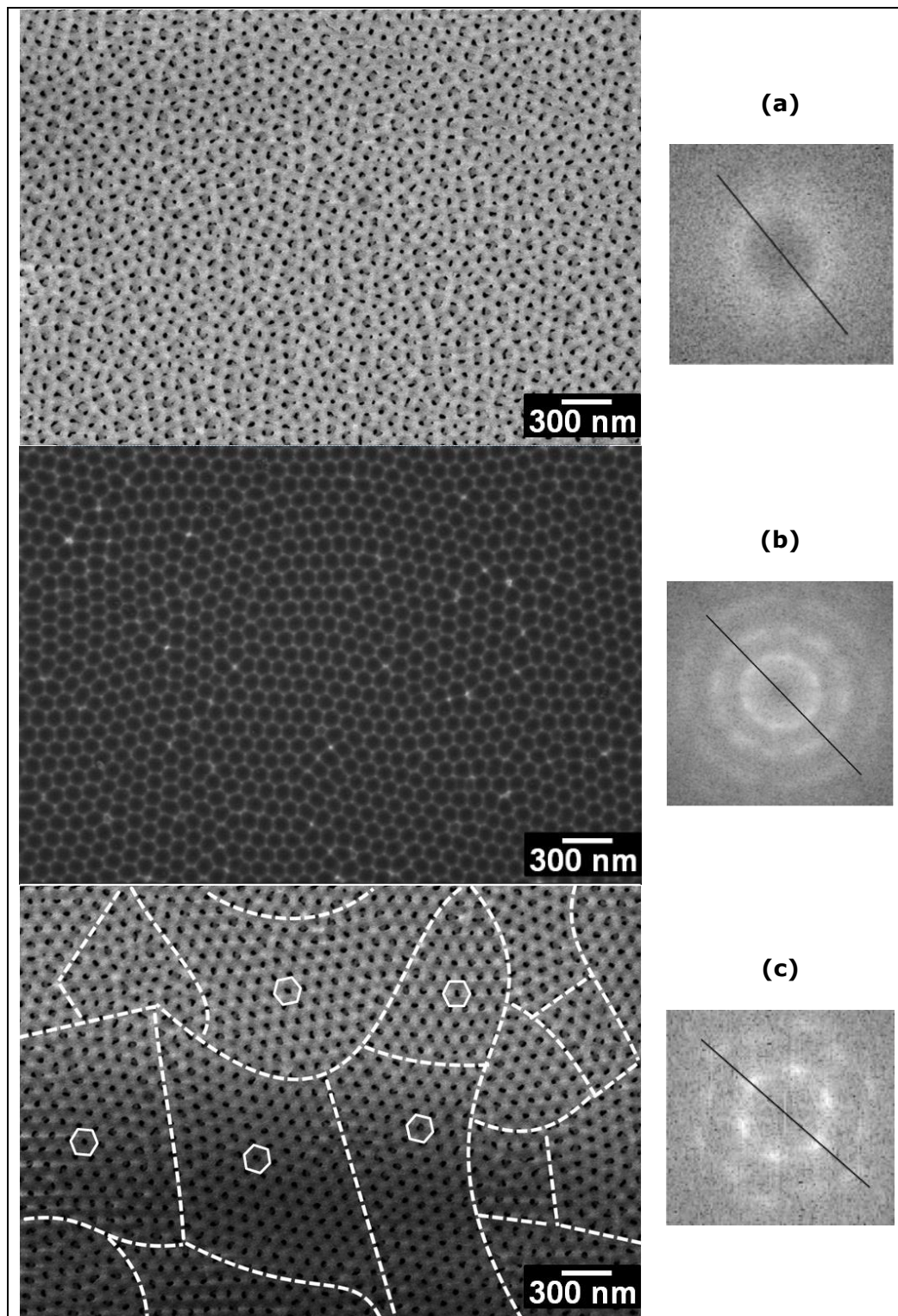


Figura 1. Micrografías electrónicas de barrido y sus correspondientes Transformada Rápida de Fourier del OAA correspondiente al primer paso de anodizado en ácido oxálico 0,3 M, a 20 °C y 40 V (a), del sustrato posterior a la eliminación de la primera capa de óxido (b) y del OAA producto del segundo paso de anodizado en las mismas condiciones del primer paso (c). En general, una película de óxido de aluminio anódica nanoestructurada se considera completamente ordenada cuando cada poro está hexagonalmente rodeado por seis poros vecinos [5]. De acuerdo a la literatura, para estructuras nanoporosas altamente ordenadas la TRF de la imagen MEB consiste en un conjunto de 6 puntos con forma hexagonal, mientras que para estructuras menos

ordenadas se espera la formación de patrones con forma de anillo, y para aquellas desordenadas, la presencia de patrones en forma de disco difuso [3, 5, 7].

En la Figura 1 se presentan las micrografías y sus correspondientes TRF para el anodizado en un paso (a), la superficie del sustrato tras la remoción del OAA (b) y el anodizado en dos pasos (c). En la película de OAA sintetizada en un solo paso (Figura 1-a), se observó un patrón de simetría en forma de disco difuso debido al pobre ordenamiento. La eliminación de esta primera capa de óxido (Figura 1-b), resultó en una superficie caracterizada por un ordenamiento de largo alcance de la red nanoporosa, evidenciada por la presencia de varios patrones de simetría superpuestos en el espacio recíproco que impiden el cerramiento del anillo en la TRF. Por otra parte, en la Figura 1-c, correspondiente al óxido resultante del segundo paso de anodizado, se observa un ordenamiento casi perfecto de la red de poros con la presencia de tres hexágonos concéntricos en el dominio TRF. La identificación de estos tres patrones de simetría en forma hexagonal indicó una periodicidad de largo alcance en la nanoestructura y la presencia de más de un dominio de ordenamiento (las zonas de ordenamiento definidas se delimitaron con línea intermitente blanca, y las orientaciones de cada dominio de ordenamiento están representados por hexágonos ubicados en cada una de las zonas). Esto demuestra que la realización de un segundo anodizado sobre el sustrato pre-texturado generado durante el primer anodizado permite obtener nanoestructuras auto-ordenadas a través de una técnica sencilla y de bajo costo como la oxidación anódica.

A partir de los resultados obtenidos, se concluye que es factible y satisfactoria la aplicación de una herramienta matemática como la Transformada Rápida de Fourier a partir del procesamiento de imágenes para el estudio del ordenamiento en materiales con patrones geométricos periódicos como el óxido de aluminio anódico.

Referencias

- [1] G.E.J. Poinern, N. Ali, D. Fawcett, *Progress in Nano-Engineered Anodic Aluminum Oxide Membrane Development*, *Materials* **4** (2011) 487-526.
- [2] C. Cheng, *Electro-Chemo-Mechanics of Anodic Porous Alumina Nano-Honeycombs: Self-Ordered Growth and Actuation*, 2015, Springer Theses Recognizing Outstanding Ph.D. Research, Springer.
- [3] G.D. Sulka, *Nanostructured Materials in Electrochemistry*, 2008, Ali Eftekhari (ed.), WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA (ed.).
- [4] A. Jani, D. Losic, N. Voelcker, *Nanoporous anodic aluminium oxide: Advances in surface engineering and emerging applications*, *Progress in Materials Science* **58** (2013) 636-704.
- [5] L. Vojkuvka, L.F. Marsal, J. Ferré-Borrull, P. Formentin, J. Pallarés. *Self-ordered porous alumina membranes with large lattice constant fabricated by hard anodization*. *Superlattices and Microstructures* **44** (2008), 577-582.
- [6] W.S. Rasband, ImageJ, US National Institute of Health, Bethesda, Maryland, USA, 1997e2014. <http://imagej.nih.gov/ij/>.
- [7] L. Zaraska, G.D. Sulka, J. Szeremeta, M. Jaskuła. *Porous anodic alumina formed by anodization of aluminum alloy (AA1050) and high purity aluminum*. *Electrochimica Acta*, **55** (2010) 4377-4386.