

Desenvolvimento de um revestimento sol-gel por deposição eletroforética para um substrato de aço inoxidável

Ricardo Manuel Silva Matias

Dissertação para obtenção do Grau de Mestre em

Engenharia Química

Orientador(es): Prof.^a Doutora Alda Maria Pereira Simões
Doutora Catarina Santos

Júri

Presidente: Prof.^o Doutor António Luís Vieira de Andrade Maçanita
Vogais: Prof.^a Doutora Alda Maria Pereira Simões
Prof.^a Doutora Maria Clara Baptista Goncalves

Novembro 2017

Resumo

O revestimento sol-gel foi desenvolvido para um substrato de aço inoxidável. O revestimento é constituído por uma só camada constituída de PhTMS e TEOS, aplicada por deposição eletroforética com os seguintes potenciais -1V, -1,2V, -1,4V e -1,6V. Os revestimentos produzidos por processos de sol-gel têm sido amplamente estudados nos últimos anos principalmente no campo dos revestimentos híbridos e inorgânicos. nomeadamente para fins médicos, na produção de revestimentos mais amigos do ambiente e também como revestimentos anticorrosivos.

Os vários revestimentos foram caracterizados por microscopia ótica, microscopia eletrónica de varrimento (*Scanning Electron Microscopy*), espectroscopia de impedância eletroquímica (*Electrochemical Impedance Spectroscopy*) e ângulo de contacto. Os revestimentos mais homogéneos foram obtidos aos potenciais mais negativos. As melhores propriedades foram obtidas com a deposição eletroforética a -1,6V. O revestimento desenvolvido, que provocou um aumento da impedância global de cerca de uma ordem de grandeza, caraterizou-se por uma morfologia pouco rugosa, e muito fina que apresentava um ângulo de contacto de 88°.

Palavras chave: Aço Inox, Corrosão, Sol-gel, organosilanos, deposição electroforética, hidrofobicidade.

Abstract

A sol-gel coating was developed for a stainless steel substrate. The coating consists of a single layer consisting of PhTMS and TEOS, applied by electrophoretic deposition with the following -1V, -1.2V, -1.4V and -1.6V potentials. Coatings produced by sol-gel processes have been extensively studied in recent years mainly in the field of hybrid and inorganic coatings. particularly for medical purposes, in the production of coatings more environmentally friendly and as anticorrosive coatings.

The various coatings were characterized by optical microscopy, scanning electron microscopy, electrochemical impedance spectroscopy (Electrochemical Impedance Spectroscopy) and contact angle. The most homogeneous coatings were obtained at the most negative potentials. The best properties were obtained with electrophoretic deposition at -1.6V. The developed coating, which caused an overall impedance increase of about one order of magnitude, was characterized by a very rough, very thin morphology which had a contact angle of 88 °.

Keywords: Stainless Steel, Sol-gel, organosilanes, electrophoretic deposition, hydrophobicity.

Índice

Resumo	II
1. Capítulo - Introdução	1
2. Capítulo – Estado da Arte	3
2.1 Os Aços Inoxidáveis	3
2.1.1 Composição e propriedades	3
2.1.2 Corrosão	4
2.2 O processo sol-gel	7
2.2.1 Etapas do processo sol-gel.....	9
2.2.2 Controlo do processo sol-gel	12
2.2.2.1 Reatividade e concentração dos precursores	12
2.2.2.2 Razão molar entre H ₂ O e os alcóxidos (OR).....	12
2.2.2.3 Efeito do catalisador/pH.....	13
2.2.2.4 Efeito do solvente	14
2.2.3 Preparação de revestimentos sol-gel	15
2.2.3.1 Deposição Eletroforética	16
2.2.3.2 Preparação de filmes sol-gel por deposição eletroforética	17
2.2.3.3 Cinética da deposição eletroforética.....	18
2.2.2.4 Fatores de influência	19
2.3 Técnicas de caracterização dos filmes	21
2.3.1 Voltamétrica cíclica	21
2.3.2 Microscópio eletrónico de varrimento (SEM).....	24
2.3.3 Espectroscopia de Impedância Eletroquímica (EIS).....	25
2.3.4 Ângulo de contacto (AC)	27
3. Método Experimental	31
3.1 Soluções e Materiais	31
3.2 Deposição eletroforética	32
3.2.1 Preparação da superfície das amostras	32
3.2.2 Preparação dos filmes	32
3.3 Caracterização dos Revestimento	33
3.3.1 Microscópio eletrónico de varrimento	33
3.3.2 Espectroscopia de impedância eletroquímica.....	34
3.3.3 Ângulos de contacto.....	34
4 Resultados	35
4.1 Revestimentos sol-gel através de deposição eletroforética	35
4.1.1 Seleção dos potenciais.....	35
4.1.2 Deposição eletroforética (DE).....	36
4.2 Morfologia, composição e molhabilidade dos revestimentos	37
4.2.1 Imagens de microscopia Ótica	37
4.2.2 Imagens de microscopia eletrónica de varrimento (SEM).....	37
4.3 Molhabilidade das superfícies	42
4.4 Espectroscopia de Impedância Eletroquímica (EIS)	44
4.4.1 Revestimentos preparados sem polimento e sem tratamento térmico	44
4.4.2 Revestimentos preparados com polimento e com tratamento térmico	46
5 Discussão	51
6 Conclusões	53
7 Trabalhos futuros	55

8	Referências Bibliográfias	57
----------	--	-----------

Índice de figuras

Figura 1 - Corrosão do ferro (Fe) em ácido clorídrico[8].	4
Figura 2 - Corrosão uniforme e localizada na superfície de um metal [8].	6
Figura 3 – Diagrama ternário do TEOS, álcool (EtOH) e água a 25°C [13].	7
Figura 4 - Etapas do processo sol-gel para preparação de materiais a partir de precursores coloidais.	8
Figura 5 - Hidrólise por catálise ácida (a) e básica (b).	9
Figura 6 - Condensação por catálise ácida (a) e básica (b).	10
Figura 7 - Precursores sol-gel da família dos organosilanos, utilizados para deposição de revestimentos: TEOS (a), PhTMS (b).	18
Figura 8 - Fração de massa depositada (em relação a massa inicial de sólidos em suspensão) para quatro condições de deposição. (I) corrente constante e concentração constante; (II) corrente constante e concentração variável; (III) tensão constante e concentração constante; (IV) tensão constante e concentração variável [13].	20
Figura 9 - Variação típica do potencial em VC, em relação ao eletrodo de calomelanos.	22
Figura 10 - Voltametria cíclica de 6mM de $K_3Fe(CN)_6$ em 1M de KNO_3 (a). varrimento iniciado em 0,6V (contra eletrodo de calomelanos) na direção dos potenciais catódicos à 50mV/s. Perfil de concentração-distância (C-x) (b).	23
Figura 11 – Volume de interação entre elétrons do feixe e átomos da amostra.	24
Figura 12 - Exemplo de um diagrama de Nyquist (a) e de um diagrama de Bode (b)[50].	27
Figura 13 –Esquema das forças que atuam num líquido [51].	28
Figura 14 –Exemplo da lâmina parcialmente imersa [51].	28
Figura 15 – Esquema da medição do ângulo de contato pelo método de Wilhelmy.	29
Figura 16 – Exemplo de ângulos de contato em várias superfícies.	30
Figura 17 - Esquema do processo de preparação do sol-gel e da deposição eletroforética.	31
Figura 18 - Esquema da montagem da célula de deposição.	32
Figura 19 –Estufa utilizada no tratamento térmico das amostras (Memmert GmbH +Co. KG).	33
Figura 20 - Microscópio eletrônico de varrimento (FEG-SEM, JEOL JSM-70001F).	33
Figura 21 - (a) tensiometro (b) goniómetro.	34
Figura 22 - Voltametria cíclica do aço inoxidável em PhTMS+TEOS. Eletrodo de referencia de calomelanos saturados.	35
Figura 23 - Variação da corrente com o tempo durante a deposição para diferentes potenciais aplicados.	36
Figura 24 - Amostras obtidas por deposição eletroforética durante 5 minutos com a solução de PhTMS+TEOS para os potenciais de -1,6V (b) e aço nu (a).	37
Figura 25 – Imagens de microscopia do aço 304 para duas ampliações diferentes.	38
Figura 26 – Imagem de microscopia eletrônica de varrimento (a), respetiva análise de EDS (b).	38
Figura 27 – Imagens de microscopia eletrônica de varrimento (SEM) para os revestimentos preparado a -1,2V (a), (b), (c) e na zona com teste de impedância realizados (d).	39
Figura 28 – Imagens de microscopia eletrônica de varrimento (SEM) do revestimento preparado a -1,2V com (elétrons retrodifundidos) (a), e respetiva análise EDS e espectro 1 (b) e espectro (c).	39
Figura 29 - Micrografia do revestimento -1,2V (a) e respetivos espectros da análise EDS (b) e (c).	40
Figura 30 – Imagens de microscopia eletrônica de varrimento (SEM) do revestimento preparado a -1,2V na zona onde se realizaram os testes de impedância (a) e respetivos espectros da análise EDS (b) e (c).	40
Figura 31 - Imagens de microscopia eletrônica de varrimento (SEM) do revestimento preparado a -1,6V, (a), (b), (c) e na zona com teste de impedância realizados(d).	41
Figura 32 - Imagem de microscopia eletrônica de varrimento (SEM) do revestimento preparado a -1,6V na zona onde se realizaram os testes de impedância (a) e respetivos espectros da análise EDS (b).	41
Figura 33 - Imagens de microscopia eletrônica de varrimento (SEM) do revestimento preparado a -1,6V na zona onde se realizaram os testes de impedância (a) e respetivos espectros da análise EDS zona 1 (b) e zona 2 (c).	42
Figura 34 - Imagens de microscopia eletrônica de varrimento (SEM) para os revestimentos preparados a -1,2V.	42
Figura 35 - Gráficos do aço 304 (a) e gráfico do revestimento preparado a -1,6V (b).	43
Figura 36 - Ângulos de contato para aço nu, -1,4V e -1,6V.	43
Figura 37 - Circuitos equivalentes ajustados ao aço inoxidável nu (a) e aos revestimentos obtidos -1V, -1,2V, -1,4V e -1,6V (b).	44

Figura 38 - Espectro de impedância dos revestimentos (sem polimento e sem tratamento térmico) obtidos por DE aos potenciais de -1V e -1,6V e do aço inoxidável, após 2 h de imersão em NaCl.	45
Figura 39 - Espectro de impedância dos revestimentos (sem polimento e sem tratamento térmico) obtidos por DE aos potenciais de -1V e -1,6V e do aço inoxidável, após 72 h de imersão em NaCl.	45
Figura 40 - Espectros de impedância dos revestimentos (sem polimento e sem tratamento térmico) obtidos por DE aos potenciais de -1V (a) e -1,6V (b), ao longo das setenta e duas de imersão em NaCl.	46
Figura 41 - Espectro de impedância dos revestimentos (com polimento e com tratamento térmico) obtidos por DE aos potenciais de -1V e -1,6V e do aço inoxidável, após 2 h de imersão em NaCl.	47
Figura 42 - Espectro de impedância dos revestimentos (com polimento e com tratamento térmico) obtidos por DE aos potenciais de -1V e -1,6V e do aço inoxidável, após 72 h de imersão em NaCl.	47
Figura 43 - Espectro de impedância dos revestimentos (com polimento e com tratamento térmico) obtidos por DE a potenciais de -1V, ao longo de 72 h de imersão em NaCl.	48
Figura 44 - Espectro de impedância dos revestimentos (com polimento e com tratamento térmico) obtidos por DE a potenciais de -1,6V, ao longo no tempo em imersão em NaCl e respetiva regressão correspondente ao circuito equivalente ajustado.	49

Índice de tabelas

Tabela 1 - Tabelas resumo de alguns tipos de ligas de aço inoxidável [7].	4
Tabela 2 - Corrente no instante inicial (I_{t0}) e no regime de estabilidade (I_{pat}) durante a deposição eletroforética para os diferentes potenciais aplicados.	36
Tabela 3 – Ângulos de contato e respetiva média e desvio padrão para o Aço nu, -1,4V e -1,6V.	43
Tabela 4 - Impedância a 0,01Hz e valores das componentes dos circuitos dos revestimentos sem polimento e sem tratamento térmico eletroquímicos para 2 h e para 72 h de imersão em NaCl.45	
Tabela 5 - Impedância a 0,01Hz e valores das componentes dos circuitos dos revestimentos com polimento e com tratamento térmico eletroquímicos para 2 h e para 72 h de imersão em NaCl.47	

Acrónimos

DE – Deposição Electroférica

SEM – Microscopia Electrónica de Varrimento (*Scanning Electron Microscopy*)

EDS – Espectroscopia de Energia dispersiva de Raio-X (*Energy-Dispersive X-ray Spectroscopy*)

EIS – Espectroscopia de Impedância Electroquímica (*Electrochemical Impedance Spectroscopy*)

NMR – Espectroscopia de Ressonância Magnética Nuclear (*Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy*)

TEOS- Tetraetil ortossilicato (*Tetraethyl orthosilicate*)

PhTMS – Fenil trimetoxissilano (*Phenyltrimethoxsilane*)

ECS – Eléctrodo de Calomelanos Saturado

OCP – Potencial de Circuito Aberto (*Open Circuit Potencial*)

CV – Voltametria Cíclica

CPE – Elemento de Fase Constante (*Constant Phase Element*)

θ – Ângulo de Contato

γ - Tensão superficial

1. Capítulo - Introdução

O desenvolvimento de um revestimento híbrido sobre o substrato de aço inoxidável, por meio da técnica de deposição eletroforética (DE), visa a modificação das características superficiais do aço inoxidável para hotelaria e indústria agro-alimentar. Com aplicação deste revestimento pretende-se que o aço inoxidável apresentasse um comportamento hidrofóbico. Assim como o mesmo apresentasse uma boa aderência ao substrato, uma boa durabilidade e que não se altera aparência do aço inoxidável. Através destas modificações, temos como objetivo melhorar as propriedades de resistência à corrosão do aço inoxidável mantendo sempre as suas características visuais.

Um dos métodos mais convencionais para proteger uma superfície metálica consiste na aplicação de um revestimento protetor. Os revestimentos à base de cromatos foram exhaustivamente utilizados para prevenir e retardar a corrosão e melhorar a aparência de uma vasta gama de metais e ligas metálicas, como por exemplo à base de alumínio. Estes revestimentos eram baseados num banho do metal em iões Cr(VI), que hoje em dia está proibido no mundo ocidental devido ao seu carácter carcinogénico e aos perigos ambientais inerentes ao seu uso. Assim por estas razões, tem existido um esforço elevado no sentido de encontrar alternativas mais ecológicas e portanto, capazes de substituir o uso de cromatos. As alternativas actuais, nomeadamente os revestimentos à base da sílica que tem sido destacados através de processos de sol-gel, mais conhecidos como ORMOSIL (*organically modified silicate*) permitem representar materiais não cristalinos a base silicatos contendo ligações entre os constituintes orgânicos e inorgânicos [1] e [2].

O processo sol-gel é um método viável para produção de vidros, cerâmicos e filmes finos através da hidrólise e condensação de alcóxidos. Devido à sua durabilidade química e térmica, os revestimentos sol-gel têm interesse para proteção de metais contra a corrosão. Outros benefícios associados a estes tipos de processos é a possibilidade de controlar algumas propriedades dos revestimentos, como por exemplo criando revestimentos hidrofílicos ou hidrofóbico. É de notar que os materiais organosilanos são bastante menos tóxicos e nocivos para o ambiente que os revestimentos à base de Cr (VI) em certos casos observa-se uma melhoria na adesão entre o metal e as outras camadas aplicadas [3].

As técnicas mais comuns na produção de revestimentos sol-gel são o *spin-coating*, a imersão mais conhecida por *dip-coating*, o *spray-coating* e a deposição eletroforética [4]. A deposição eletroforética apresenta algumas vantagens em relação às outras técnicas pois oferece um maior controlo e otimização dos vários parâmetros do processo, tais como o potencial aplicado, concentração do precursor e o tempo de deposição. Permite também obter revestimentos híbridos, homogéneos [3].

Esta tecnologia tem sofrido forte crescimento nomeadamente em sectores como a construção civil, automóvel, aeronáutica e eletrodomésticos. Importa referir que alguns destes revestimentos cerâmicos tem apresentado boas características na proteção dos metais contra a corrosão em ambiente adversos [4].

Neste trabalho desenvolveu-se um revestimento sol-gel através de deposição eletroforética. O substrato usado foi uma liga de aço inoxidável. O tratamento de superfície pretendido conduz a uma

funcionalização da superfície do aço, que passa a ser hidrofílico ou hidrofóbico, consoante a razão dos precursores utilizados.

2. Capítulo – Estado da Arte

2.1 Os Aços Inoxidáveis

2.1.1 Composição e propriedades

O aço inoxidável, enquanto classe de materiais, é considerado a coluna dorsal da indústria moderna, uma vez que tem aplicações fundamentais em diversos setores, tais como o químico, petroquímico, energético, entre outros. Em 1889, Riley observou que a adição de quantidades significativas de níquel (Ni) aumentava a resistência dos, até então utilizados, aços macios. Similarmente, em 1905, Portevin observou que os aços com um teor de cromo (Cr) superior a 9% eram resistentes ao ataque ácido. A transição da escala laboratorial para as primeiras tentativas de aplicação prática dos aços inoxidáveis viria a ocorrer entre 1910 e 1915 sendo importante dar destaque a nomes como o inglês Brearley para os aços martensíticos, os norte-americanos Dansiezen e Becket para os aços ferríticos, os alemães Maurer e Strauss para os aços austeníticos [5] e [6]. O termo inoxidável, é hoje em dia, utilizado para ligas de ferro com um teor de cromo pelo menos de 11 % [7]. Num espaço de tempo relativamente curto desde a sua descoberta, o aço inoxidável deixou de ser considerado uma liga de elevado desempenho, de alta tecnologia e cara, passando a ser reconhecido como um material versátil que garante uma boa relação custo/qualidade nas suas amplas aplicações industriais [6]. A elevada resistência à corrosão destas ligas deve-se à presença de uma camada contínua extremamente fina, caracterizada pela estabilidade, durabilidade, resistência e capacidade de autorreparação, formada sobre a superfície do aço inox pela interação do oxigênio do ar com o elemento cromo do aço, a camada passiva [7]. Há uma grande variedade de aços inoxidáveis com níveis progressivamente maiores de resistência à corrosão e resistência mecânica dependendo da adição controlada de elementos de liga, originando propriedades específicas de acordo com a finalidade e resistência pretendida a diferentes meios ambientes. Os tipos de aço inoxidável podem ser classificados em cinco famílias principais de acordo com a estrutura cristalográfica: ferrítico, austenítico, martensítico, duplex e endurecível por precipitação.

A liga de aço inoxidável utilizada neste trabalho foi a AISI 304, por ter grande um interesse industrial. Esta liga também é conhecida como 18-8 que correspondem as percentagens mássicas de cromo e níquel respetivamente (Tabela 1) [7].

A elevada resistência à corrosão das ligas de aço inoxidável deve-se à passivação da sua superfície. A altas temperaturas, os planos atômicos metálicos mais exteriores da peça de aço sofrem oxidação, por intermédio de difusão de oxigênio para o interior do metal, dando origem a uma camada protetora de óxidos à superfície da peça metálica. Nos aços com cromo, a baixas temperaturas, ainda que na ausência de oxigênio, forma um filme passivo à base de cromo (Cr_2O_3) reagindo apenas com água que pode ser proveniente da humidade do ar. Este filme apresenta características importantes, tais como ser um filme contínuo, não apresentando poros, e tem a capacidade de auto regenerar desde que na presença de oxigênio [1].

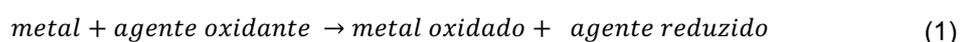
Tabela 1 - Tabelas resumo de alguns tipos de ligas de aço inoxidável [7].

Tipo	Composição Química (%)								
	C máx.	Mn máx.	Si máx.	P máx.	S máx.	Cr	Ni	Mo	N ₂ máx.
301	0,15	2,00	1,00	0,045	0,030	16,00 a 18,00	6,00 a 8,00		0,10
304	0,08	2,00	1,00	0,045	0,030	18,00 a 20,00	8,00 a 10,50		0,10
304L	0,03	2,00	1,00	0,045	0,030	18,00 a 20,00	8,00 a 12,00		0,10
316	0,08	2,00	1,00	0,045	0,030	16,00 a 18,00	10,00 a 14,00	2,00 a 3,00	0,10
316L	0,03	2,00	1,00	0,045	0,030	16,00 a 18,00	10,00 a 14,00	2,00 a 3,00	0,10

2.1.2 Corrosão

A corrosão resulta de um processo eletroquímico entre um metal e o meio que o rodeia provocando a deterioração do metal e das suas propriedades. A corrosão é um processo espontâneo pelo qual os metais regressam ao seu estado natural na crosta terrestres de onde foram extraídos por via metalúrgica, sendo que a corrosão pode ser vista como o inverso da metalúrgica. Em todo o mundo estima-se que os custos diretos associados à corrosão se situem entre 3% a 4% do produto interno bruto [8]. Esta é uma das razões do continuado interesse em desenvolver tecnologias e técnicas de gestão de corrosão que são determinadas para diminuir significativamente os custos associados a este fenómeno. Assim sendo, os testes de corrosão são uma ferramenta importante para avaliar o desempenho dos metais usados, avaliar alternativas, desenvolver estratégias de proteção dos metais e determinar a corrosividade específica dos meios [8].

A corrosão de metais deve-se a uma reação geralmente irreversível, de oxidação-redução (redox) entre o metal (que se oxida) e os agentes oxidantes presentes no meio que se reduzem [1], tal como esquematizado em seguida:



Como exemplo a corrosão do ferro (Fe) na presença de ácido clorídrico (HCl) demonstrada na figura 2, a equação redox está expressa na equação 2:

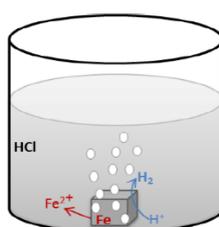
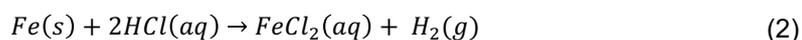
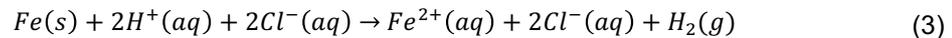
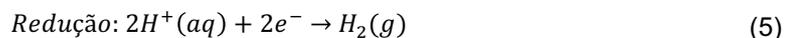
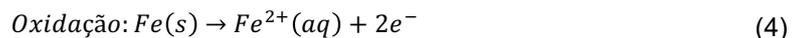


Figura 1 - Corrosão do ferro (Fe) em ácido clorídrico[8].

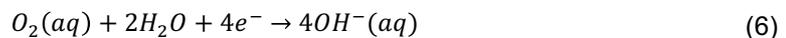
Em fase aquosa, o ácido clorídrico (HCl) e o cloreto de ferro (FeCl₂) estão respectivamente na forma iônica, assim reescrevendo a equação ficamos:



Por definição, o eletrodo onde se dá a oxidação é chamado de ânodo e o eletrodo onde ocorre a redução designa-se por cátodo. Sendo assim, um metal em corrosão tem regiões anódicas e catódicas. Todas as reações redox consistem em duas reações parciais: reação parcial anódica equação 4 e reação parcial catódica equação 5, sendo a reação global a equação 2.



O agente oxidante é próton solvatado, H₃O⁺(aq) e os produtos da reação são o íon solvatado de ferro, Fe²⁺(aq) e o hidrogênio gasoso, H₂(g). Além do H⁺, o O₂ dissolvido no meio líquido é outro agente oxidante. Em condições neutras e alcalinas, a concentração de O₂ dissolvido é superior à de H⁺ e a corrosão dos metais é geralmente devida à reação 6:



Um exemplo comum é a formação de ferrugem quando o ferro é exposto ao ar e umidade. Na ausência de umidade, o oxigênio gasoso só é um agente corrosivo em condições de elevada temperatura.

Em meio ácido, a corrosão dos metais produz cátions hidratados ou cátions complexos, que se dissolvem no eletrólito e vão-se afastando da superfície do metal por difusão e convecção. Na maioria das situações, estes íons dissolvidos não interferem de forma relevante na taxa de corrosão [1].

Em ambientes neutros ou básicos, é comum formarem-se produtos de corrosão que precipitam sob a forma de hidróxidos ou sais metálicos formando um filme poroso na superfície do metal. Em geral, estes filmes não protegem o metal da corrosão, podendo no entanto retardar esse fenômeno [1].

Por vezes os filmes formados são compactos e aderentes, em especial os filmes de óxido e originam uma barreira física entre o metal e o seu meio que protegem a superfície metálica. Estes filmes são denominados por camada passiva e retardam a taxa de corrosão, sendo a razão da resistência à corrosão dos aços inoxidáveis [1]. Segundo a Sociedade Americana de Testes e Materiais (ASTM) o fenômeno de passividade é definido pelo estado de uma superfície metálica caracterizada por taxas de corrosão baixas em ambientes fortemente oxidantes para o metal [9]. À taxa de corrosão pode ser influenciada pelas diferentes características dos produtos de corrosão que podem ser divididos em três tipos de produtos: os íons dissolvidos, os filmes porosos e os filmes compactos [9]. Os produtos de corrosão sólidos que frequentemente se formam podem modificar lentamente as suas propriedades ao longo do tempo.

A corrosão do ferro em meio ácido (figura 3), ocorre uniformemente em toda a superfície. A uma escala macroscópica não é possível distinguir as regiões anódicas e catódicas as quais estão distribuídas ao longo da superfície e variam a sua localização ao longo do tempo. Alternativamente, a corrosão pode ser localizada, devendo-se à heterogeneidade tanto do material como do ambiente ao qual está exposto. A localização torna o processo mais difícil de detectar e de se controlar.

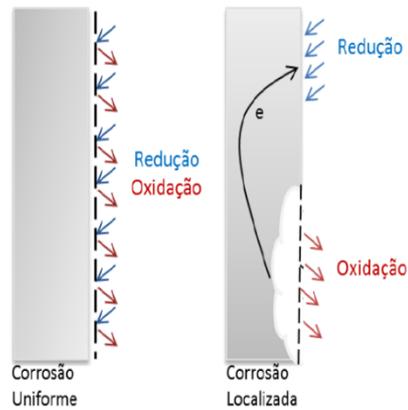


Figura 2 - Corrosão uniforme e localizada na superfície de um metal [8].

Assim sendo, a corrosão dos materiais pode ser influenciada por vários fatores, tais como: a composição química do meio, a composição química e microestrutura do metal, parâmetros físicos (temperatura, convecção) ou forças mecânicas (tensões, fricção). A resistência à corrosão de um metal não é uma propriedade intrínseca do mesmo, mas uma propriedade de sistemas, pois o mesmo metal pode apresentar comportamentos de corrosão ou estabilidade mediante diferentes condições do meio. De uma forma mais fundamental, a resistência à corrosão é determinada pela reatividade que ocorre na interfase metal/meio. Conseqüentemente, o estudo sobre o comportamento eletroquímico num meio específico e a caracterização química e estrutural das superfícies e interfaces tornam-se aspectos importantes no conhecimento do fenômeno corrosão.

Para determinados tipos de corrosão, os danos provocados revelam características que podem ser associadas a um provável mecanismo e origem. Fontana [9] classificou a corrosão em oito categorias, de acordo com a morfologia do metal corroído:

- corrosão uniforme,
- corrosão galvânica,
- corrosão intersticial,
- corrosão por picada,
- corrosão intergranular,
- corrosão seletiva,
- corrosão-erosão,
- corrosão sob tensão

No que toca aos processos de corrosão do aço inoxidável temos como os principais tipos, a corrosão por picada, a corrosão intersticial e a corrosão intergranular. A corrosão por picada é das mais preponderante nos aços inoxidáveis, resulta da destruição local da camada passiva. Após a rutura

localizada do filme passivo fica exposto e sofre dissolução acelerada do metal nesse ponto. Devido a descontinuidade da camada passiva pode dever-se a imperfeições mecânica, a corrosão por picada tradicionalmente é causada por rutura dessa mesma camada passiva que ocorre apenas na presença de espécies aniônicas agressivas, geralmente iões cloreto e esta resistência no aço inoxidável é controlada pelos teores de crómio e molibdénio. A corrosão intersticial pode ser considerada uma forma agravada de corrosão por picada, pois qualquer interstício que esteja presente na superfície como uma junção metal-metal tende a limitar o acesso do oxigénio levando a um consumo, tonando a região anódica com o aumento local de catiões metálicos que hidrolisam, acidificando o local. Por ultimo temos a corrosão intergranular que é um tipo de ataque preferencial nas fronteiras de grão da uma liga; esta forma de corrosão ocorre quando os aços inoxidáveis são expostos a altas temperaturas, em particular nas zonas vizinhas dos cordoes de soldadura. [9].

2.20 processo sol-gel

O processo sol-gel é um conjunto de métodos químicos que permite a produção de materiais inorgânicos ou híbridos, que ocorrem em condições moderadas, ou seja, a temperaturas próximas da ambiente e à pressão atmosférica. O processo consiste na transformação progressiva de precursores (monómeros, oligoméricos, polímeros). Através de sucessivas reações ente as moléculas precursoras no meio liquido gera-se uma rede de óxidos que posteriormente será consolidada num material sólido. Este processo pode ser dividido em quatro etapas, começando pela hidrólise, seguida de condensação, gelificação e por fim a secagem, sendo que em alguns casos também se pode efetuar a densificação do material final. A consistência final do material obtido é principalmente influenciada pelo tratamento térmico a que é submetido [10], [11] e [12].

A preparação de materiais através do processo sol-gel, a partir de uma solução contendo os percursos metálicos (Figura 1), tem inicio com a preparação de uma solução homogénea por adição dos percursos geralmente a um solvente orgânico ou a uma solução aquosa. A imiscibilidade entre água e vários percursos alcoxisilanos exige a presença de um co-solvente, em geral um álcool.

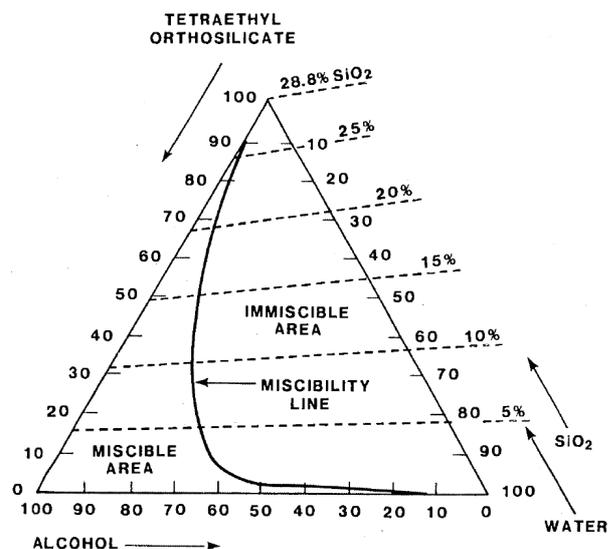


Figura 3 – Diagrama ternário do TEOS, álcool (EtOH) e água a 25°C [13].

A solução é convertida por hidrólise dos precursores em “sol” sendo esta etapa normalmente catalisada por um ácido. O sol é então convertido em gel (rede tridimensional) por condensação.

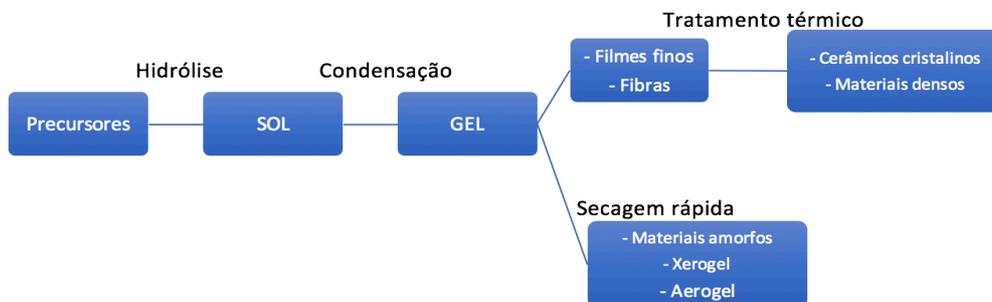


Figura 4 - Etapas do processo sol-gel para preparação de materiais a partir de precursores coloidais.

Os alcóxidos são geralmente utilizados como compostos de partida, sendo estes compostos precursores inorgânicos com uma fórmula geral $M(OR)_n$, em que M representa o elemento central de valência n, por exemplo o Si, Ti, Zr, Al, Fe, B, etc., e R é tipicamente um grupo alquila (C_xH_{2x+1}) [11] e [12]. Um caso particular são os precursores da família dos organosilanos, cuja fórmula geral é a seguinte:



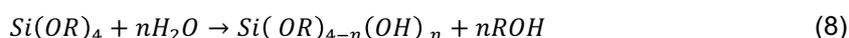
Os organosilanos são precursores sol-gel híbridos cujo elemento central é o silício e possuem pelo menos um grupo orgânico ligado por carbono ao silício. Na fórmula (7), X são grupos hidrolisáveis, tipicamente metoxi, etoxi e R é um grupo não hidrolisável, por exemplo, amino, vinil, alquila. Assim quando os precursores são hidrolisados em silanóis, $R_nSi(OH)_{4-n}$, alcança-se uma boa interação entre estas moléculas e o substrato metálico inicialmente através de ligações de hidrogénio com os grupos hidroxilo (OH) e depois, eventualmente, com a formação das ligações covalentes. Para além disso, os silanóis reagem entre si gerando uma rede tridimensional amorfa [10], [12], [14] e [15].

Os revestimentos à base de sílica, para além de conferirem propriedades de superfície, atuam como barreira física por serem electroquimicamente inertes. Adicionalmente, as ligações Si-O-Si da rede tridimensional impedem a penetração de eletrólitos agressivos que podem induzir a corrosão do substrato. Outra vantagem na sua utilização deve-se ao facto de os grupos metilo e outros radicais não hidrolisáveis permitirem um ajuste do carácter hidrofóbico/hidrofílico dos revestimentos e aumentaram a sua ação protetora.

2.2.1 Etapas do processo sol-gel

As reações envolvidas no processo sol-gel e a influência de fatores tais como a natureza e concentração dos precursores, a presença de solventes orgânicos ou água e a variação do pH, têm sido abordadas de forma a permitir controlar as propriedades finais dos produtos obtidos. Podem-se utilizar algumas técnicas para acompanhar a evolução da hidrólise e do início da polimerização dos alcóxidos com a espectroscopia de infravermelho (IR) e a espectroscopia de ressonância magnética nuclear (NMR). Estas técnicas permitem-nos identificar e quantificar as diferentes espécies presentes (monómeros, dímeros, trímeros, etc.) dependendo do tipo de precursor que foi utilizado. Na prática estes dois passos podem ocorrer simultaneamente [16].

O primeiro passo é a hidrólise dos precursores,



Esta reação é catalisada por um ácido ou uma base. Em meio ácido ocorre um primeiro lugar a protonação do radical hidrolisável -OR, seguida da substituição por um grupo hidroxilo através de um ataque de uma molécula de água (Figura 4 a). Já na hidrólise por via básica o silício sofre um ataque do ião OH^- , formando-se um intermediário penta-coordenado, e de seguida é substituído por um grupo hidroxilo (Figura 4 b). Para ambos os casos a taxa de hidrólise é controlada pelo pH, pelo radical orgânico, pelo grupo hidrolisável associado ao silício e pela concentração da água.

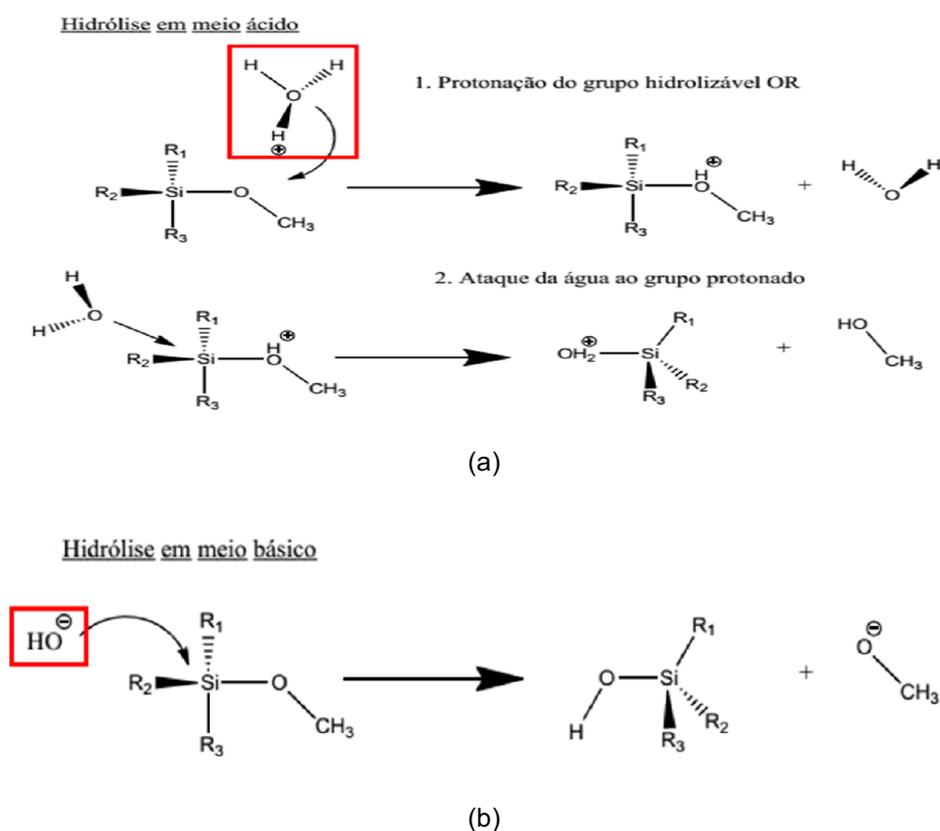
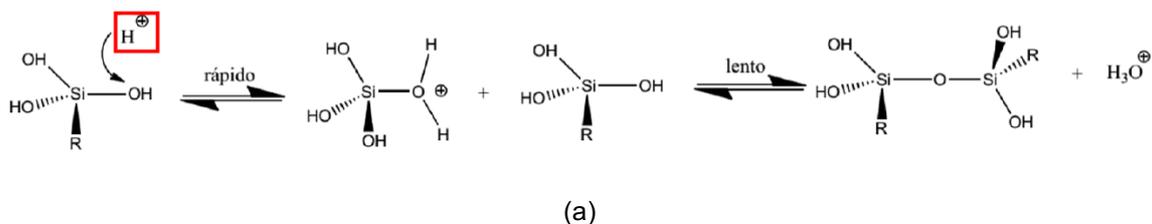


Figura 5 - Hidrólise por catálise ácida (a) e básica (b).

O segundo passo é a condensação dos silanois resultantes da hidrólise. A condensação também pode ser catalisada em meio ácido ou básico, à semelhança da hidrólise. A reação consiste na formação de um silanol protonado através de um ataque de um próton ou de um íon hidróxido, seguido de um ataque lento a esse intermediário por uma segunda espécie neutra de silanol (figura 4) [17] e [13].

Condensação em meio ácido



Condensação em meio básico

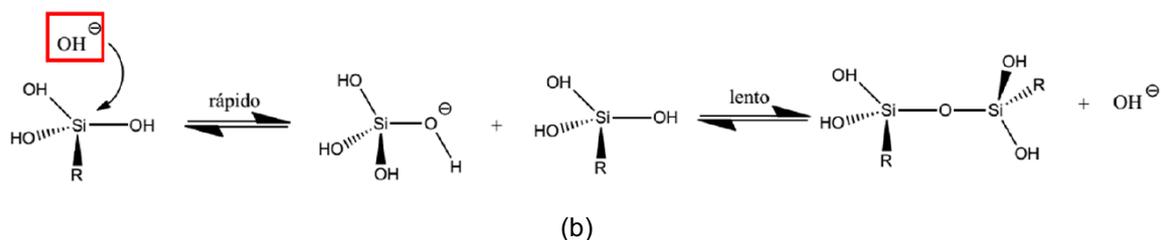


Figura 6 - Condensação por catálise ácida (a) e básica (b).

O terceiro passo é a gelificação. Nesta etapa tem-se a formação das ligações entre as partículas que resultam das reações anteriores, originando uma rede tridimensional que se vai expandindo através da solução e fica somente limitada pelo tamanho do recipiente em que se encontra. Esta etapa termina quando se atinge o chamado “ponto de gel”, ponto no qual se dá um aumento de viscosidade que é acompanhado pela diminuição da elasticidade da rede.

Posteriormente à gelificação, partículas de sol isoladas continuam a formar-se no seio da rede gelificada, o que leva a uma aumento da densidade e da rigidez do material [16] e [13], sendo esta etapa conhecida como envelhecimento do gel. Processo de envelhecimento engloba várias reações, dando-se maior ênfase à polimerização, as transformações de fase. Com a polimerização há um incremento da conectividade da rede, de acordo com as reações já descritas anteriormente. Uma das consequências deste processo é aumento da rigidez da rede, com diminuição do volume do gel e consequente expulsão de líquidos do interior da rede.

Durante o processo de envelhecimento também podem ocorrer transformações de fase, como por exemplo, a separação das fases sólida e líquida por condensação. Como consequência obtém-se géis com aspetos esbranquiçados isto deve-se ao facto do índice de refração entre o material que reagiu e o que está ainda por reagir.

Por último temos o processo de secagem do gel, este encontra-se dividido em várias etapas. As condições normais de secagem, onde se dá a diminuição do volume do gel será proporcional ao volume da fase líquida que evaporou. Essa diminuição de volume só é possível se o gel ainda possuir a flexibilidade suficiente que permita esta contração, caso contrário, os poros irão colapsar com a

evaporação do solvente. À medida que o gel vai secando a sua estrutura torna-se mais rígida e mais compacta devido ao aumento das reticulações da rede. A partir de um certo ponto o gel vai deixar de permitir que a rede continue a contrair, à medida que o solvente se vai evaporar observa-se um grande aumento da tensão no interior dos poros. Assim a tensão aumenta o risco de fissuração, sendo este o ponto crítico da secagem.

A etapa final é a secagem, o volume de líquido é ainda considerável, cingindo-se a um filme que recobre as paredes dos poros, sendo a sua eliminação feita por difusão até à superfície do material. Nesta etapa o risco de ocorrência de fissuras é maior pois há um aumento das tensões de capilaridade [16] e [17] e [13].

Há algumas estratégias que podem ser empregues para diminuir o risco de fissuras ou colapso da estrutura, tais como [13]:

- Aumento da temperatura de forma a haver relaxação de tensões;
- Aumento do tempo de envelhecimento do gel para que as reticulações da rede se transformem em estruturas mais rígidas;
- Utilização de alguns aditivos tais como a formamida ou ácido oxálico, para controlar a secagem;
- Modificar algumas variáveis do processo de modo obter poros de maiores dimensões, por exemplo, aumentar pH da solução de partida.

A grande maioria dos géis de sílica são preparados e secos a temperaturas próximas da temperatura ambiente, sucede-se o aumento da densidade através de tratamentos térmicos. A sinterização é um processo de densificação que é controlado pela tensão superficial, que consiste no crescimento de partículas por forma a diminuir os poros e assim diminuir a área da interfase sólido-vapor. Já no caso dos géis com elevada porosidade, a força motriz neste processo será elevada pelo que a sinterização é feita a baixas temperaturas. Para materiais amorfos a sinterização ocorre por fluxo viscoso, enquanto no caso dos materiais cristalinos trata-se de um processo de difusão. Apesar deste ser um processo bastante conhecido, para o caso dos géis a cinética de sinterização é complexa pois há competição entre processos de condensação e de relaxação da estrutura. A sinterização trata-se de um processo muito útil para aumentar a consolidação da rede, para além da diminuição do risco de fissuração [13].

Há diversas vantagens relacionadas com a preparação de revestimento pela via sol-gel particularmente: (A) processamento a temperatura próximas da temperatura ambiente, o que previne/minimiza a degradação térmica dos materiais, maioritariamente no caso de espécies orgânicas; (B) os precursores, por se encontrarem em meio líquido, conseguem ser depositados sobre geometrias mais complexas e formar filme pouco espessos e assim sem necessidade de fusão ou maquinação; (C) os revestimentos sol-gel pertencem à classe dos revestimentos “verdes”, pois recorrem maioritariamente a compostos que não prejudicam o meio ambiente [14]; (D) permitem obter propriedades finais bem definidas e composições com elevada pureza. Este tipo de processos é largamente utilizado na preparação de revestimentos anti corrosão em metais, tais como aço inoxidável [18] e [19], alumínio [20] e também em outras aplicações, como por exemplo equipamentos médicos [21] e [22].

2.2.2 Controlo do processo sol-gel

Conforme já foi descrito previamente, o processo sol-gel envolve uma série de reações químicas. As propriedades finais dos revestimentos, tais como transparência, porosidade e distribuição e propriedades superficiais, encontram-se muito dependentes das variáveis processuais. Assim através do controlo de fatores como a concentração dos precursores e a sua natureza, a presença de solvente e água e muito importante a variação do pH durante as várias etapas do processo, é possível ajustar as características do material final, como iremos observar a seguir.

2.2.2.1 Reatividade e concentração dos precursores

A reatividade dos precursores encontra-se diretamente relacionada com a natureza do ião metálico central, que influenciará a cinética de hidrólise. Assim, quanto maior a diferença de eletronegatividades entre o átomo central e o oxigénio, maior será a vulnerabilidade ao ataque nucleófilo da água. A cinética de hidrólise de alcóxidos de silício é relativamente baixa, pelo que se recorre frequentemente ao uso de catalisadores.

Para além reatividade intrínseca ao elemento central, importa referir que a estabilidade em água dos organosilanos é fortemente afetada por impedimentos estereoquímicos. Ligantes sob a forma de cadeias longas e ramificadas diminuem a taxa de hidrólise e condensação, dando assim origem a um gel menos condensado. Como por exemplo, quando se substitui os grupos etoxi do precursor TEOS (tetaetilortossilicato, um dos mais utilizados e estudados), por outros ligantes, tais como acetatos ou acetonas, dão origem a um gel com poros mais largos e uma elevada área superficial. Deste modo é possível diminuir a reatividade do precursor, tendo como consequência diminuir a taxa de hidrólise. A estrutura do gel torna-se mais dependente do pH e da temperatura e menos dependente da quantidade de água presente na mistura [12].

Tal como na hidrólise, a presença de cadeias longas, ou ramificadas ou mesmo a presença de grupos aromáticos tendem a provocar uma diminuição da taxa e de condensação dos precursores [13].

Outro parâmetro que influencia a cinética é a concentração dos alcóxidos em solução, para soluções muito diluídas, as espécies reativas estão afastadas umas das outras, o que leva a uma diminuição da probabilidade de colisões entre as mesmas, o que conduz á diminuição da velocidade de polimerização e assim consequente aumento do tempo de gelificação.

2.2.2.2 Razão molar entre H₂O e os alcóxidos (OR)

A razão molar entre a água e os alcóxidos, R, pode variar desde 1 até valores superiores a 25. O valor depende da forma final pretendida, por exemplo partículas, filme, monólitos ou fibras. Este parâmetro tem elevada influência na reação de hidrólise e na gelificação. As reações dos alcóxidos de silício com baixas concentrações de água ($H_2O:Si < 2$) dão origem a monómeros parcialmente hidrolisados que rapidamente condensação e dão origem a espécies poliméricas de cadeia linear ou ramificada. O aumento do teor de água para R entre 4-10 levam a uma hidrólise quase total dos precursores quando estamos em catálise ácida. Quando temos um gel obtido por catálise básica este rácio é suficiente para obter uma hidrólise completa dos precursores, mesmo quando temos a presença

de monómeros não hidrolisados, o que pode estar na origem à separação de fases. Esta separação de fases ocorre nas regiões ricas em água, que irá solvatar os polímeros hidrófilos. As regiões ricas em solvente irão englobar monómeros que não reagiram. Para elevadas concentrações de água ($R > 25$) tem-se a formação de cadeias poliméricas individuais e a reação de condensação é pouco favorável, formando-se estruturas cíclicas e partículas esféricas. Na generalidade, a presença de grupos silanol na superfície dessas partículas fomenta a gelificação devido ao aumento da taxa de condensação [13].

2.2.2.3 Efeito do catalisador/pH

Os catalisadores mais comuns nos processos sol-gel são os ácidos: clorídrico (HCl), nítrico (HNO_3), fluorídrico (HF) ou acético (CH_3COOH) e o hidróxido de amónio (NH_4OH). De entre este lote os mais estudados são: o ácido clorídrico (HCl) e a base hidróxido de amónio (NH_4OH) [13].

A taxa de hidrólise é influenciada pela força e concentração do catalisador. Na catálise ácida, de uma maneira geral, todos os ácidos fortes têm o mesmo comportamento. Contudo, quando se trata de ácidos fracos são necessários maiores tempos de modo obter a mesma extensão da reação. No caso de utilizar as mesmas quantidades de catalisadores, o pH final será mais elevado se for utilizado um ácido forte.

Em catálise básica, unicamente são alcançadas elevadas taxas de hidrólise se as concentrações forem elevadas e conseqüentemente com pH elevado, sendo mais afetadas nestas circunstâncias pela natureza do solvente. Contudo, apesar da taxa de hidrólise na catálise básica ser mais lenta do que a hidrólise em catálise ácida, a via básica permite ter uma hidrólise mais completa e irreversível que na via ácida. Este facto deve-se que na catálise ácida, à medida que os radicais -OR vão sendo substituídos por grupos hidroxilo, a protonação deste silanol será menos favorável e a reação de condensação entre as espécies Si-OH e Si-OR dos monómeros não hidrolisados ou parcialmente hidrolisados passa a ter influência na reação.

O efeito dos catalisadores pode ser observado pela comparação com a taxa de reação para diferentes valores de pH. Para pH baixos, neste caso abaixo do ponto isoelétrico, o grau de hidrólise é baixo e a solubilidade da sílica é baixa, assim a reação mais favorável é a condensação. Obtém-se neste caso um gel com uma rede pouco ramificada e com poucas cadeias lineares, pois a formação e agregação das primeiras partículas em solução ocorre em simultâneo, produzindo um crescimento por adição de monómeros que pouco contribui para o aumento das dimensões das partículas.

A etapa de condensação é fortemente influenciada pelo pH e pelo ponto isoelétrico das partículas, quando os valores do pH estão acima do ponto isoelétrico, em catálise ácida o aumento da concentração de OH^- provoca um incremento da velocidade da condensação, alcançando um crescimento de partículas por adição continua das espécies de menor peso molecular às espécies mais condensáveis. Criar-se um gel com cadeias ramificadas e com uma rede de elevada densidade [13].

No caso da catálise básica para $\text{pH} > 7$, a condensação dá origem a um gel com grandes partículas, tanto maiores quanto maior for o pH, e com grandes interstícios entre elas [13].

2.2.2.4 Efeito do solvente

Os solventes orgânicos são adicionados à água para evitar a separação de fases líquido-líquido durante as fases iniciais da hidrólise. Estes permitem controlar as concentrações dos silicatos e da água que influenciam a cinética da gelificação, e facilitam a secagem rápida dos monólitos e evitam as fissuras no revestimento.

Os solventes podem ainda ser classificados como apolares ou polares e próticos ou apróticos. Polaridade tem forte influência na capacidade do solvente em solvatar espécies polares e apolares da solução. Os solventes mais polares são normalmente usados para solvatar as moléculas polares tais como os silicatos tetrafuncionais amplamente utilizados no processo sol-gel. Os solventes menos polares podem ser usados nos sistemas que possuem substituintes alquila ou que estão hidrolisados parcialmente.

Os prótons através da sua estabilidade é que determinam se os aniões ou os catiões solvatados estão preferencialmente ligados por ligações de hidrogénio. A reacção de hidrólise pode ser catalisada por iões hidrónio como por iões hidroxilo. Assim as moléculas do solvente que se ligam a estes iões reduzem a atividade catalítica. Logo, as ligações de hidrogénio irão influenciar a etapa de hidrólise.

Durante a etapa de condensação, dependendo do pH a que se dá, os silanois protonados e desprotonados encontram-se envolvidos na condensação. Os solventes próticos produzem ligações de hidrogénio com os silanois nucleófilos desprotonados e os solventes apróticos com os silanois protonados. Assim por estas razões, os solventes próticos irão retardar a etapa de condensação em meio básico e favorece-la em meio ácido. Para o caso dos solventes apróticos a influencia é no sentido contrário.

A estrutura do gel, para solventes apróticos estabelece-se uma ligação com os silanois, SiO^- , para o caso de serem apolares não terão tendência a estabilizar as várias espécies reativas que se encontram em solução. Assim a taxa da etapa de condensação será mais elevada, essa eficiência resulta na formação de grandes partículas. No caso de solventes polares, as espécies aniónicas reativas irão ser estabilizadas e assim a condensação será menos favorecida diminuindo a extensão da etapa de condensação.

Outra fase importante dos solventes é a despolimerização, quando a despolimerização é suprimida, a condensação vai dar origem a uma rede tridimensional, enquanto na presença desta reacção inversa vai ocorrer uma reestruturação, que dá origem a partículas coloidais extremamente condensadas. Por causa do envolvimento de grupos nucleófilos OH^- na hidrólise por catálise básica, e porque os solventes apróticos não formam ligações de hidrogénio com os grupos OH^- , a reestruturação será favorecida, conduzindo assim a uma elevada condensação das espécies em solução.

2.2.3 Preparação de revestimentos sol-gel

Os sistemas coloidais consistem numa fase dispersa (ou fase descontínua) distribuída uniformemente num meio suspensor (ou fase contínua). Um sol trata-se de uma dispersão de partículas sólidas suspensas de forma estável dentro do líquido. As partículas, mais densas que o líquido circundante devem ter dimensões compreendidas entre 1nm e 1µm para que as forças responsáveis pela dispersão sejam maiores que a da gravidade.

Devido às dimensões coloidais das partículas do sol, a razão entre superfície/volume é elevada, o que faz com que as propriedades superficiais sejam determinantes no comportamento do sistema. Outro ponto importante é a estabilidade das suspensões, relacionada com a capacidade dos colóides permanecerem em suspensão por longos períodos de tempo. Pela lei de Stokes é possível calcular a taxa de sedimentação (dx/dt), a equação (11), considerando que as partículas são esféricas e tendo também em conta as forças gravitacionais e de atrito [23].

$$\frac{dx}{dt} = \frac{2\pi^2(\rho' - \rho)g}{9\eta} \quad (11)$$

onde η e ρ são a viscosidade e densidade do meio, e ρ' e r são a densidade e o raio da partícula.

À temperatura ambiente, os movimentos térmicos e as correntes de convecção são suficientes para impedir a tendência para a sedimentação das partículas, o que faz com que seja possível assim obter suspensões estáveis por mais tempo. A elevada estabilidade deve-se às pequenas dimensões das partículas associadas a uma elevada energia superficial, o que vai gerar elevadas diferenças de pressão entre partículas com pequenos raios de curvatura. Partículas de raio r , densidade ρ , massa molar relativa M e tensão superficial γ , a diferença de pressão através de uma superfície curva, p_r , em comparação com a de uma superfície plana, p_0 , é dada pela seguinte equação de Kelvin [23].

$$RT \ln \left(\frac{p_r}{p_0} \right) = \frac{2\gamma M}{\rho r} \quad (12)$$

Conclui-se então quanto menor for o raio da partícula, menor será a velocidade de sedimentação e assim maior será a tendência para se dissolver no meio. Os factos mais evidentes para partículas de dimensões entre 1nm e 1µm [23]. Normalmente o solvente utilizado para o sol é a água pura ou uma solução contendo água e outros solventes tais como os álcoois [24] e [25].

2.2.3.1 Deposição Eletroforética

A deposição eletroforética (ou por abreviação DE) é um método que consiste na preparação de filme, sobre um material condutor. As partículas carregadas, dispersas ou suspensas num líquido, são atraídas para a superfície de um material condutor através da carga oposta devido à aplicação de um campo elétrico. Esta técnica é formada por duas etapas, uma de eletroforese e outra de deposição. Durante a primeira etapa a de eletroforese, aplica-se um campo elétrico entre dois elétrodos, que faz com que as partículas carregadas vão-se movendo na direção de carga oposta. Já durante a etapa deposição, as partículas carregadas vão-se acumulando à superfície do eletrodo que pretendemos recobrir, formando assim um filme homogéneo. Assim pode ser depositado um filme em qualquer tipo de material, condutor ou não, desde que esteja disponível em solução partículas finas ou uma solução coloidal [20], [26] e [27].

A técnica de deposição eletroforética apresenta várias vantagens relativamente as técnicas mais convencionais tais como a imersão, pulverização e o *spin-coating*. Por exemplo, são necessários tempo mais curtos para a formação dos filmes, os esquemas de montagem e os aparelhos são mais ajustáveis à geometria da peça que pretendemos revestir. Pode ser aplicado às geometrias mais complexas através de pequenas alterações relativamente à forma do eletrodo e do seu posicionamento em relação ao substrato. Relativamente ao controlo da espessura do filme e da morfologia do material depositado, pode ser feito apenas pelo ajuste do tempo de deposição e do potencial aplicado. Os revestimentos apresentam altas densidades da ordem 40-60% e uma baixa concentração do solvente, o que minimiza os riscos de ocorrência de fissuração durante a secagem [27] e [28].

O termo “eletrodeposição” é utilizado tanto em relação aos processos de deposição eletrolítica, tais como a galvanoplastia, como em relação à deposição eletroforética (DE), o que não está correto. Na deposição eletrolítica, o depósito formado tem origem numa solução de sais que são espécies iónicas e a formação do filme ocorre devido à transferência de carga entre os iões e a superfície, pelo que a condutividade do meio líquido deve ser elevada e o solvente preferencial é a água. Para o caso da deposição eletroforética, a suspensão contém partículas sólidas com carga superficial, não há transferência de cargas na superfície e a condutividade do meio deve ser baixa, pelo que normalmente são utilizados solvente orgânicos ou soluções aquosas [29] e [30].

Há dois métodos para a preparação de filmes por eletroforese, dependendo do eletrodo no qual a deposição irá ocorrer. Se as partículas em suspensão estiverem com carga positiva, a deposição irá ocorrer no cátodo e o processo será denominado por deposição eletroforética catódica. Por outro lado, quando as partículas estão carregadas negativamente no eletrodo positivo (ânodo) será chamada deposição eletroforética anódica [29].

O interesse na preparação de revestimentos sol-gel através desta técnica tem vindo aumentar devido às diversas vantagens em associar os dois métodos. A deposição eletroforética permite um aumento da espessura dos revestimentos sol-gel, melhorando assim a sua ação de barreira protetora contra a oxidação e a corrosão dos metais. Os filmes depositados por esta técnica são mais homogéneos e aderem melhor ao substrato em comparação com outras técnicas utilizadas, tais como a imersão e *spin-coating*. Esta via do sol-gel permite uma seleção exata da composição e das características superficiais do filme depositado, como hidrofobicidade, adsorção de outras camadas [31],

biocompatibilidade [31], enquanto a deposição eletroforética permite que sejam aplicados filme mais espessos, de maneira eficaz às geometrias complexas em materiais, como por exemplo, para efeitos médicos [31], ou indústria automóvel [31] e [32].

2.2.3.2 Preparação de filmes sol-gel por deposição eletroforética

A força motriz presente na deposição de revestimentos por eletroforese é a carga superficial das partículas presentes em solução e a sua mobilidade no solvente sob a influência do campo elétrico que é aplicado. Quando é aplicada uma diferença de potencial entre dois elétrodos, a corrente será transportada não só pelas partículas carregadas, mas também pelos iões livres que coexistam com as partículas em suspensão, o que leva à diminuição da eficiência do processo. A corrente transportada pelos iões pode ser desprezada se estes tiverem presentes em baixas concentrações. Por outro lado, mesmo que seja possível movimentar as partículas por eletroforese, se não houver diferenças de estabilidade da suspensão irão manter-se estáveis próximos do eletrodo, e assim não aderindo ao mesmo. Na etapa de hidrólise dos alcóxidos metálicos será favorecida se a catálise for ácida, enquanto na etapa de condensação o meio é básico. Logo, em deposição eletroforética a deposição de revestimentos sol-gel vai dar-se através da aceleração eletroquímica do processo de condensação do sol devido à alteração do pH na superfície do substrato que pretendemos revestir.

Na etapa inicial para deposição de filme sol-gel por deposição eletroforética catódica consiste na promoção da hidrólise em meio ácido. De seguida, através da aplicação de potenciais negativos ao eletrodo, assim irá dar-se o consumo dos protões, causando um incremento do pH na interfase eletrodo/solução e com isso a condensação. Por conseguinte, a deposição dos revestimentos dá-se apenas nas partes condutoras do substrato a revestir, onde se dá a reação catódica. Quando temos a presença de água em solução, a aplicação de potencial irá induzir uma alteração considerável do pH à superfície do eletrodo. No caso de aplicação de um potencial catódico tem-se a redução, que, por conseguinte, aumenta o pH devido a formação de iões OH^- equação (13). Para potenciais anódicos tem-se a oxidação da água e diminuição do pH devido à formação de iões H^+ equação (14)



Como referido anteriormente, esta alteração do pH para valores básicos devido à aplicação de potenciais catódicos, com consequente redução da água, irá assim acelerar a condensação resultando na formação de um gel à superfície do eletrodo. Por fim, os revestimentos requerem uma secagem (ao ar ou em atmosfera controlada) ou um tratamento térmico para originar a eliminação dos solventes e a densificação dos revestimentos.

No presente trabalho, os precursores sol-gel utilizados foram o tetraetil ortossilicato (TEOS) e o fenil trimetoxissilano (PhTMS) – Figura 6. Estes precursores têm sido amplamente estudados, tanto

quanto a sua cinética de hidrólise e condensação [33], [34], [35], como para aplicação de revestimentos por técnicas como a imersão e a deposição eletroforética [2], [27], [36], [33], [37], [38] [39].

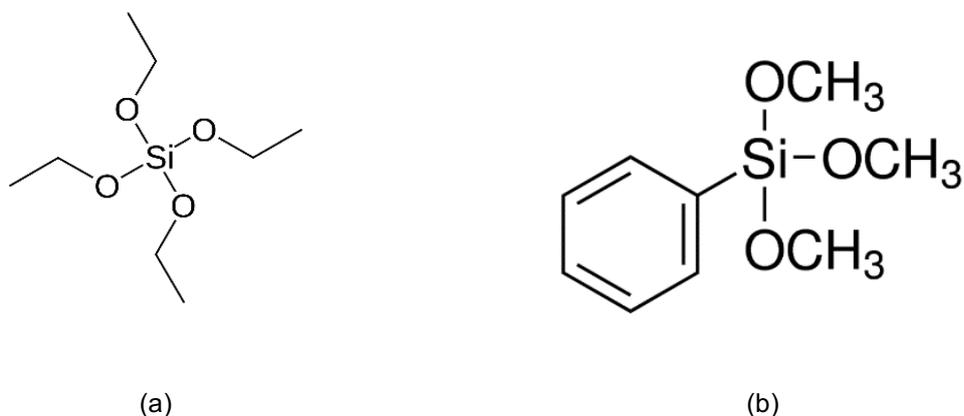


Figura 7 - Precursores sol-gel da família dos organosilanos, utilizados para deposição de revestimentos: TEOS (a), PhTMS (b).

2.2.3.3 Cinética da deposição eletroforética

A taxa com que se dá a deposição é um fator importante na DE para se ter controle da espessura da camada que se deposita e do perfil de composição para o caso dos materiais com multicamadas. A primeira equação foi desenvolvida para relacionar a quantidade de partículas depositadas durante a deposição eletroforética, foi descrita por Hamaker [40], que observou uma variação linear entre o rendimento do que é depositado e a carga aplicada. A equação de Hamaker, que se tornou uma relação básica para a cinética da deposição electroforética, relacionando a taxa de deposição (m) com o gradiente do campo elétrico (E), o tempo de deposição (t), a mobilidade electroforética (μ), a superfície do elétrodo (A) e a concentração das partículas em suspensão (C) [41].

$$m = \int_{t_1}^{t_2} \mu \cdot E \cdot A \cdot C \cdot dt \quad (15)$$

Existem outros modelos mais complexos que foram desenvolvidos para considerar a variação da massa. Como por exemplo, Biesheuvel e Verwij [42] que fizeram distinção entre fases, uma sólida (depósito), uma suspensa (suspensão) e uma outra fase contendo poucas ou nenhuma partículas, e Ishihara [43] que propôs uma relação para os instantes iniciais do processo, ignorando assim a carga transportada pelos iões em solução.

Deposição eletroforética pode ser potenciostática (potencial constante) ou galvanostática (corrente constante). A deposição potenciostática, apesar da diferença de potencial ser mantida constante, a formação de uma camada resistiva durante a deposição vai fazer com que o campo elétrico (E) diminua, assim a movimentação das partículas e taxa de deposição irá diminuir com o tempo e assim serão nulas quando o gradiente não for suficientemente forte para promover a eletroforese. Já por outro lado, em condições de corrente constante, assegura-se que o campo é mantido constante,

mas o aumento da diferença de potencial pode provocar eletrólise da água, através de borbulhamento do hidrogênio gasoso libertado durante o processo à superfície dos eletrodos, o que pode dar origem a revestimentos pouco homogêneos e pouco aderentes.

2.2.2.4 Fatores de influência

(A) Fatores relacionados com a suspensão

A obtenção de uma suspensão estável para a deposição eletroforética será o primeiro passo para depositar um bom revestimento. As suspensões coloidais são ideais para o processo de deposição eletroforética pois as partículas tendem a conservar-se dispersas e estáveis em solução por longos tempos. A floculação e sedimentação irá dar origem a uma variação de espessura ao longo do eletrodo. Por outro lado, se as suspensões forem muito estáveis, a força repulsiva entre as partículas não seria ultrapassada pelo campo elétrico, nestas condições a deposição não ocorre. Logo, pelo menos na vizinhança dos eletrodos, a suspensão torna-se instável, nomeadamente por variação do pH devido a reações eletroquímicas da água (equações 15).

Em relação ao tamanho das partículas, o mais importante é que estas se mantenham dispersas e estáveis, de maneira a obter um depósito homogêneo e uniforme. As partículas de grandes dimensões têm propensão a sedimentar por ação da gravidade, o que torna as suspensões coloidais de grande interesse devido a elevada estabilidade em suspensão. Para além disso, as partículas necessitam de ter uma forte carga superficial, caso contrário não serão afetados pelo campo elétrico. Já para casos dos depósitos a partir de suspensões coloidais, a maior dificuldade reside na formação de fissuras durante a secagem, o que pode ser diminuído com aumento do diâmetro das partículas.

A constante dielétrica do solvente é um fator de grande influência no processo: se for muito baixa a deposição pode não ocorrer devido a um insuficiente poder dissociativo. Se for muito elevado, a elevada concentração iónica no líquido irá reduzir a espessura da dupla camada e conseqüentemente a mobilidade eletroforética das partículas. Logo, a concentração iónica deve manter-se baixa, isto é, líquidos com baixa constante dielétrica. Quanto à suspensão, se for demasiado condutora, irá provocar velocidades muito baixas das partículas; se for muito resistiva, pode provocar excesso de carga nas partículas e conseqüente perda de estabilidade.

Na deposição eletroforética, a carga de sólidos é muito baixa e com isso a viscosidade não pode ser usada como fator para avaliar o estado de dispersão da suspensão. O potencial zeta é um fator chave na deposição eletroforética, pois é muito importante que as partículas tenham uma carga superficial elevada e uniforme. Este fator determina diversas propriedades tais como a estabilidade da suspensão por determinação da intensidade repulsiva entre as partículas, a direção e velocidade de migração das partículas. Como foi já mencionado anteriormente, uma elevada repulsão electrostática é necessária para evitar a aglomeração das partículas e conseqüentemente sedimentação. Uma elevada carga superficial irá dar origem a depósitos mais compactos pois as partículas irão acomodar-se nos espaços vazios, diminuindo assim a quantidade de poros.

Concluindo, de um modo geral as condições ótimas para a solução de partida para a deposição eletroforética são baixa viscosidade, elevada constante dielétrica e baixa condutividade [13].

(B) Parâmetros relacionados com o processo

Parâmetros físicos do processo, tais como a natureza elétrica dos elétrodos e as condições de deposição (corrente/tensão aplicada e o tempo de deposição). A taxa de deposição para o campo elétrico fixo (potencial constante) tende a reduzir para tempos demorados, pois apesar de a diferença de potencial ser mantida constante, o campo elétrico que influencia o processo de eletroforese reduz devido à formação de uma camada resistiva à superfície dos elétrodos. Todavia, durante o período inicial de deposição eletroforética há uma variação linear entre a massa depositada e o tempo.

Na figura 7 encontram-se representadas a variação da massa ao longo do tempo para quatro condições de deposição eletroforética. Na I e II temos a deposição a corrente constante. Para o primeiro caso, considera-se que não há variação de concentração em solução e para o segundo caso essa variação já é tomada em consideração. A variação da concentração torna-se importante para os tempos de deposição demorados ou quando tempos peças de grandes dimensões, logo é um fator importante a ter em conta já que as soluções iniciais têm concentrações baixas. Em III e IV temos uma deposição a potencial constante, com concentração constante. Em ambos os casos, a massa depositada é menor que no caso de se utilizar corrente constante (I e II). A diminuição será mais acentuada para os casos onde há variação de concentração (IV), contudo o aumento da massa depositada é mais gradual o que origina diferenças na morfologia do depósito.

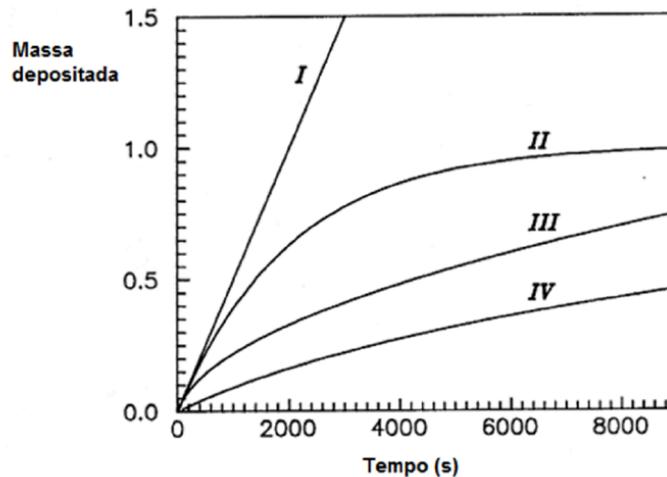


Figura 8 - Fração de massa depositada (em relação a massa inicial de sólidos em suspensão) para quatro condições de deposição. (I) corrente constante e concentração constante; (II) corrente constante e concentração variável; (III) tensão constante e concentração constante; (IV) tensão constante e concentração variável [13].

O potencial aplicado tem influência não só na taxa de deposição, mas também na estrutura do revestimento. Habitualmente, quanto maior a diferença de potencial aplicado, maior é a quantidade de material depositado, para o mesmo tempo de deposição. Contudo, o aumento do potencial pode originar turbulência na suspensão, influenciando a qualidade do filme. Assim quanto mais forte o campo elétrico, mais rápido as partículas se movimentam, não dando tempo suficiente para que elas se reorganizem na superfície do substrato. Resultando, em diferenças de potencial elevadas que irão dar origem a estruturas pouco organizadas e heterogêneas.

A uniformidade e a condutividade do substrato a revestir é um critério bastante importante pois influencia a qualidade do depósito. Normalmente, substratos pouco condutores e pouco uniformes originam filmes pouco homogêneos [13].

2.3 Técnicas de caracterização dos filmes

A morfologia trata-se de um aspeto muito importante em todos os revestimentos, independentemente do tipo de técnica a utilizada para a sua produção. Um filme homogêneo e que cubra toda a área pretendida são os critérios fundamentais em todos os tipos de revestimentos, todavia quando se trata da proteção dos substratos, ainda se torna mais vital. Além das propriedades que um revestimento pode acrescentar à superfície que melhorem a sua proteção contra a corrosão, a sua resistência ao desgaste, aumente o seu carácter hidrofóbico, entre outros, se esse revestimento tiver espessura uniforme e não tiver defeitos, já atua como um impedimento físico que previne a superfície sob o revestimento.

De maneira a determinar os melhores parâmetros para a produção de filmes por deposição eletroforética, foram utilizadas as técnicas de voltametria cíclica e a medição do potencial de circuito aberto (OCP). A inspeção visual e através do microscópio eletrónico de varrimento foram utilizados para analisar o aspeto morfológico à escala macro e microscópica, sendo o último utilizado também para analisar a composição química e estimar espessuras. A espectroscopia de impedância eletroquímica foi utilizada para analisar a capacidade protetora dada pelos revestimentos e a medição dos ângulos de contacto o seu carácter hidrofóbico.

2.3.1 Voltamétrica cíclica

Voltamétrica cíclica (VC) trata-se de uma técnica muito utilizada para o estudo de espécies electroactivas em eletroquímica, possibilitando uma rápida observação do comportamento redox numa vasta gama de potenciais. Esta técnica, permite variar o potencial aplicado ao eléctrodo de trabalho, que é controlado em relação ao eléctrodo de referência, como por exemplo, o de calomelano saturado (ECS) ou de prata/cloreto de prata (Ag/AgCl). O potencial é percorrido ao longo de uma determinada direção (catódica ou anódica) e a seguir é invertido no sentido oposto ao potencial selecionado inicialmente. Na figura 8 mostra-se uma curva de potencial típica em VC. Usualmente faz-se mais do que um ciclo de varrimento de potencial de maneira a testar a veracidade e a reprodutibilidade dos dados. Os resultados são apresentados num gráfico de corrente vs potencial [44] e [45].

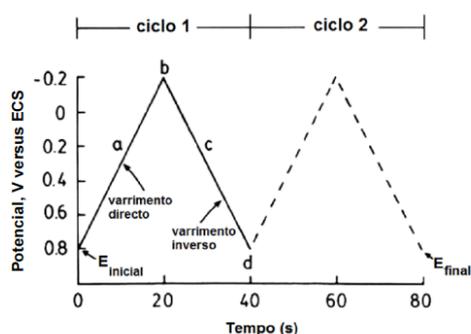


Figura 9 - Variação típica do potencial em VC, em relação ao eléctrodo de calomelanos.

Olhando para estes resultados obtidos para um sistema químico que varia segundo a reversibilidade dos processos implicados. O comportamento normal de um sistema totalmente reversível, como no caso de $K_3Fe(CN)_6$, observa-se isso figura 8 (a). No início do varrimento (ponto a) a partir do potencial de circuito aberto (OCP), a corrente é praticamente nula até 0,4V (ponto b). Neste ponto, a corrente cresce até atingir 0,2V (E_{pc}) ponto onde ocorre um pico de corrente (I_{pc}). O aumento da corrente deve-se à redução do $Fe^{III}(CN)_6^{3-}$ a superfície do eléctrodo de acordo com a reacção 16:



A medida que o potencial caminha para os mais negativos, a corrente continua a aumentar tal como a concentração de $Fe^{III}(CN)_6^{3-}$ na zona do eléctrodo. No pico (ponto d), a solução à volta do eléctrodo tem uma redução de concentração de $Fe^{III}(CN)_6^{3-}$ e a taxa de reacção passa a ser controlada por difusão, fazendo com que a corrente diminua. Logo após a estabilização da corrente, o sentido de varrimento é invertido (ponto f) e é percorrido até ao potencial inicial. O mesmo comportamento que foi descrito anteriormente vai ocorrer durante o varrimento no sentido oposto, mas neste caso tem-se a oxidação do $Fe^{II}(CN)_6^{4-}$ a $Fe^{III}(CN)_6^{3-}$.

O controle do rácio do $Fe^{III}(CN)_6^{3-}/Fe^{II}(CN)_6^{4-}$ é feito pelo potencial imposto e é descrito pela equação de Nernst:

$$E = E^o + \frac{RT}{zF} \log \frac{[Fe^{III}(CN)_6^{3-}]}{[Fe^{II}(CN)_6^{4-}]} \quad (17)$$

onde E^o é o potencial de redução do para redox (V), R a constante universal dos gases ($Jmol^{-1}K^{-1}$), T a temperatura absoluta (K), z o número de moles de electrões transferidos e F a constante de Faraday (C).

Os valores de potencial significativamente superiores a E^o , nota-se que a concentração de $Fe^{III}(CN)_6^{3-}$ deva ser superior a de $Fe^{II}(CN)_6^{4-}$ para que a equação de Nernst se verifique. Para além disso, E e E^o são iguais, pois a concentração das duas espécies deve ser igual. Assim dessa forma, podemos garantir a equação de Nernst pode ser representada em função do perfil de concentrações a volta do eléctrodo figura 9 (b). No ponto inicial, onde $E > E^o$, a concentração de $Fe^{II}(CN)_6^{4-}$ é quase nula

em toda a solução, no entanto a de $\text{Fe}^{\text{III}}(\text{CN})_6^{3-}$ é mais elevada e constante. Quando o potencial se vai deslocando para os valores negativos, observa-se uma inversão na concentração na superfície do eletrodo, o que indicia que $\text{Fe}^{\text{III}}(\text{CN})_6^{3-}$ está a ser consumido para formar $\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_6^{4-}$.

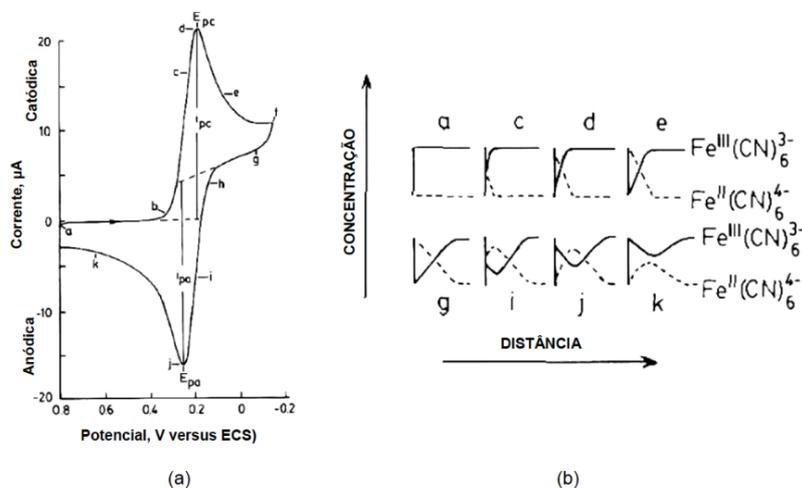


Figura 10 - Voltametria cíclica de 6mM de $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$ em 1M de KNO_3 (a). varrimento iniciado em 0,6V (contra eletrodo de calomelanos) na direção dos potenciais catódicos à 50mV/s. Perfil de concentração-distancia (C-x) (b).

Os parâmetros mais influentes obtidos a partir de um voltamograma são os picos de potenciais e a corrente, E_p e i_p respetivamente. O pico de potencial para um sistema reversível pode ser descrito pela seguinte equação de Randles-Sevcik:

$$i_p = 0,4463 \left(\frac{F^3}{RT} \right)^{1/2} n^{3/2} A D_0^{1/2} c_0^* v^{1/2} \quad (18)$$

onde A é a área da superfície do eletrodo (cm^2), D_0 o coeficiente de difusão (cm^2s^{-1}), c_0^* a concentração das espécies presentes (molcm^{-3}) e v é a taxa de varrimento do potencial (Vs^{-1}).

A corrente gerada pode ser descrita através da equação (19)

$$E_p = E_{1/2} - 1,109 \frac{RT}{nF} \quad (19)$$

Através destas equações pode-se concluir para um sistema reversível o pico de potencial não vai variar com taxa de varrimento e o pico de corrente é proporcional a $v^{1/2}$, o que indica que este processo é controlado por difusão.

Para processos que são irreversíveis, o pico de potencial é dado por uma equação mais complexa:

$$E_p = E^0 - \frac{RT}{\alpha F} \left[0,780 + \ln \left(\frac{D_0^{1/2}}{k^0} \right) + \ln \left(\frac{\alpha F v}{RT} \right)^{1/2} \right] \quad (20)$$

Utilizando esta equação pode-se concluir que o pico de potencial depende da velocidade de varrimento, sendo deslocado para valores mais negativos para o processo de redução. O pico da corrente passa a ser dado pela seguinte equação:

$$i_p = 0,4958 \left(\frac{F^3}{RT} \right)^{1/2} \alpha^{1/2} A D_0^{1/2} c_0^* v^{1/2} \quad (21)$$

Nesta equação que é muito semelhante a 18, mas invés de uma relação de i_p com $n^{3/2}$, temos uma relação com $\alpha^{1/2}$, onde α é o coeficiente de transferência de carga. Esta transformação deve-se particularmente ao facto que para processos irreversíveis a disponibilidade de eletrões pode não ser controlada por difusão [44] e [45].

2.3.2 Microscópio eletrónico de varrimento (SEM)

O microscópio eletrónico de varrimento (SEM) permite trabalhar com rapidez e grande resolução de imagem. Para obter uma imagem SEM, um feixe de eletrões (1-30 keV) provenientes de uma fonte de filamento geralmente de tungsténio é finamente focada (2-10nm) na superfície da amostra sólida. O feixe de eletrões percorre a amostra através de bobines. O padrão de percurso resultante é similar ao que é utilizado num tubo de raios catódicos de uma televisão em que o feixe de eletrões atravessa a superfície linearmente na direção x, retorna à sua posição inicial e desviado na direção descendente y. O processo é repetido até a área desejada da superfície como eletrões. Como efeito resultam vários tipos de sinais a partir da superfície como eletrões retrodifundidos/secundários/Auger e fotões. Convencionalmente, a técnica SEM opera com um vácuo ($\leq 10^{-6}$ torr) e as amostras devem estar limpas e serem eletricamente condutoras. Quando não o são, é possível aplicar na superfície da amostra um filme condutor fino ($\sim 1^{\circ}+0\text{nm}$) por pulverização ou evaporação a vácuo [46].

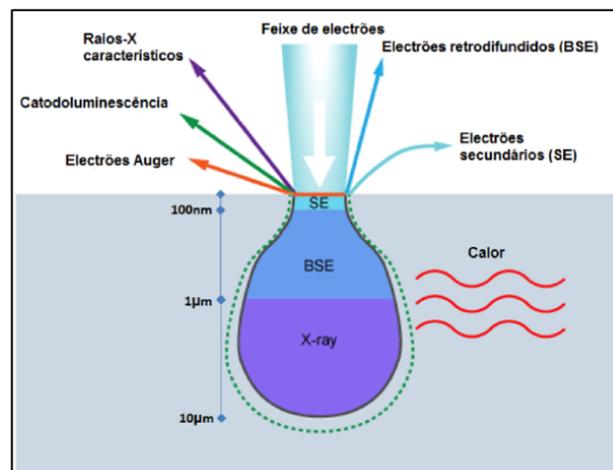


Figura 11 – Volume de interação entre eletrões do feixe e átomos da amostra.

A microscopia eletrônica de varrimento quando associada a outra técnica como a espectroscopia de raio-X por dispersão de energia (EDS) permite realizar uma análise quantitativa dos elementos químicos na observação das áreas e também de pontos individuais (como por exemplo nos defeitos). Nesta técnica, a radiação incide sobre a amostra e os fótons de raio-X produzidos pela amostra permitem identificar os elementos químicos [47].

2.3.3 Espectroscopia de Impedância Eletroquímica (EIS)

A espectroscopia de impedância eletroquímica destina-se ao estudo do comportamento à corrosão de revestimento, de semicondutores, entre outros. O nome da técnica deriva da representação gráfica da impedância em função da frequência. Impedância é um termo usado para definir a resistência à corrente alternada AC. Pode ser usada uma célula eletroquímica de três elétrodos. Onde o eletrodo de trabalho é o próprio substrato com o revestimento onde os processos de interesse ocorrem, o eletrodo de referência como por exemplo, o eletrodo de calomelanos serve para medir e controlar o potencial do eletrodo de trabalho e um terceiro eletrodo é o contra-eletrodo em cuja superfície não ocorrem processos de interesse e serve para transportar a corrente pela célula.

A impedância eletroquímica geralmente é medida aplicado uma pequena excitação (potencial sinusoidal de 1 a 20 mV) a uma célula eletroquímica que origina uma corrente sinusoidal à mesma frequência, mas desviada em fase. Utilizou-se um potenciômetro, a diferença de potencial entre o eletrodo de trabalho e o eletrodo de referência mantém-se constante. Um potenciômetro com três elétrodos permite compensar a resistência eletrolítica entre o eletrodo de referência e o contra-eletrodo.

$$V(t) = V_0 \sin \omega t \quad (22)$$

A resposta do sistema mede-se numa de frequências (tipicamente 10^{-3} a 10^4 Hz), que corresponde a uma corrente, também alternada, $I(t)$, que em sistemas lineares terá mesma frequência, com um desfasamento φ e amplitude I_0 :

$$I(t) = I_0 \sin(\omega t + \varphi) \quad (23)$$

Através da analógica à lei de Ohm, a impedância, Z , ou também designada pela resistência que o sistema oferece à passagem de corrente, é dada por:

$$Z = \frac{V}{I} = \frac{V_0 \sin \omega t}{I_0 \sin(\omega t + \varphi)} \quad (24)$$

A impedância pode ainda ser representada como uma grandeza vetorial \vec{Z} , de que módulo é dado pela razão dos módulos dos vectores correspondentes à perturbação de potencial (\vec{V}) e à resposta de corrente (\vec{I}), que tem a mesma frequência e um desfasamento φ . Tem-se

$$|\vec{Z}| = \frac{|\vec{V}|}{|\vec{I}|} \quad (25)$$

Outra maneira ainda de representar a impedância é sobre a forma de um número complexo, sendo o módulo e ângulo de fase:

$$|Z| = \sqrt{Z_{real}^2 + Z_{imag}^2} \quad (26)$$

$$\tan \theta = \frac{Z_{imag}}{Z_{real}} \quad (27)$$

Através desta técnica é possível estimar as propriedades elétricas e eletroquímicas dos sistemas, relacionando o seu comportamento com um circuito elétrico, designado circuito equivalente. Os elementos elétricos, empregues para descrever um determinado sistema eletroquímico constituído por um eléctrodo imerso numa solução contendo iões, podem ser capacidade da dupla camada elétrica (C_{dce}), elemento de fase constante (CPE), resistência ohmica ou da solução (R_{Ω}), resistência à transferência de carga (R_{tc}).

A resistência à transferência de carga (R_{tc}), encontra-se diretamente relacionado com a resistência do sistema à adição ou então à remoção de electrões e depende da temperatura, da concentração das espécies oxidadas e reduzidas e do potencial aplicado. O eletrólito, os fios elétricos e a resistência interna do eléctrodo consistem em elementos que vão interferir com a passagem de corrente. Mas como a resistência oferecida pelas duas últimas componentes é normalmente muito inferior à do eletrólito, considera-se apenas uma componente resistiva, que é designada por resistência da solução ohmica (R_{Ω}). O elemento de fase constante (CPE), trata-se de um elemento análogo a uma capacidade nos circuitos elétricos, todavia ajusta-se melhor aos desvios à idealidade dos sistemas eletroquímicos. Este componente encontra-se relacionado com a capacidade da dupla camada elétrica (C_{DCE}) que se forma na interface eléctrodo-eletrólito e o seu valor é definido por:

$$Z_{CPE} = \frac{1}{Y_0(j\omega)^n} \quad (28)$$

onde Y_0 ($\Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{s}^n$) parâmetro independente da frequência, n o desvio ao comportamento ideal do condensador e varia entre 0 e 1 (onde $n=1$, Z_{CPE} é a impedância de uma capacidade ideal e para $n=0$, Z_{CPE} é a impedância de uma resistência) e $j = \sqrt{-1}$.

A interpretação dos resultados experimentais pode ser feita no plano de Argand, nos denominados diagramas de Nyquist, em que o componente real e a componente imaginária vão ser representados nos eixos do xx e no dos yy, respetivamente. Os valores imaginários são negativos para serem apresentados no primeiro quadrante. Nos diagramas de Bode, representam-se o módulo da impedância ($\log|Z|$) e o ângulo de fase (φ) no eixo dos yy, em função do logaritmo da frequência (eixo do xx) [48] e [49] e [50].

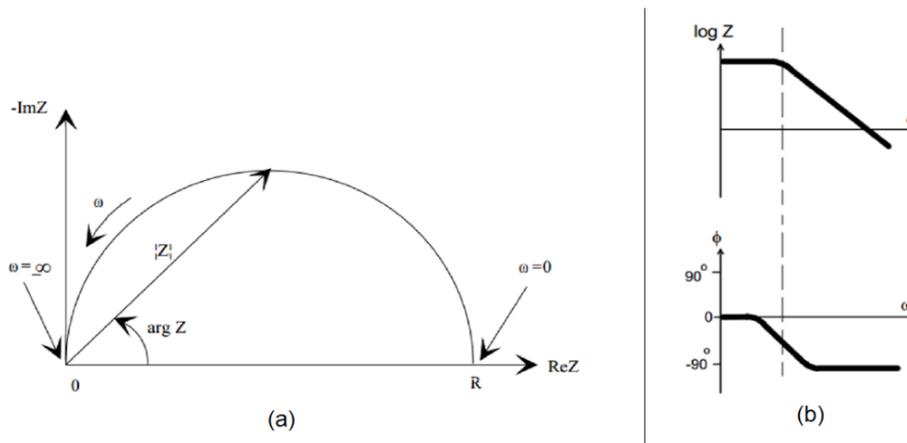


Figura 12 - Exemplo de um diagrama de Nyquist (a) e de um diagrama de Bode (b)[50].

2.3.4 Ângulo de contacto (AC)

As moléculas que constituem um líquido estão sujeitas diferentes forças de interação intermoleculares, dentre as quais as forças de Van der Waals, de onde se destacam as de forças de London (força entre dois dipolos instantâneo e induzido). Em sistemas constituídos por fases imiscíveis, a região que limita e distingue as substancias da mistura é denominada interface. Num sistema contendo as fases líquida e gasosa, as moléculas do líquido podem encontrar-se totalmente imersas no seu interior ou na interface entre as fases. No volume do líquido, uma molécula interage com suas vizinhas em todas as direções. Na região de fronteira entre as fases líquida e gasosa não há interação significativa entre as moléculas de ambas as fases. O motivo disto é que as moléculas localizadas na superfície da fase líquida estão sujeitas a forças assimétricas cuja resultante está direcionada para o interior, formando uma região sob tensão, enquanto a resultante das forças que atua sobre as moléculas no volume do líquido é nula. Ambas situações encontram-se esquematicamente na figura 12. Para o caso de um sistema formado por uma fase líquida e outra gasosa a interface é denominada superfície. Levando em consideração que há forças resultantes atuando sobre as moléculas da superfície, esta tem uma propriedade chamada tensão superficial, γ , sendo a constante de proporcionalidade que relaciona o aumento da área, ΔS , como consequência da realização de trabalho, ΔW , ou seja, a tensão superficial é o trabalho necessário para aumentar a superfície em uma unidade de área. Se ΔW é este trabalho e ΔS é o aumento da superfície, então [51] e [52]

$$\gamma = \frac{\Delta W}{\Delta S} \quad (29)$$

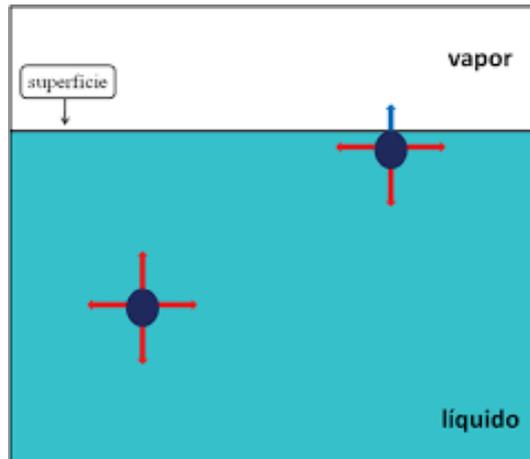


Figura 13 –Esquema das forças que atuam num líquido [51].

Existem vários métodos experimentais para determinar a tensão superficial de líquidos. Os mais difundidos são o de anel de Nouy e da lamina de Wilhmely. O primeiro consiste em medir a força necessária para desprender um anel metálico de um líquido. E o ultimo apenas substitui o anel por lamina. Neste trabalho, empregou-se a técnica experimental baseada no método de Wilhmely. Para obtenção dos resultados precisos empregando esta técnica e algumas unidades mesuráveis para determinar a tensão superficial. Na figura 13, mostra-se um esquema da lâmina de comprimento X e largura Y, parcialmente imersa num líquido. O trabalho realizado sobre a superfície do liquido é:

$$\Delta W = F\Delta z \quad (30)$$

onde F é a força externa para deslocar a lâmina verticalmente para cima e Δz é esse deslocamento. A área da superfície do liquido deslocada corresponde, aproximadamente, ao produto do comprimento da lâmina X, pelo deslocamento vertical, Δz , multiplicado por 2, pois a lâmina possui duas faces (as faces menores são desprezadas). Neste caso, temos de considerar a área total da superfície do liquido esticada, que é a soma das áreas das duas faces da lâmina imersas no interior do liquido. Matematicamente, esta área é:

$$\Delta S = 2X\Delta z \quad (40)$$

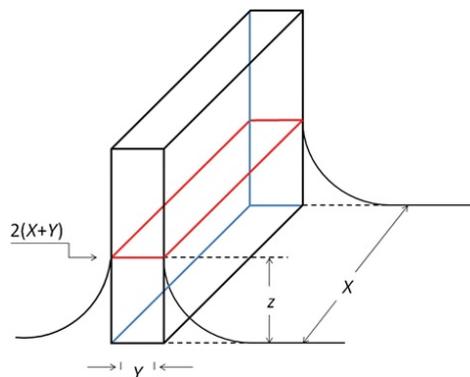


Figura 14 –Exemplo da lâmina parcialmente imersa [51].

Substituindo as equações 39 e 40 na 41 temos:

$$\gamma = \frac{F}{2X} \quad (41)$$

Considerado a espessura da lâmina, Y , a equação 41 pode ser então reescrita,

$$\gamma = \frac{F}{2(X + Y)} \quad (42)$$

E geral, $Y \ll X$, de modo a que a equação 41 pode ser aplicada. Portanto, segundo a equação 42, para determinar a tensão superficial de um líquido é suficiente conhecermos a periferia da lâmina e a força necessária para desprender a lâmina da superfície do líquido. O termo do denominador da equação 42 é o perímetro da lâmina da figura 13. Assim a tensão superficial está expressa em unidades de força por unidade de comprimento.

O método de Wilhelmy é constituído por uma eletro-balança, que é usada para medir a força de molhamento na interface sólido-líquido como função do tempo e profundidade de imersão, e uma base, que pode ser movida para cima e para baixo a velocidades controladas, como está representado na figura 14, o equipamento pode ser usado para medir o ângulo de contato estático (avanço ou retrocesso) bem como ângulo de contato dinâmico.

Os ângulos de contato estático de avanço e retrocesso são obtidos pela imersão e retirada da amostra respetivamente. As medições são efetuadas quando amostra estacionaria. A força que exercida sobre amostra, suspensa verticalmente numa profundidade de imersão d , é:

$$F = p\gamma_{lv} \cos \theta - \Delta\rho gAd \quad (43)$$

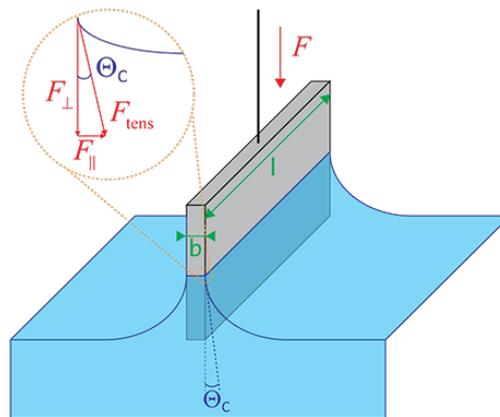


Figura 15 – Esquema da medição do ângulo de contato pelo método de Wilhelmy.

Onde F é força, p é o perímetro da amostra, γ_{lv} é a tensão superficial do líquido, θ é o ângulo de contato, $\Delta\rho$ é a diferença de densidade entre o líquido e o sólido, g é a aceleração da gravidade e A é a área da amostra. O termo $p\gamma_{lv} \cos \theta$ é a força exercida pela placa e o termo $\Delta\rho gAd$ é a flutuação da força [52].

Com esta análise podemos depreender a cerca das interações entre o sólido e o líquido, e assim avaliar a molhabilidade e estimar o valor da energia superficial dos sólidos. As superfícies são

denominadas hidrofílicas (possuem elevada molhabilidade) para $\theta < 90^\circ$, hidrofóbicas para $90^\circ < \theta < 120^\circ$ ou ainda superhidrofóbicas para $\theta > 120^\circ$ - Figura 15.

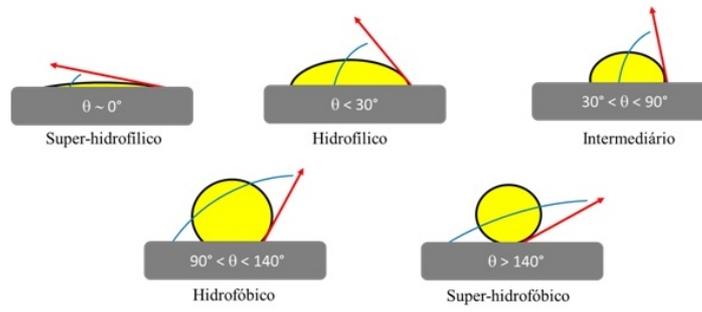


Figura 16 – Exemplo de ângulos de contato em várias superfícies.

3. Método Experimental

3.1 Soluções e Materiais

Utilizaram-se três tipos de solventes na preparação das soluções

- Água de elevada pureza (H_2O milipore)
- Etanol absoluto (EtOH, 99,9%, Merck)
- Solução de $NaNO_3$, 0,5 M

Precusores do processo sol-gel:

- Tetraetil ortossilicato (TEOS, 99%, Sigma-Aldrich)
- Fenil trimetoxissilicano (PhTMS, 97%, Sigma-Aldrich)

Utilizou-se ácido clorídrico (HCl, 37%, 1M) para ajustar o pH das soluções e atuar como catalisador.

A solução para DE foi preparada por adição de 2 mL de PhTMS a uma mistura de 60 mL de EtOH e 10 mL de H_2O , com agitação (400 rpm) de seguida junta-se 4 mL de uma solução de $NaNO_3$ (0,5M). Em seguida ajusta-se o pH da solução com 1 mL de HCl para o intervalo 2-3. A solução é deixada a hidrolisar 12 horas à temperatura ambiente de cerca de 35°C. Após a hidrólise do PhTMS a solução encontrava-se incolor. Em seguida adiciona-se o TEOS e deixa-se hidrolisar mais 2 a 3 horas. Após as duas hidrólises a solução apresentava-se incolor, não sendo possível distinguir visualmente partículas em suspensão.

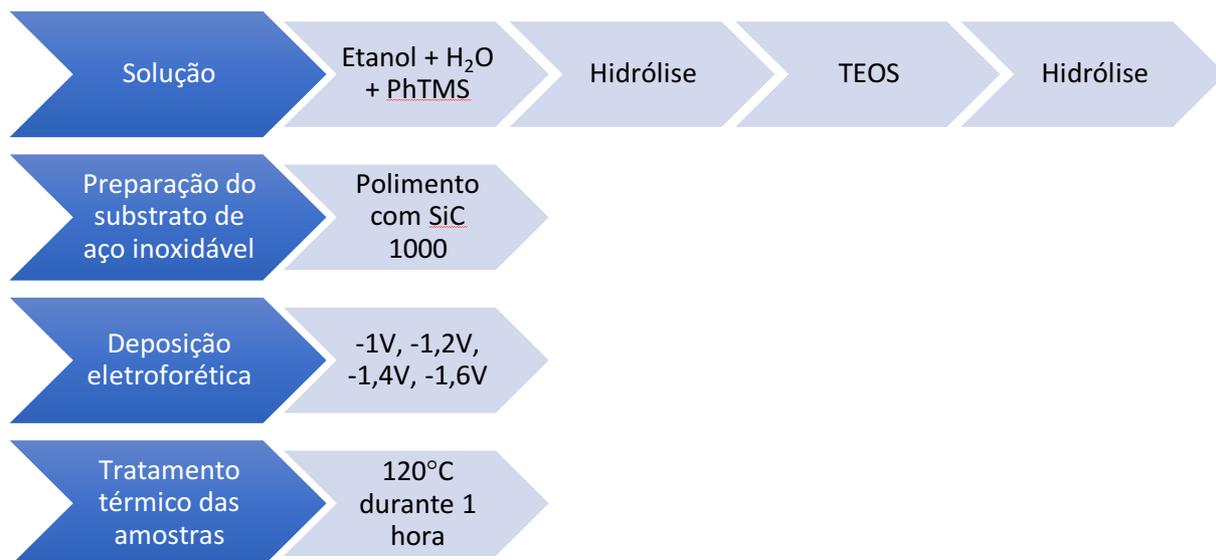


Figura 17 - Esquema do processo de preparação do sol-gel e da deposição eletroforética.

3.2 Deposição eletroforética

Utiliza-se uma célula que é constituída por três elérodos, que se pode ver na figura 16. Como elédrodo de trabalho (ET), ou substrato, foi utilizado o aço inoxidável AISI 304 em forma de pequenas chapas com 3×7×0,1 cm. Como contra-elédrodo (CE) foi utilizado uma chapa de platina, com dimensões idênticas às do substrato. Como elédrodo de referência (ER), utilizou-se um elédrodo de calomelanos saturado.

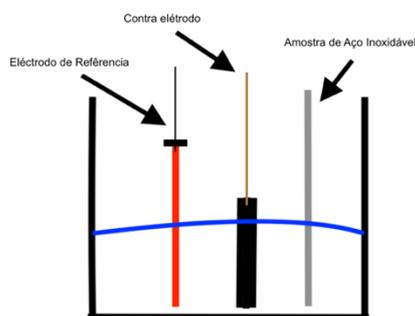


Figura 18 - Esquema da montagem da célula de deposição.

3.2.1 Preparação da superfície das amostras

Antes de ser utilizado, os substratos de aço inoxidável foram submetidos a um esquema de limpeza de forma a uniformizar as superfícies do substrato a revestir, eliminando assim alguns eventuais contaminantes que possam prejudicar a aderência do filme. O esquema de limpeza do substrato consiste num polimento com lixa SiC de granulometria 1000, de seguida lava-se com água desionizada *milipore*, levamos ao banho de ultrassons em etanol durante 5 minutos e por último lavamos novamente com água *milipore* e secamos com ar comprimido.

O contra-elédrodo de platina foi sujeito a um processo de limpeza antes da sua utilização, lava-se com água desionizada *milipore*, levamos a imersão em solução de HCl durante 2 minutos, vamos novamente com água *milipore* e por último secamos com ar comprimido.

O elédrodo de referência foi lavado antes de cada utilização com água *milipore* e seco com papel de limpeza.

3.2.2 Preparação dos filmes

No decorrente trabalho foi utilizada uma célula de eletroforese construída para o efeito que possibilitasse a exposição da amostra e que mantivesse o contra-elédrodo e o elédrodo de trabalho a distâncias fixas em para isso construiu-se uma tampa para o efeito – Figura 17. A célula foi construída em acrílico, sendo a sua capacidade máxima de 24 cm³.

A montagem final utilizada para a deposição eletroforética dos filmes está representada na Figura 17. A deposição eletroforética dos filmes foi feita utilizando um potencióstato (GAMRY Femtostat, EUA), conectado a um computador contendo o *software* Gamry Instruments, INTERFACE1000/ZRA. Fez-se a deposição eletroforética dos filmes sol-gel a partir da suspensão

contendo PhTMS e TEOS, utilizando potenciais constantes. Foram aplicados potenciais entre -1V e o -1,6V com um tempo de deposição de 5 minutos.

Após a deposição dos revestimentos, aplicou-se um tratamento térmico, que consistia em inserir numa estufa ventilada, a 120°C (constante) durante 1 hora em estufa ventilada. O tratamento térmico das várias amostras foi feito através de uma estufa (Mettler GmbH+Co.KG).



Figura 19 –Estufa utilizada no tratamento térmico das amostras (Mettler GmbH +Co. KG).

3.3 Caracterização dos Revestimento

3.3.1 Microscópio eletrónico de varrimento

A caracterização através do SEM analisa a microestrutura e a medição da espessura dos revestimentos foram feitas através do microscópio eletrónico de varrimento (FEG-SEM, JEOL JSM-70001F), utilizaram-se tensões de aceleração de 5kV a 15 kV. Previamente as amostras foram recobertas com um filme de ouro de forma a tornar a superfície condutora e com isso tornar possível a sua observação. Para além disso, utilizou-se o EDS (INCA 250, Inglaterra) para se identificar os elementos químicos que se possam encontrar na superfície e assim estimar as suas quantidades relativas.



Figura 20 - Microscópio eletrónico de varrimento (FEG-SEM, JEOL JSM-70001F).

3.3.2 Espectroscopia de impedância eletroquímica

A caracterização por EIS foi utilizada como método para avaliar a resistência à corrosão e a durabilidade dos revestimentos. Os ensaios de impedância foram efetuados sobre a amostra de aço inoxidável sem revestimento o chamado branco e as amostras com revestimento, numa solução de 0,1M de NaCl, utilizando um potenciostato (GAMRY Femtostat, EUA).

A célula era composta por tubo de acrílico colado às amostras usando resina epoxida (araldite), com uma área de exposição constante de 6,9 cm², uma espiral de platina como contra-eléctrodo e um eléctrodo de referência calomelanos saturado. O eléctrodo de trabalho foi deixado a estabilizar em circuito aberto durante 1 hora antes de se iniciarem os ensaios. De seguida foram adquiridos os espectros para cada amostra, numa gama de frequências entre 10 mHz a 100kHz, utilizando uma perturbação de 10 mV(rms). Avaliou-se o comportamento eletroquímico durante dos revestimentos 72 horas.

Os espectros foram analisados mediante o ajuste numérico circuitos eléctricos equivalentes recorrendo ao software Zview Scribner Associates (USA).

3.3.3 Ângulos de contacto

Em cada amostra, foram medidos os valores de θ em três partes diferentes da amostra, e em cada uma das amostras os valores foram medidos durante 5 minutos, com uma velocidade de imersão de $U_0 = 3\text{mm/min}$ e uma altura de imersão de 6 mm para cada amostra.

Para estes testes foi utilizado um goniómetro (*Krüss GmbH*) equipado com tensiometro (*Krüss GmbH, K12*). Os dados foram analisados através do programa K12/14 Contact Angle (*Krüss Laboratory Desktop, Krüss GmbH, Hamburgo, Alemanha*). O valor do ângulo de contacto foi estimado a partir da média de três medidas para a mesma amostra através de uma regressão linear.



(a)



(b)

Figura 21 - (a) tensiometro (b) goniómetro.

4 Resultados

4.1 Revestimentos sol-gel através de deposição eletroforética

4.1.1 Seleção dos potenciais

Como primeiro passo neste trabalho consistiu em selecionar os potenciais a aplicar à célula de eletroforese. Pretendemos promover a redução do oxigénio no elétrodo de trabalho, fez-se um estudo através de uma voltametria cíclica, dentro dos potenciais catódicos, a partir do potencial de circuito aberto – Figura 20. Pode-se então conferir, a partir dos valores de corrente, que a redução do oxigénio acontece a partir de $-1V$ durante o primeiro ciclo, pois é o potencial a partir do qual se observa o início da variação linear da corrente com o potencial, tipicamente do processo de redução/oxidação do oxigénio. Para potenciais mais elevados (menos negativos), tem-se correntes muito baixas, passando os processos de transferência de massa a influenciarem a deposição, pois os iões gerados passam a ser dispersos para o seio da solução, não permitindo a formação de uma camada de difusão junto à superfície do elétrodo.

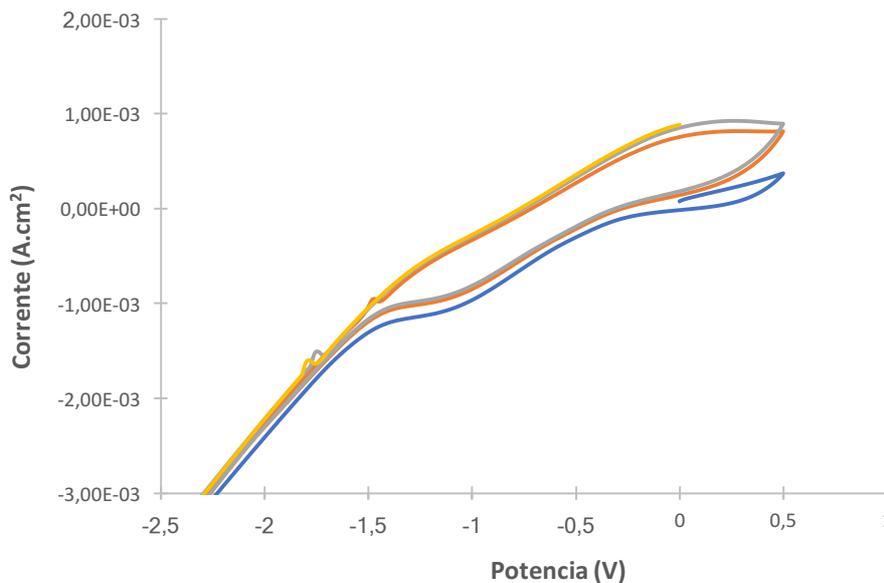


Figura 22 - Voltametria cíclica do aço inoxidável em PhTMS+TEOS. Elétrodo de referencia de calomelanos saturados.

4.1.2 Deposição eletroforética (DE)

Foram aplicados potenciais entre -1V e -1,6V e observou-se a evolução da respetiva corrente com um tempo de deposição de 5 minutos – Figura 21. O tempo foi representado na forma de raiz quadrada para dar ênfase à variação inicial do valor da corrente.

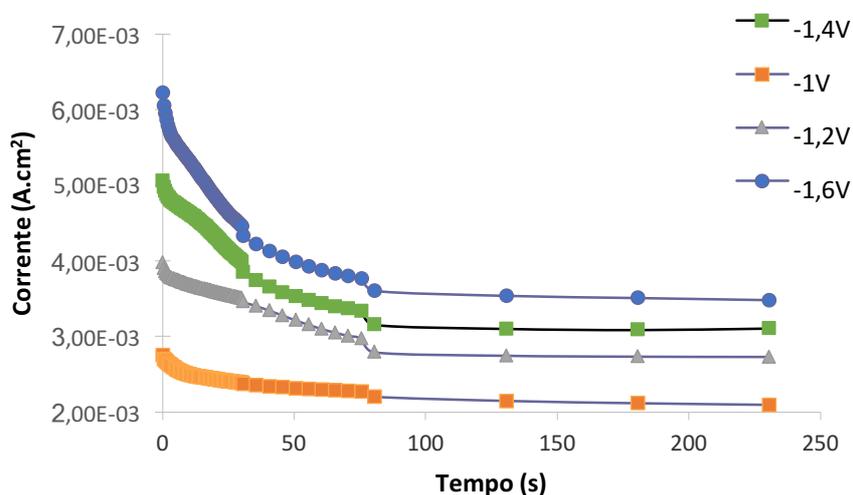


Figura 23 - Variação da corrente com o tempo durante a deposição para diferentes potenciais aplicados.

Observa-se uma queda inicial da corrente de redução do oxigénio, nos primeiros 20 segundos. Esta variação de corrente inicial poderá prender-se com o estabelecimento de uma camada de difusão à medida que o oxigénio vai sendo reduzido dando origem a um aumento dos iões OH⁻. Tem-se assim a alcalização do meio junto à superfície do eletrodo e em consequência deverá haver condensação do filme, logo dá-se a formação do gel na superfície. Tal como era de esperar, a corrente após estabilização é tanto mais alta quanto mais negativo o potencial aplicado. Os valores da corrente no instante inicial (I_{t_0}) e no patamar da curva (I_{pat}) estão representados abaixo.

Tabela 2 - Corrente no instante inicial (I_{t_0}) e no regime de estabilidade (I_{pat}) durante a deposição eletroforética para os diferentes potenciais aplicados.

Potencial (V)	I_{t_0} (A.cm ²)	I_{pat} (A.cm ²)
-1,0	$2,75 \times 10^{-3}$	$2,14 \times 10^{-3}$
-1,2	$3,98 \times 10^{-3}$	$2,74 \times 10^{-3}$
-1,4	$5,06 \times 10^{-3}$	$3,10 \times 10^{-3}$
-1,6	$6,23 \times 10^{-3}$	$3,51 \times 10^{-3}$

4.2 Morfologia, composição e molhabilidade dos revestimentos

4.2.1 Imagens de microscopia Ótica

Na figura 22 observa-se o aspeto visual dos revestimentos preparados a -1V, -1,2V, -1,4V e -1,6V. Após secagem durante 5 minutos ao ar os revestimentos foram submetidos a tratamento térmico a 120°C durante uma hora, com exceção da amostra de aço nu que não sofreu qualquer tratamento nem polimento.

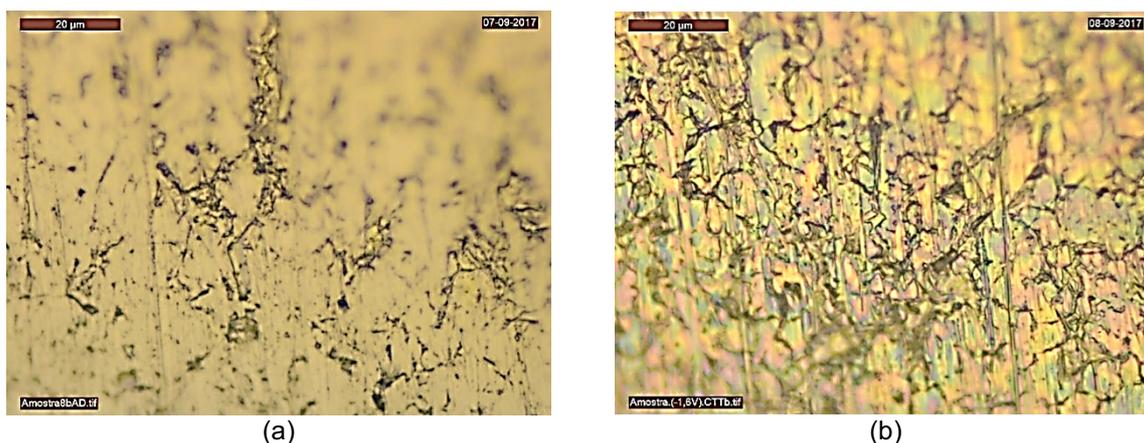


Figura 24 - Amostras obtidas por deposição eletroforética durante 5 minutos com a solução de PhTMS+TEOS para os potenciais de -1,6V (b) e aço nu (a).

Observa-se em todas as amostras que sofreram deposição a presença dos riscos do polimento em comparação com a de aço 304, há ainda a presença de uma estrutura de “lama seca” comum em todas as amostras com que com deposição de filme este efeito é causado pela cura na estufa a 120°C. É de notar que nos revestimentos preparados -1,6V apresentam uma cor rosada.

4.2.2 Imagens de microscopia eletrónica de varrimento (SEM)

A observação através de SEM foi de grande utilidade principalmente na observação dos revestimentos obtidos a -1,2V e -1,6V por apresentarem regiões onde visualmente não se conseguia observar o aspeto do revestimento obtido. A figura 25 (a) e (b) mostram o aspeto do aço 304 não revelando qualquer característica digna de registo para além dos riscos do polimento. A análise por EDS (figura 26) revela os componentes do aço os valores do aço inoxidável 304 onde vemos o ferro bem destacado assim como o crómio e níquel.

O filme formado a -1,2V na figura 27 constata-se que o aço está coberto por um revestimentos pois a morfologia diferente do aço 304 apresentado uma estrutura de lama seca, a análise de EDS (figura 28) (eletrões retrodifundidos) revelou que existiam área da amostra que pareciam demonstrar que não tinham existido deposição do revestimento, vindo essas zonas escuras a revelar que temos

silício na superfície (figura 28) nas outras quem tem uma tom claro quase branco apresentam silício mas não em tão grandes quantidades passamos a ter um pico de ferro elevado.

As amostras de -1,2V (figura 29) apresentavam ainda umas esferas, foram então observadas através de EDS revelando picos com grande intensidade de sílica. Foram ainda observadas amostras onde se realizaram testes de impedância (figura 30 (d)), podem ser observadas fissuras no revestimento. Na figura 30 temos um pico com elevado teor de silício, mas também de ferro na fissura nota-se ainda que o pico do ferro é mais elevado que o do silício, facto que dever-se-á aos testes de impedância. Pode concluir-se que trata de um ataque por corrosão do ião cloreto, mas apesar disso ainda há revestimento na superfície.

O revestimento obtido a -1,6V apresentava-se um pouco mais heterogêneo, apesar de ser visível o aspeto fissurado, mas agora não tão notório, quando utilizamos energias mais baixas (5kV), verifica-se que há um revestimento fino a recobrir as fissuras que torna o filme mais homogêneo como se pode observar na figura 31 (b) e (c). Na figura 31 (d) foi observada revelou umas esferas e uma fissuras, este pode-se concluir que houve novamente corrosão nesta área devido há exposição ao ião cloreto. Através dos espetros de EDS (figura 32) do revestimento nesta zona temos o pico do silício e do ferro presentes esta facto pode dever-se a esta zona ter sido utilizada durante os testes de impedância. Observou-se ainda outra região da amostra -1,6V (figura 33) onde também se realizaram testes de impedância e constatou-se o mesmo, mas neste caso o pico do ferro é mais intenso que o do silício e se compararmos com a figura 32 observamos que o pico do silício é mais intenso.

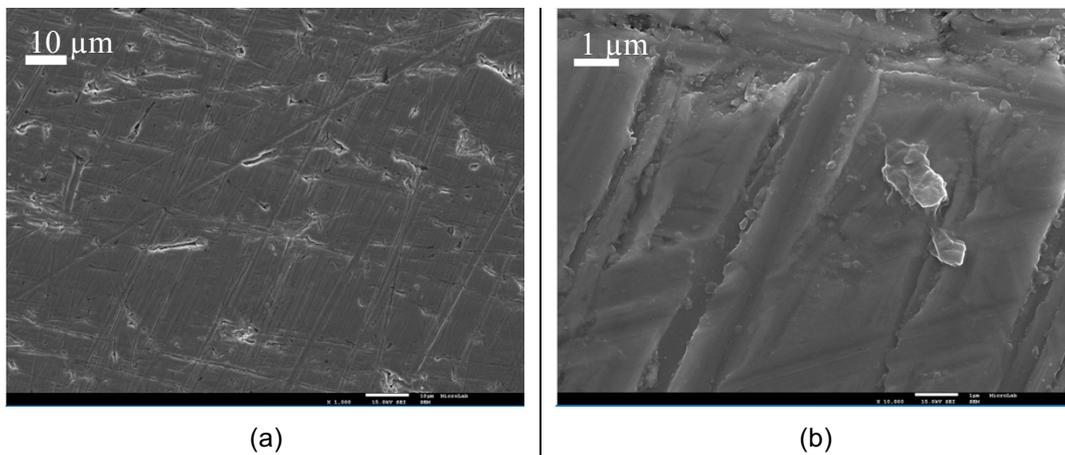


Figura 25 – Imagens de microscopia do aço 304 para duas ampliações diferentes.

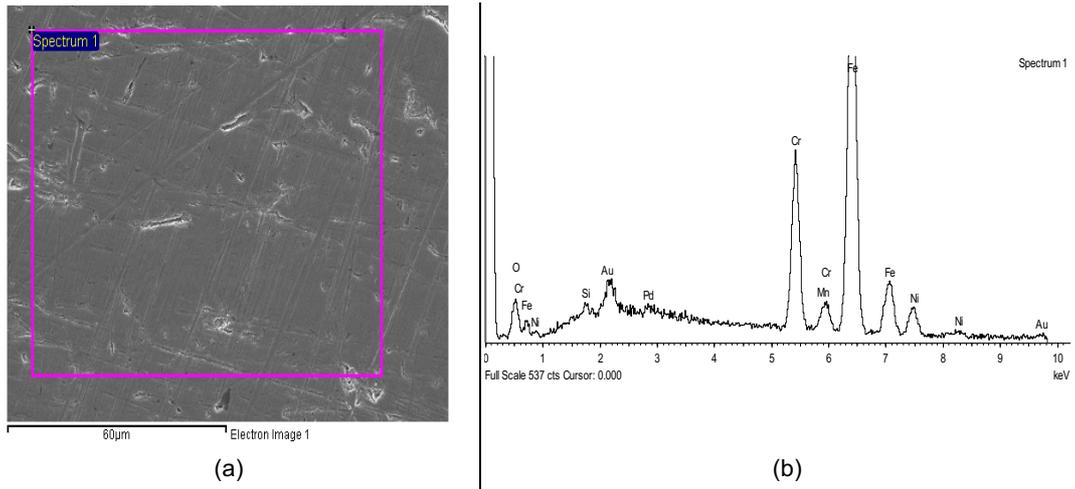


Figura 26 – Imagem de microscopia eletrônica de varimento (a), respectiva análise de EDS (b).

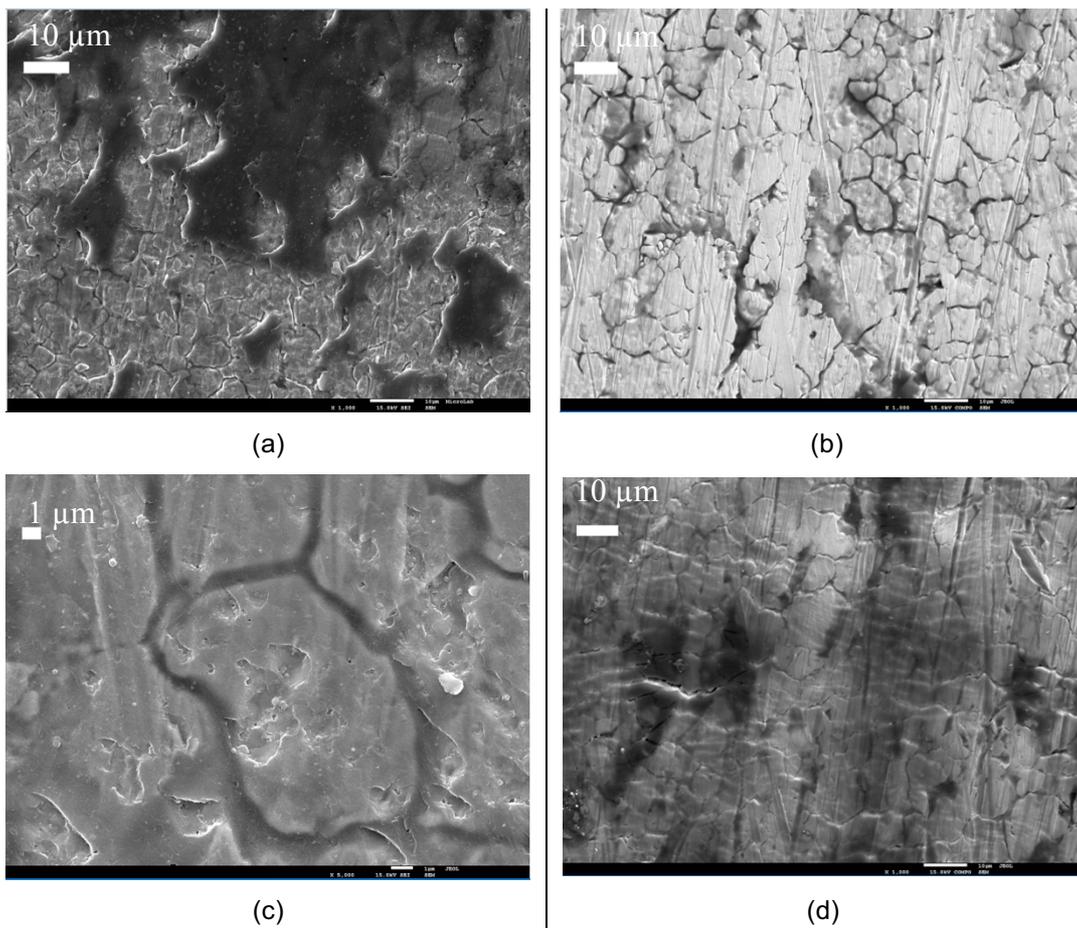


Figura 27 – Imagens de microscopia eletrônica de varimento (SEM) para os revestimentos preparado a -1,2V (a), (b), (c) e na zona com teste de impedância realizados (d).

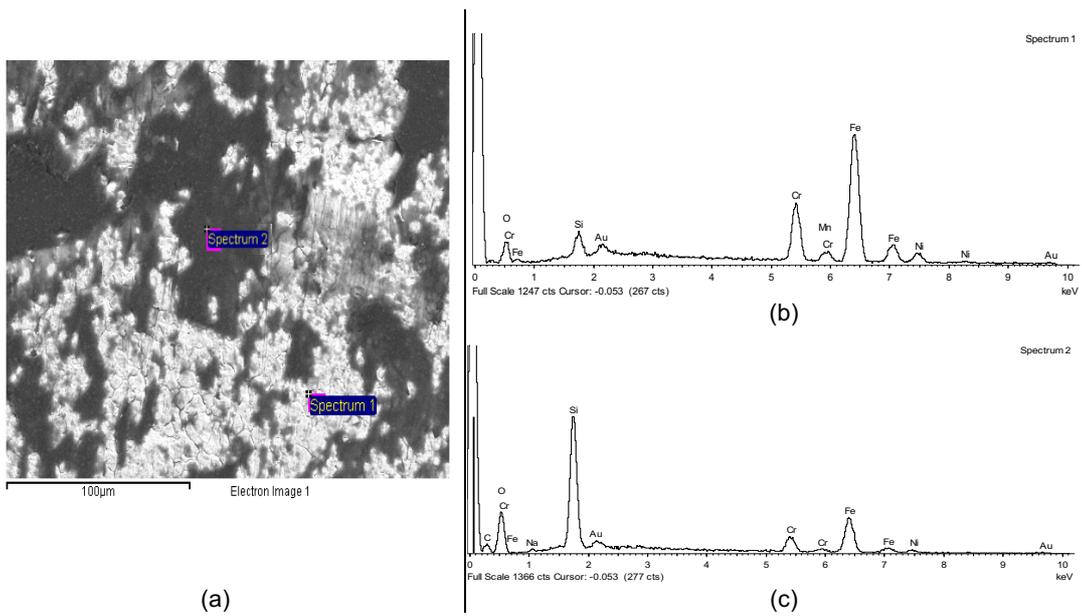


Figura 28 – Imagens de microscopia eletrônica de varrimento (SEM) do revestimento preparado a -1,2V com (elétrons retrodifundidos) (a), e respectiva análise EDS e espectro 1 (b) e espectro (c).

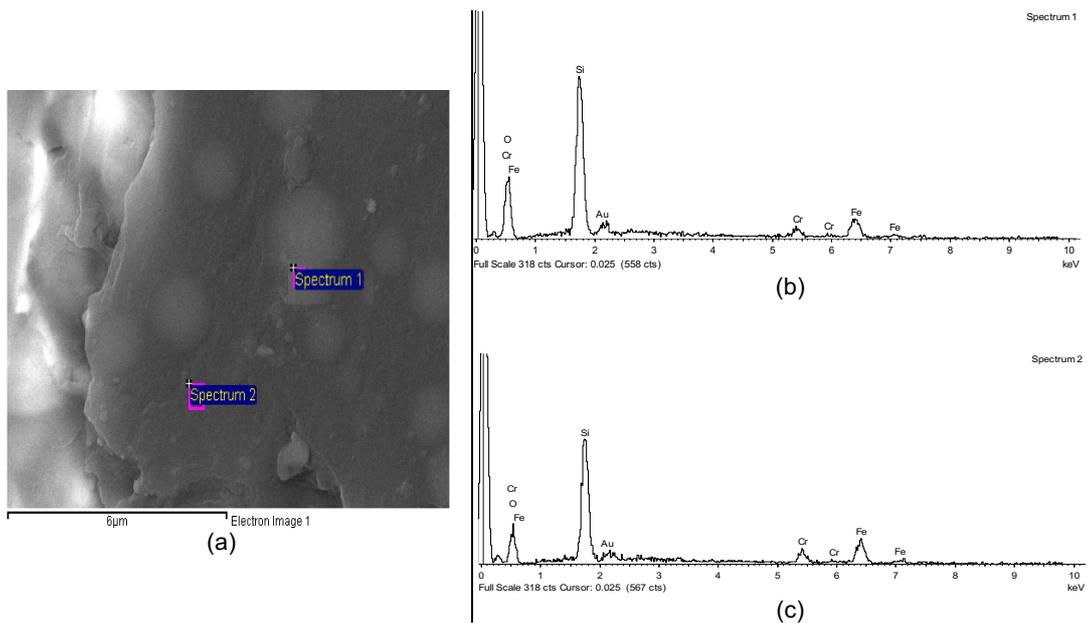


Figura 29 - Micrografia do revestimento -1,2V (a) e respectivos espectros da análise EDS (b) e (c).

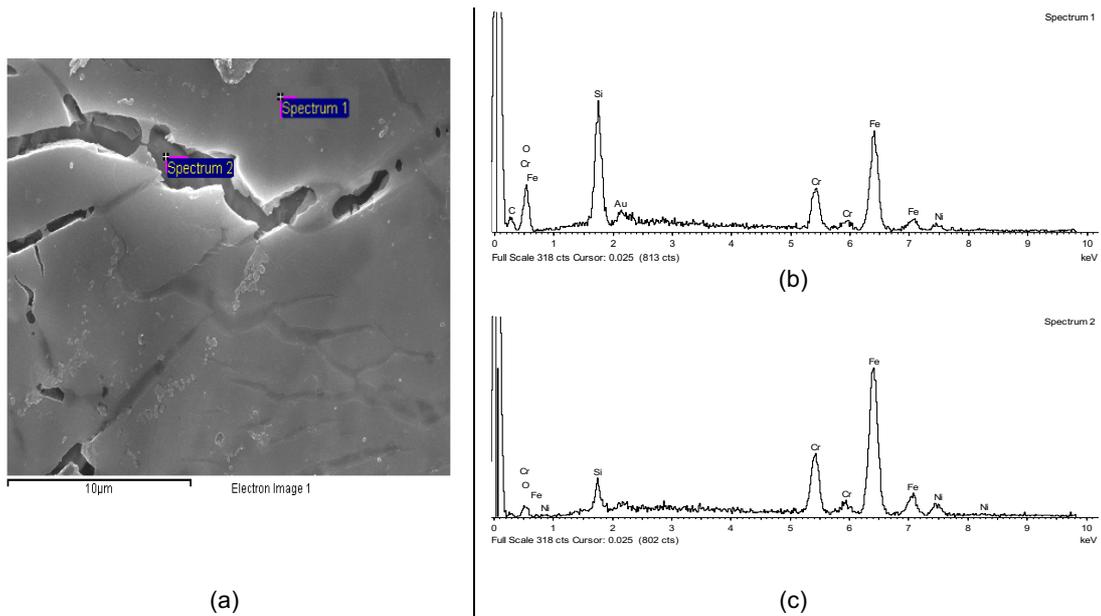


Figura 30 – Imagens de microscopia eletrônica de varrimento (SEM) do revestimento preparado a -1,2V na zona onde se realizaram os testes de impedância (a) e respectivos espectros da análise EDS (b) e (c).

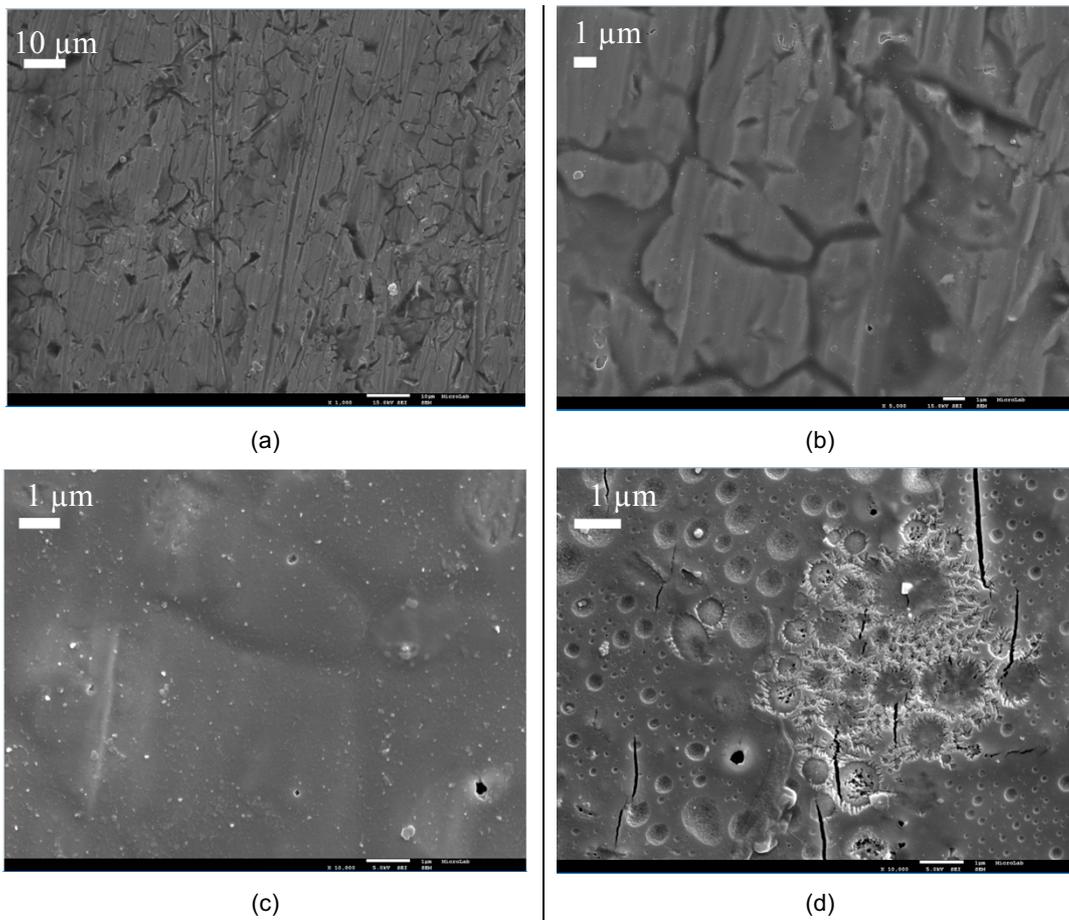


Figura 31 - Imagens de microscopia eletrônica de varrimento (SEM) do revestimento preparado a -1,6V, (a) ,(b), (c) e na zona com teste de impedância realizados(d).

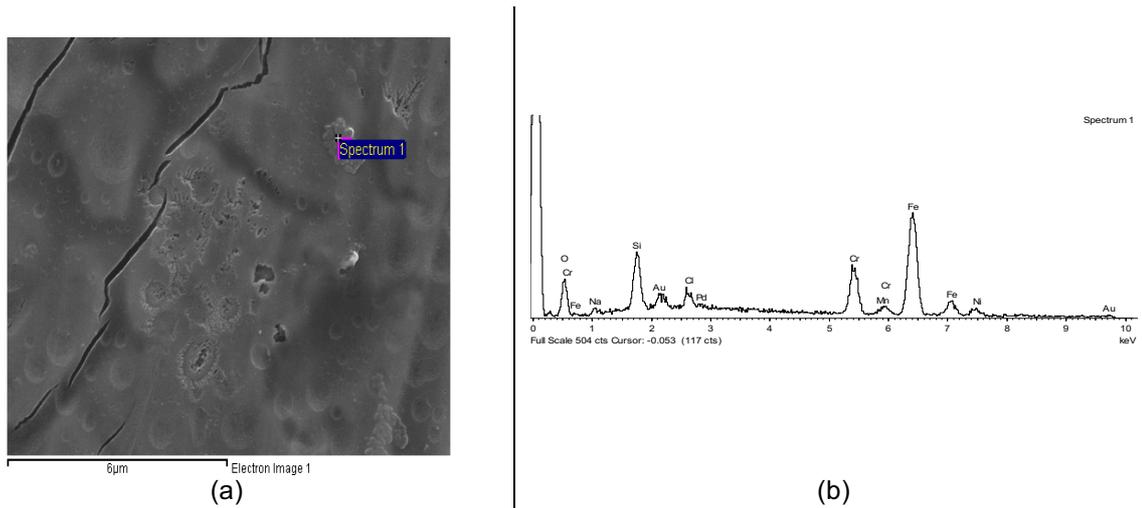


Figura 32 - Imagem de microscopia eletrônica de varrimento (SEM) do revestimento preparado a -1,6V na zona onde se realizaram os testes de impedância (a) e respectivos espectros da análise EDS (b).

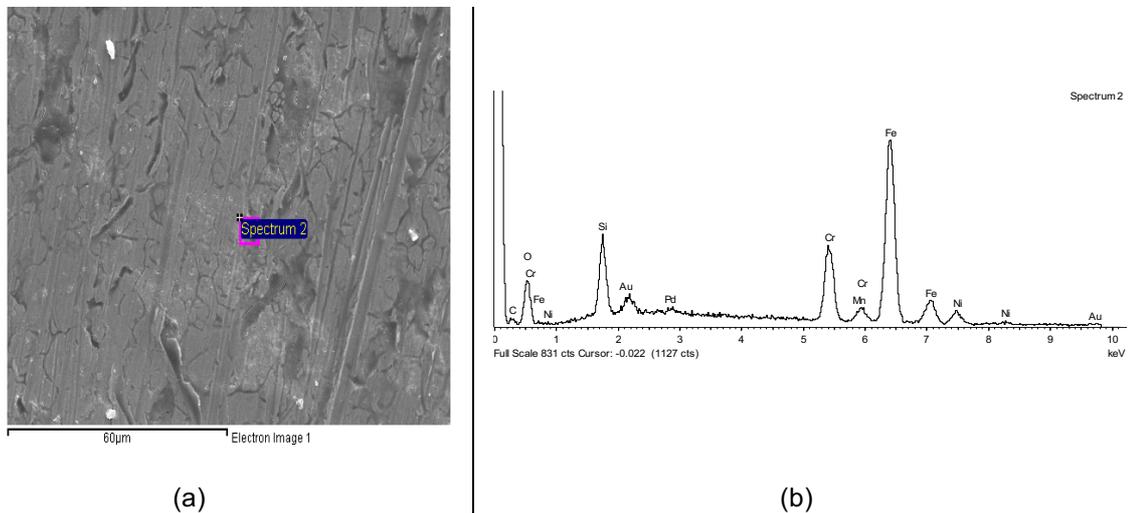


Figura 33 - Imagens de microscopia eletrônica de varrimento (SEM) do revestimento preparado a -1,6V na zona onde se realizaram os testes de impedância (a) e respectivos espectros da análise EDS zona 1 (b) e zona 2 (c).

A espessura dos revestimentos, estimada mediante inspeção das amostras com inclinação a 70° dentro da câmara de vácuo (figura 32), estava na gama 1µm e 3µm.

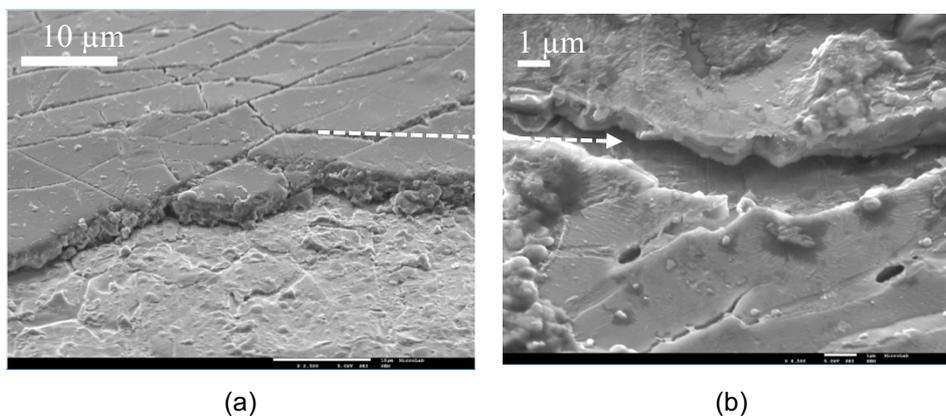


Figura 34 - Imagens de microscopia eletrônica de varrimento (SEM) para os revestimentos preparados a -1,2V.

4.3 Molhabilidade das superfícies

Os ângulos de contato (θ) medidos sobre o aço 304 (amostra de controlo) e para duas amostras preparadas a -1,4V e -1,6V. Com base nas seguintes regressões lineares neste caso o que nos interessa é os ângulos de imersão (recta situada mais junto ao gráfico) e não o de retrocesso, assim é possível obter os ângulos de contato de cada amostra. Na tabela 3 observam-se as três medidas efetuadas para cada amostra e as respetivas médias e desvios padrão.

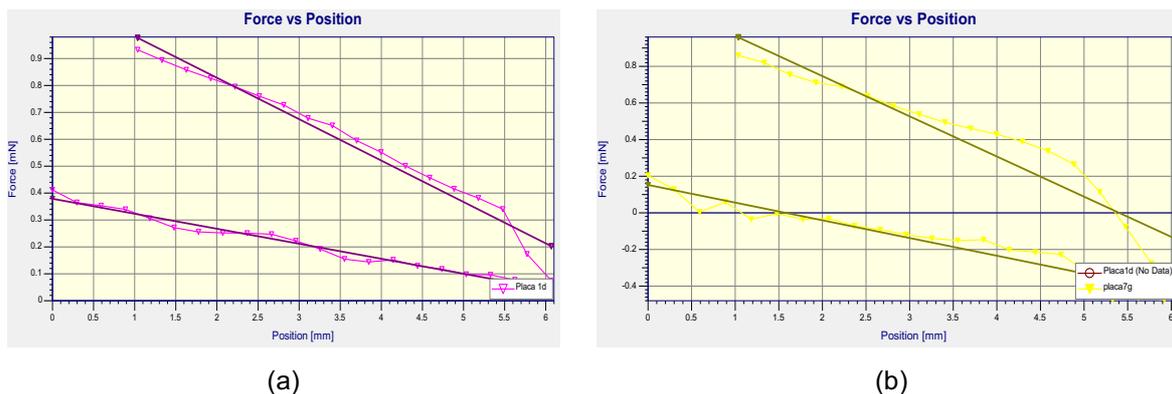


Figura 35 - Gráficos do aço 304 (a) e gráfico do revestimento preparado a -1,6V (b).

Tabela 3 – Ângulos de contato e respetiva média e desvio padrão para o Aço nu, -1,4V e -1,6V.

Amostra	Ângulos (θ)	Média (θ)	Desvio padrão
Aço Nu	76,74	77,70	0,89
	77,47		
	78,89		
-1,4V	77,06	80,84	2,90
	81,36		
	84,1		
-1,6V	86	88,27	1,71
	88,68		
	90,13		

Como em todas as amostras o material depositado foi o mesmo com exceção para o aço nu, devem então possuir o mesmo valor de tensão superficial. Assim sendo, o aumento do ângulo de contato com o aumento do potencial aplicada pode ser explicado pela diminuição da rugosidade e porosidade dos filmes obtidos, uma vez que estas características são típicas dos filmes produzidos por esta técnica.

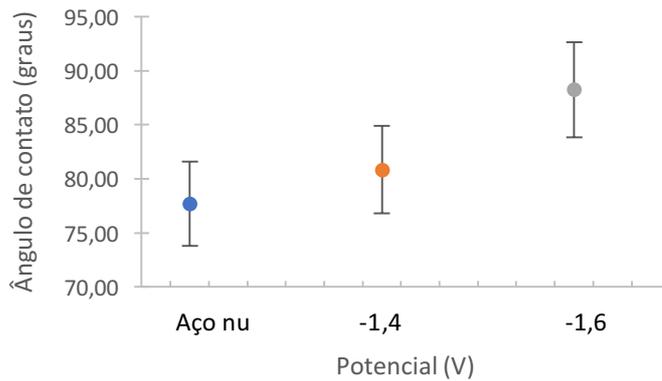


Figura 36 - Ângulos de contato para aço nu, -1,4V e -1,6V.

4.4 Espectroscopia de Impedância Eletroquímica (EIS)

Com o objetivo de avaliar a durabilidade dos revestimentos, foi avaliada através de medidas de impedância eletroquímica em imersão em NaCl 0,1M. Os testes foram realizados para amostras preparadas em duas condições: um grupo sem polimento e sem tratamento térmico e outro grupo com polimento e tratamento térmico.

4.4.1 Revestimentos preparados sem polimento e sem tratamento térmico

Verifica-se um ligeiro aumento de impedância para -1,6V em relação ao aço nu, facto que se torna mais visível depois da observação das tabelas dos valores retirados através dos circuitos equivalentes. A partir dos circuitos equivalentes (Figura 37), é possível construir um modelo para os fenómenos que ocorrem na superfície. A amostra de referencia o aço inoxidável nu releva uma única constante de tempo no espetro de impedância, que é composto pela resistência da solução (R_{Ω}), capacidade da dupla camada eléctrica (C_{DCE}) na interfase do aço inoxidável e pela resistência à transferência de carga (R_{tc}) (figura 37). Para as restantes amostras, é composto pela resistência da solução (R_{Ω}), duas constantes de tempo, uma referente aos processos juntos a superfície do aço inoxidável, composta pela resistência à transferência de carga (R_{tc}) em paralelo e pela C_{DCE} em série com a resistência da solução, e outra constante de tempo relativa ao filme, que é composta pela capacidade do filme (C_{filme}) em paralelo (figura 37).

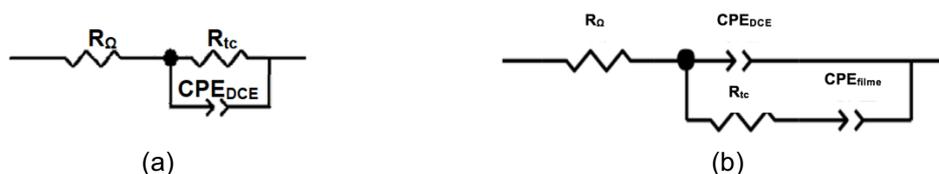
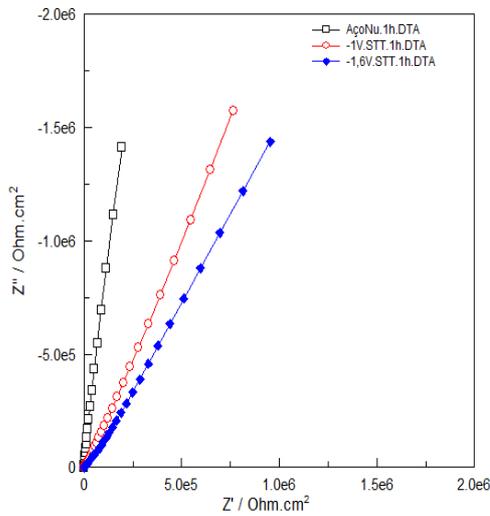
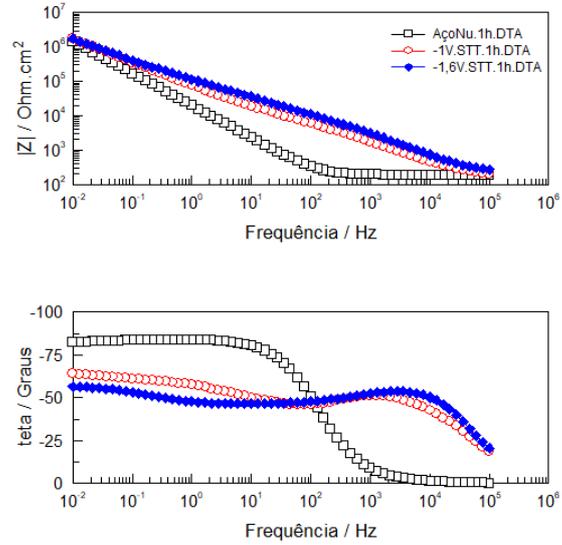


Figura 37 - Circuitos equivalentes ajustados ao aço inoxidável nu (a) e aos revestimentos obtidos -1V, -1,2V, -1,4V e -1,6V (b).

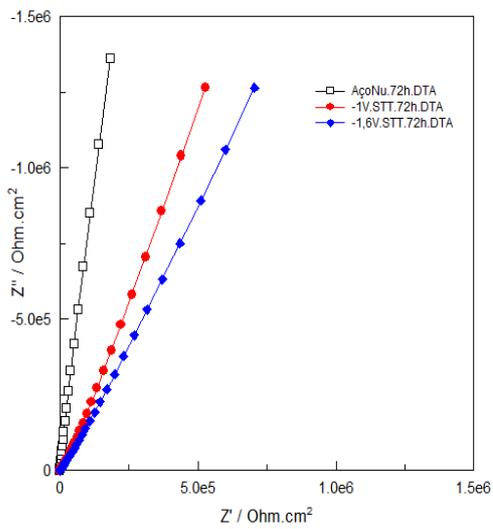


(a) Diagrama de Nyquist

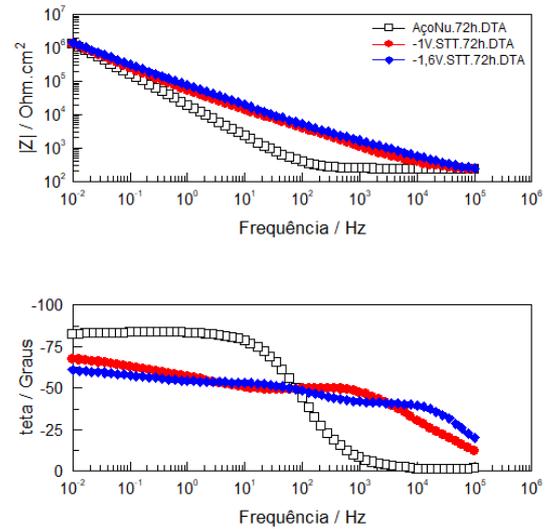


(b) Diagrama de Bode

Figura 38 - Espectro de impedância dos revestimentos (sem polimento e sem tratamento térmico) obtidos por DE aos potências de -1V e -1,6V e do aço inoxidável, após 2 h de imersão em NaCl.



(a) Diagrama de Nyquist

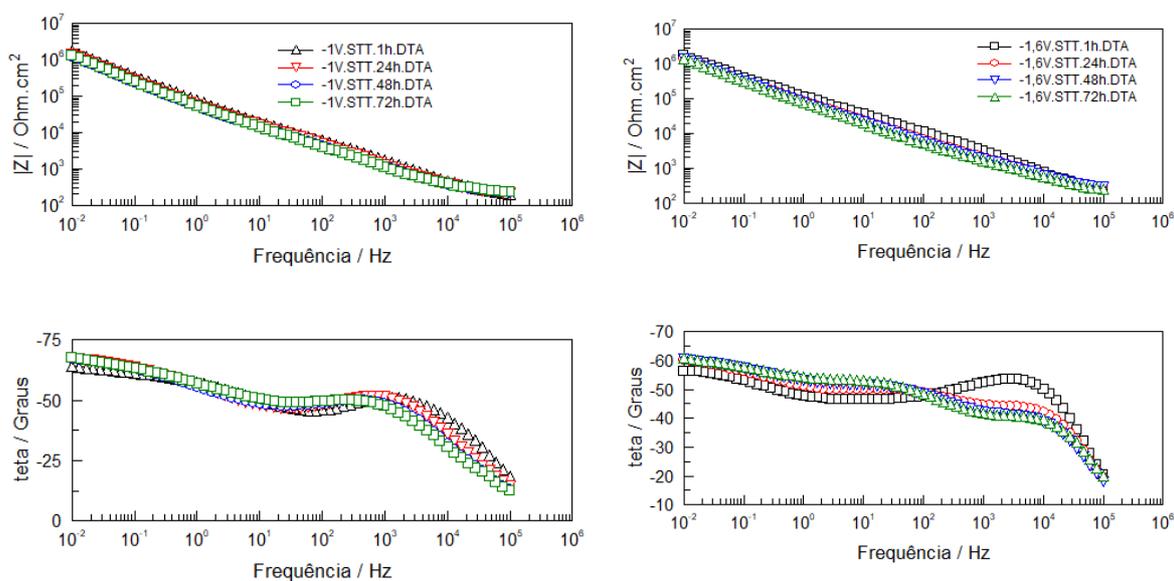


(b) Diagrama de Bode

Figura 39 - Espectro de impedância dos revestimentos (sem polimento e sem tratamento térmico) obtidos por DE aos potências de -1V e -1,6V e do aço inoxidável, após 72 h de imersão em NaCl.

Tabela 4 - Impedância a 0,01Hz e valores das componentes dos circuitos dos revestimentos sem polimento e sem tratamento térmico eletroquímicos para 2 h e para 72 h de imersão em NaCl.

Amostra	$ Z _{(0,01\text{Hz})}$ ($\Omega \cdot \text{cm}^2$)	$\text{CPE}_{\text{filme}}$ ($\Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{s}^n$)	n_{filme}	CPE_{DCE} ($\Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{s}^n$)	n_{DCE}	R_{tc} ($\Omega \cdot \text{cm}^2$)
2 horas						
Aço Nu	$1,43 \times 10^6$	-	-	$9,16 \times 10^{-6}$	0,93	$2,85 \times 10^7$
-1V	$1,75 \times 10^6$	$1,65 \times 10^{-6}$	0,67	$2,19 \times 10^{-6}$	0,69	$1,50 \times 10^4$
-1,2V	$2,39 \times 10^6$	$2,00 \times 10^{-7}$	0,70	$4,50 \times 10^{-7}$	0,78	$7,81 \times 10^5$
-1,4V	$1,15 \times 10^6$	$5,49 \times 10^{-6}$	0,62	-	-	$2,04 \times 10^5$
-1,6V	$1,73 \times 10^6$	$7,93 \times 10^{-7}$	0,68	$2,35 \times 10^{-6}$	0,57	$2,52 \times 10^4$
72 horas						
Aço Nu	$1,37 \times 10^6$	-	-	$9,44 \times 10^{-6}$	0,93	$2,62 \times 10^7$
-1V	$1,37 \times 10^6$	$3,23 \times 10^{-6}$	0,66	$2,10 \times 10^{-6}$	0,76	$2,42 \times 10^4$
-1,2V	$1,52 \times 10^6$	$2,53 \times 10^{-7}$	0,80	$1,10 \times 10^{-6}$	0,68	$3,52 \times 10^6$
-1,4V	$1,23 \times 10^6$	$6,39 \times 10^{-6}$	0,70	-	-	-
-1,6V	$1,45 \times 10^6$	$6,96 \times 10^{-7}$	0,72	$3,57 \times 10^{-6}$	0,59	$1,78 \times 10^3$



(a) Diagrama de Bode

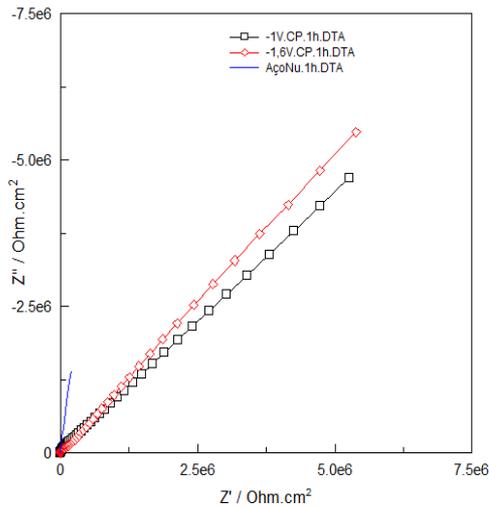
(b) Diagrama de Bode

Figura 40 - Espectros de impedância dos revestimentos (sem polimento e sem tratamento térmico) obtidos por DE aos potenciais de -1V (a) e -1,6V (b), ao longo das setenta e duas de imersão em NaCl.

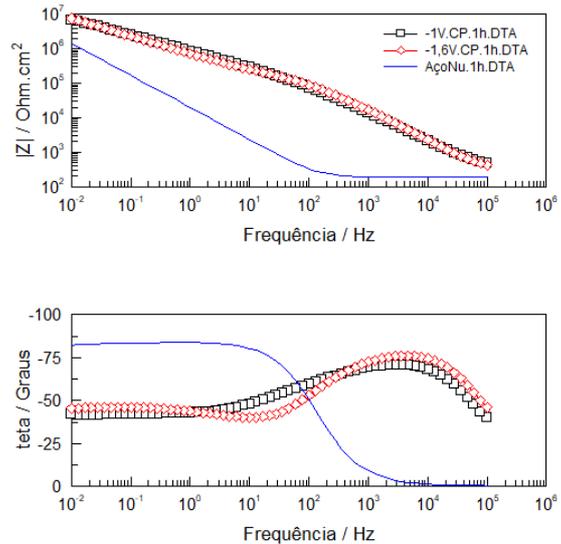
Observando os resultados de impedância referentes as amostras sem polimento e sem tratamento térmico, vemos que há uma ligação com a presença na superfície de revestimento pois observa-se um comportamento diferente quando comparado com aço nu. Observa-se também que a capacidade protetora da superfície é então melhorada pois temos a subida do valor de impedância global (tabela 4). Ao observamos o comportamento (tabela 4), nota-se que existe uma ligeira diminuição da impedância global assim como uma diminuição da resistência à transferência de carga aqui sim existe uma diminuição significativa destes valores ao longo do tempo este facto poderá dever-se ao aumento da área exposta do aço. Importa ainda referir que todas amostras apresentaram muito estável ao longo das 72 h.

4.4.2 Revestimentos preparados com polimento e com tratamento térmico

Para os filmes obtidos a -1V, -1,6V (amostras com polimento e tratamento térmico), há temos a presença do revestimento na superfície pois a impedância global superior ao do aço nu, por outro lado não é possível observar grandes diferença a nível do comportamento nas primeiras duas horas. Os revestimentos de silano podem atuar como barreira, na pratica o tratamento térmico e o polimento melhoram a qualidade do filme e a sua adesão ao substrato.

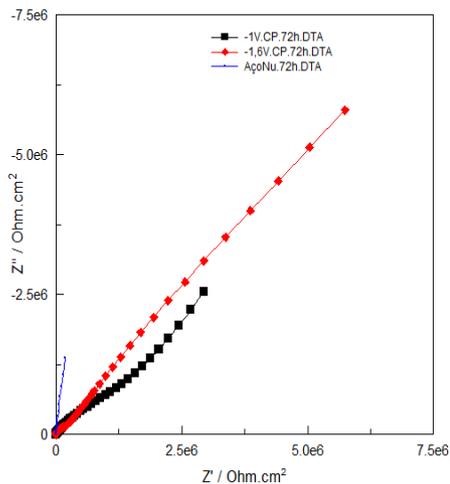


(a) Diagrama de Nyquist

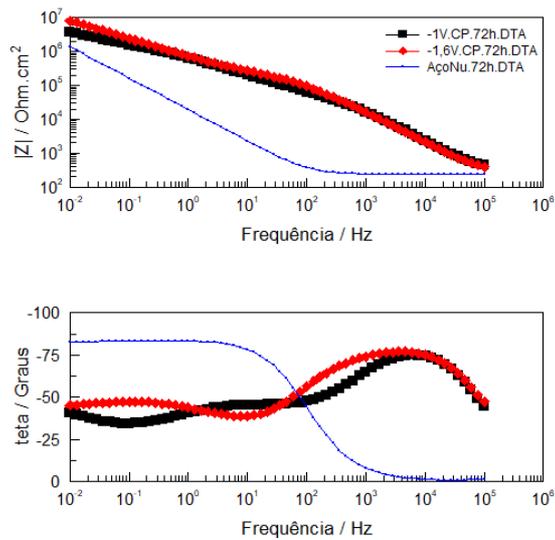


(b) Diagrama de Bode

Figura 41 - Espectro de impedância dos revestimentos (com polimento e com tratamento térmico) obtidos por DE aos potências de -1V e -1,6V e do aço inoxidável, apos 2 h de imersão em NaCl.



(a) Diagrama de Nyquist

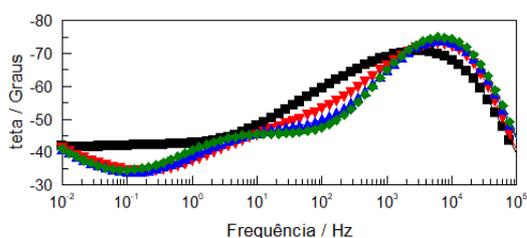
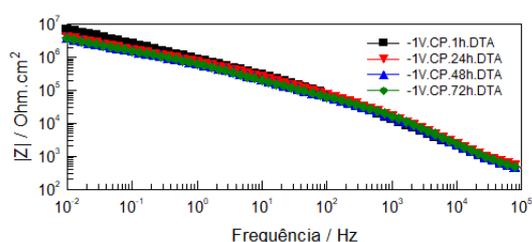


(b) Diagrama de Bode

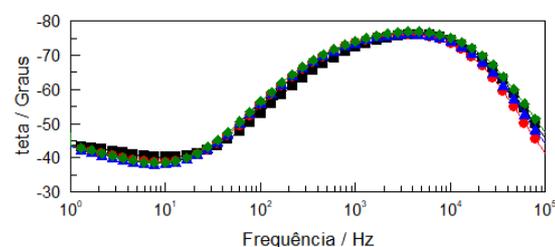
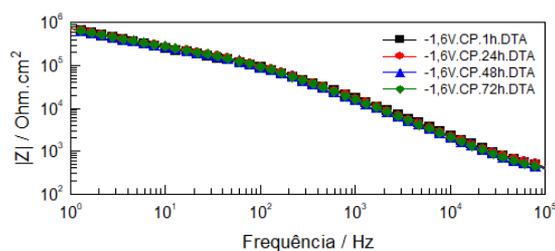
Figura 42 - Espectro de impedância dos revestimentos (com polimento e com tratamento térmico) obtidos por DE aos potências de -1V e -1,6V e do aço inoxidável, apos 72 h de imersão em NaCl.

Tabela 5 - Impedância a 0,01Hz e valores das componentes dos circuitos dos revestimentos com polimento e com tratamento térmico eletroquímicos para 2 h e para 72 h de imersão em NaCl.

Amostra	$ Z _{(0,01\text{Hz})}$ ($\Omega \cdot \text{cm}^2$)	$\text{CPE}_{\text{filme}}$ ($\Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{s}^n$)	n_{filme}	CPE_{DCE} ($\Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{s}^n$)	n_{DCE}	R_{tc} ($\Omega \cdot \text{cm}^2$)
2 horas						
Aço Nu	$1,43 \times 10^6$	-	-	$9,44 \times 10^{-6}$	0,93	$2,85 \times 10^7$
-1V	$7,10 \times 10^6$	$4,61 \times 10^{-7}$	0,43	$2,47 \times 10^{-8}$	0,88	337
-1,2V	$6,53 \times 10^6$	$2,03 \times 10^{-8}$	0,92	$4,66 \times 10^{-7}$	0,41	$1,16 \times 10^5$
-1,4V	$2,58 \times 10^6$	$2,06 \times 10^{-8}$	0,91	$1,24 \times 10^{-6}$	0,39	$1,24 \times 10^5$
-1,6V	$7,68 \times 10^6$	$2,38 \times 10^{-8}$	0,89	$5,46 \times 10^{-7}$	0,52	$1,25 \times 10^5$
72 horas						
Aço Nu	$1,37 \times 10^6$	-	-	$9,16 \times 10^{-6}$	0,93	$2,62 \times 10^7$
-1V	$3,89 \times 10^6$	$1,21 \times 10^{-6}$	0,58	$7,49 \times 10^{-7}$	0,77	292
-1,2V	$3,17 \times 10^6$	$1,48 \times 10^{-8}$	0,95	$8,28 \times 10^{-7}$	0,36	$1,35 \times 10^4$
-1,4V	$2,00 \times 10^6$	$1,13 \times 10^{-8}$	0,96	$3,17 \times 10^{-7}$	0,26	$1,47 \times 10^5$
-1,6V	$6,70 \times 10^6$	$2,53 \times 10^{-8}$	0,89	$5,31 \times 10^{-7}$	0,54	$1,68 \times 10^5$



(a) Diagrama de Bode



(b) Diagrama de Bode

Figura 43 - Espectro de impedância dos revestimentos (com polimento e com tratamento térmico) obtidos por DE a potências de -1V, ao longo de 72 h de imersão em NaCl.

Podemos então observar vários efeitos, em primeiro lugar o facto do polimento e do tratamento térmico afetarem a capacidade dos revestimentos produzidos aos vários potenciais, e em segundo a diferenças com os potenciais e por fim o sem comportamento ao longo das 72 h. Observa-se claramente uma subida da impedância global em relação as amostras sem polimento e sem tratamento térmico, podemos assim concluir que há uma melhor aderência ao substrato. Por outro lado, o aumento do potencial levar também a um aumento de impedância facto que já se tinha confirmado anteriormente. Ao longo do tempo observa-se um a diminuição da impedância, mas a resistência à transferência de carga (R_{tc}) não decresce tão drasticamente como nos revestimentos produzidos sem polimento e sem

tratamento térmico. Ainda de acordo com as tabelas, verifica-se que a capacidade do filme se mantém mais estável ao longo das 72 h de duração dos testes.

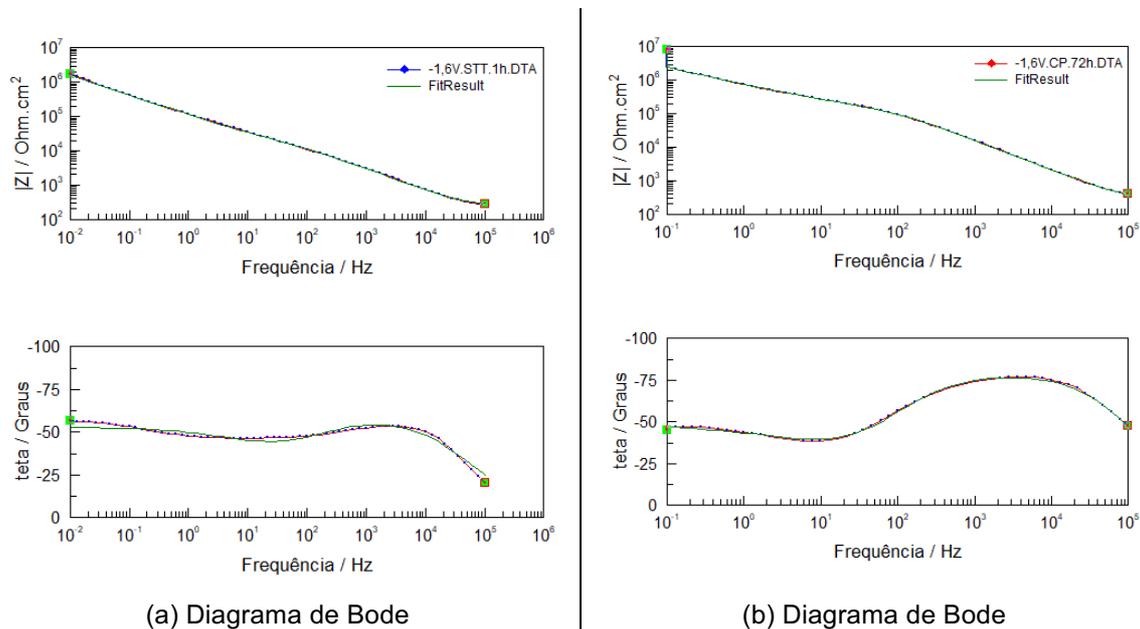


Figura 44 - Espectro de impedância dos revestimentos (com polimento e com tratamento térmico) obtidos por DE a potências de -1,6V, ao longo no tempo em imersão em NaCl e respetiva regressão correspondente ao circuito equivalente ajustado.

Em síntese, os resultados de impedância permitem distinguir três comportamentos diferentes: o aço 304 onde temos uma única constante de tempo no espectro de impedância, que é composta pela capacidade da dupla camada elétrica na interface do aço inoxidável e pela resistência à transferência de carga. Para as amostras sem polimento e sem tratamento térmico de forma geral apresentam impedâncias da mesma ordem de grandeza do 304, vão diminuindo ao longo do tempo, tal como nas amostras com polimento e com tratamento térmico observamos também o mesmo processo.

Verifica-se que há uma diminuição no valor da resistência à transferência de carga (R_{tc}) junto à superfície do aço. Esta diminuição poderá estar relacionada com aumento da área exposta do aço.

Outro facto que importa referir é as constantes de tempo não se apresentam bem definidas nos dois casos, este facto pode estar a ser causado por estes revestimentos serem obtidos por eletrodeposição pode existir a formação de aglomerados de revestimentos em determinadas áreas. A heterogeneidade do revestimento pode ter sido responsável por um sinal mais elevado de impedância na zona das baixas frequências, uma vez que o valor médio da contribuição das diferentes zonas torna-se mais elevado pois os aglomerados mais espessos que o próprio revestimento, assim formam uma barreira maior e com isso aumenta a resistência à corrosão.

Logo estes fatores refletem-se na morfologia do sistema, mostrando uma diminuição da área de contato do eletrólito com a superfície do aço, o que provoca um aumento da proteção do substrato.

5 Discussão

O recurso ao processo sol-gel para a fabricação de revestimentos sobre o aço inoxidável, utilizando a técnica de deposição eletroforética para aplicar o revestimento, permitiu desenvolver um revestimento com baixa porosidade e rugosidade, com um comportamento ligeiramente hidrofóbico e com uma boa durabilidade nas condições testadas.

A utilização de TEOS (2mL) e PhTMS (2mL), que contém ambas partículas de sílica, mas têm funções diferentes o TEOS tem como função principal a ligação ao substrato e com ligante do PhTMS ao substrato, o PhTMS tem como objetivo modificar o comportamento e com isso tornar o revestimento hidrofóbico [53].

O passo de hidrólise é crítico no que toca à conversão do TEOS+PhTMS para a formação da rede sobre o substrato. Este processo é controlado pelo pH normalmente situado entre 3-4 [4] [27], encontraram-se algumas dificuldades neste campo de controle do pH, para pH acima assistimos a um efeito de condensação ou seja exibe-se uma cor branca e conseqüentemente a turvação da solução. O pH, por um lado a reação catódica leva a produção de OH^- e, por outro lado, os processos de transferência de massa (convecção e difusão) levam a dispersão destes iões em solução, o que leva a uma atenuação do efeito do aumento do pH. Vamos admitir que num meio não agitado os processos de transferência de massa ocorrem de forma semelhante, e que são independentes do potencial aplicado, apenas da taxa de produção dos iões OH^- será dependente do potencial. Logo, quanto mais negativo o potencial mais rapidamente vamos atingir o pH básico necessário para que se inicie o crescimento dos revestimentos.

Com a deposição eletroforética que se espera que o ambiente básico local onde se dá a formação de um gel mais denso e mais rígido, aumentando assim a espessura crítica em que o revestimento começa a quebrar. Este facto pode ser devido ao aumento do tempo, o sol inicialmente ácido torna-se cada vez mais básico a distâncias crescentes da superfície do elétrodo de trabalho (devido à difusão de iões hidroxilicos), e a hidrólise e a condensação começam a ser promovidas não só na superfície, mas também no sol, produzindo espécies complexas que são adicionadas à camada superficial de uma maneira homogénea [20].

Através de teste simples foi possível verificar aderência do revestimento ao substrato, observou-se arrancar com fita, não eram removidos da superfície, o que indicou de forma empírica que há uma boa aderência ao aço inoxidável.

Neste trabalho foram aplicados potenciais catódicos no elétrodo de trabalho para causar a formação de iões OH^- à superfície do substrato devido a redução da água, e assim provocar o aumento do pH localmente na solução junto à superfície, promovendo a condensação dos precursores e por conseguinte a formação do gel de sílica. A seleção dos potenciais a aplicar na deposição eletroforética foi feita recorrendo à polarização aço inoxidável na solução de TEOS+PhTMS observa-se que aos potenciais abaixo do -1,6V os revestimentos exibem boas qualidades a nível de adesão [4].

A morfologia da superfície nomeadamente no que toca ao ângulo de contato, os revestimentos depositados são constituídos por sílica, grupo metil e grupos fenil que tornam teoricamente as superfícies hidrofóbicas. Caso o material seja liso e o plano do ângulo de contato seja menor que 90° , a rugosidade fará com que o ângulo de contato diminua. Para o caso do ângulo de contato estático

seja maior que 90° , a existência de rugosidade irá provocar um aumento do ângulo de contato. Logo, se o substrato liso é hidrofóbico, a inserção de rugosidade irá torna-lo mais hidrofóbico. Portanto a hidrofobicidade de um material é modificada pela inserção de rugosidade. Assim a hidrofobicidade do revestimento resulta de dois fatores, a elevada área real do revestimento as propriedades químicas do grupo fenil [12], [54] e [55].

Os revestimentos depositados nos substratos sem polimento e sem tratamento térmico apresentam um ligeiro acréscimo de impedância do sistema revestimento/aço inoxidável em comparação ao aço nu. Este ligeiro aumento está relacionado com a possível falta de homogeneidade do revestimento e a sua fraca adesão por baixa rugosidade na superfície. O decréscimo da impedância ao longo tempo dos revestimentos sem polimento e sem tratamento térmico pode estar relacionado com alguma reatividade eletroquímica do revestimento no eletrodo em estudo, por outro lado a baixa porosidade e baixa área menor, resulta numa redução da capacidade do revestimento.

No caso dos revestimentos depositados em substratos com polimento e tratamento térmico, temos um aumento da impedância a medida que o potencial diminui. Logo, para este caso temos um sistema solução (NaCl)/revestimento/metálico(aço), apesar do incremento é só de uma ordem de grandeza em relação ao aço nu, este revestimento é compacto e fino pois apresenta um efeito barreira. Estes filmes também mostram uma elevada estabilidade eletroquímica ao fim de 24 horas mas também ao fim de 72 horas diminuindo uma ordem de grandeza [10], [55] e [56].

Em suma, os revestimentos obtidos a potenciais mais negativos apresentam melhores resultados, tanto em relação à hidrofobicidade com em relação ao aumento da impedância. O comportamento hidrofóbico pode ser explicado pela morfologia e uma maior homogeneidade como a natureza dos compostos químicos que constituem a solução. O aumento da hidrofobicidade na superfície leva também a um aumento impedância, o que resulta numa menor interação entre a solução e a superfície do aço inoxidável [39] e [37].

6 Conclusões

Este trabalho conduziu à elaboração de um revestimento para o aço inoxidável, utilizando o processo sol-gel, obtido por deposição eletroforética em TEOS+PhTMS. Estes revestimentos foram caracterizados por microscopia eletrónica de varrimento, espectroscopia de impedância eletroquímica e medição de ângulo de contato. As melhores propriedades foram conseguidas com os revestimentos preparados aos potenciais mais negativos. Os revestimentos apresentam um aspeto visual homogéneo, aumento da resistência à corrosão, boa durabilidade e um comportamento moderadamente hidrofóbico, com ângulos de contato cerca de 90°.

A inspeção visual das amostras revelou algumas diferenças, este facto é importante pois alteram a estética para eventuais aplicações. Neste obtiveram-se revestimentos opacos e esbranquiçados, o que altera a superfície do metal.

A inspeção por microscopia eletrónica de varrimento revelou revestimentos pouco homogéneos, com aspeto fissurado e pouco rugosos estes filmes apresentam algumas partículas com espessura de 1 - 3 µm.

A espectroscopia de impedância eletroquímica revelou diferenças entre amostras com diferentes tratamentos. Para as amostras não polidas e sem tratamento térmico é notória a fraca adesão ao substrato e também a suma fraca resistência à corrosão pois apresentavam valores muito idênticos aos do aço nu. Para as amostras polidas e tratadas termicamente tem diferenças notórias, temos um aumento de impedância em relação ao aço nu, estas amostras revelaram ainda que ao fim de 72 horas temos a diminuição da impedância global em relação ao início dos testes.

A medição dos ângulos de contato também foi eficaz para distinguir a presença e o comportamento do revestimento que se encontrava na superfície. As amostras -1,4V e -1,6V revelam comportamentos hidrofóbicos na medida que se aproximam de ângulos de contato na ordem do 90°, outro facto importa referir, as amostras apenas se encontravam revestidas de um dos lados facto que influencia as medições pois o método de Wilhmely que entra em conta com os dois lados das amostras. Facto importante, pois, leva a uma diminuição significativa dos ângulos de contato medidos por esta técnica. Ainda assim foi possível demonstrar que a superfície estava altera pelo revestimento de TEOS+PhTMS e que à medida que o potencial desce (evolui no sentido negativo) o ângulo de contato terá tendência de aumentar.

O estudo desenvolvido acrescentou informações úteis aos trabalhos reportados na literatura. No caso da deposição eletroforética de TEOS+PhTMS, tinham sido estudadas anteriormente a sua deposição em vidros e alumínios e num só passo de deposição, porém não tinham sido estudados no que respeita ao aço inoxidável e a sua adesão ao mesmo, e também no que respeita as suas capacidades de proteção. No presente trabalho foi utilizado um processo relativamente pouco estudado no que toca a deposição num passo só e na obtenção de revestimentos superhidrofóbico e hidrofóbicos resistentes à corrosão.

7 Trabalhos futuros

Na sequência dos estudos realizados, alguns temas ficaram em aberto. De entre estes, destacam-se os seguintes:

- Estudo do efeito do pH na hidrólise sobre as propriedades do filme nomeadamente na extensão da reação de hidrólise dos precursores e respetiva adesão ao substrato.
- Funcionalização com outros precursores: utilização de outros precursores sol-gel: modificando rácios ou até adicionando outros silanos de forma a diminuir não só o contato da superfície com água, mas também com outros líquidos, tais como álcoois ou óleos, incrementando assim as propriedades de auto-limpeza da superfície.
- Resistência ao desgaste: caracterização tribológica dos filmes quanto a sua resistência ao desgaste.
- Estudo da durabilidade dos filmes para exposições prolongadas como 2 a 3 meses. Ensaios acelerados de corrosão (por exemplo: nevoeiro salino) e, também ensaios de exposição atmosférica.

8 Referências Bibliográficas

- [1] G. S. Frankel, "Corrosion: Fundamentals, Testing, and Protection," *ASM Handb.*, vol. 13A, pp. 44073–2, 2003.
- [2] A. Altube, E. García-Lecina, N. Imaz, J. A. Díez, P. Ferrón, and J. M. Aizpurua, "Influence of deposition conditions on the protective behavior of tetraethyl orthosilicate sol–gel films on AA5754 aluminum alloy," *Prog. Org. Coatings*, vol. 74, no. 2, pp. 281–287, Jun. 2012.
- [3] L. Shapiro, S. Marx, and D. Mandler, "Preparation and characterization of ultra-thin sol–gel films," *Thin Solid Films*, vol. 515, no. 11, pp. 4624–4628, Apr. 2007.
- [4] L.-K. Wu, J.-M. Hu, and J.-Q. Zhang, "One step sol–gel electrochemistry for the fabrication of superhydrophobic surfaces," *J. Mater. Chem. A*, vol. 1, no. 46, p. 14471, 2013.
- [5] A. M. Technology, "Stainless Steel," 1970.
- [6] N. Parvathavarthini, "5 – Sensitization and Testing for Intergranular Corrosion," in *Corrosion of Austenitic Stainless Steels*, 2002, pp. 117–138.
- [7] C. M. B. Martins, J. L. Moreira, and J. I. Martins, "Corrosion in water supply pipe stainless steel 304 and a supply line of helium in stainless steel 316," *Eng. Fail. Anal.*, vol. 39, pp. 65–71, 2014.
- [8] a N. D. S. D. a R. D. S., "Tests an d stan dar d s," 2010.
- [9] M. Fontana, "Corrosion Engineering. 1987," *McGraw-Hill*, no. 3rd. p. 173, 1987.
- [10] D. Wang and G. P. Bierwagen, "Sol-gel coatings on metals for corrosion protection," *Prog. Org. Coatings*, vol. 64, no. 4, pp. 327–338, 2009.
- [11] "Corrosion Resistance of Aluminum and Magnesium Alloys WILEY SERIES IN CORROSION."
- [12] A. C. Fernández, "Adición de partículas inhibidoras como estrategia para la mejora de la resistencia a la corrosión de recubrimientos sol-gel híbridos," 2012.
- [13] J. C. Brinker and G. W. Scherer, "Sol-Gel Science - The Physics and Chemistry of Sol-Gel Processing." 1990.
- [14] 1.E. P.Plueddemann, "Silane Coupling Agents," *plenum. New York*, pp, no. . 24, pp. 1–7, 1982.
- [15] L. Calabrese, L. Bonaccorsi, and E. Proverbio, "Corrosion protection of aluminum 6061 in NaCl solution by silane-zeolite composite coatings," *J. Coatings Technol. Res.*, vol. 9, no. 5, pp. 597–607, 2012.
- [16] U. Schubert, "Part One Sol – Gel Chemistry and Methods," *Sol-Gel Handb. Synth. Process.*, pp. 1–28, 2015.
- [17] M. Aparicio, A. Jitianu, and L. C. Klein, *Sol-Gel Processing for Conventional and Alternative Energy*. 2012.
- [18] G. Giordano, C. Durante, A. Gennaro, and M. Guglielmi, "Electrochemical deposition of silica sol–gel films on stainless steel: preliminary analysis of key variables," *J. Sol-Gel Sci. Technol.*, vol. 76, no. 2, pp. 233–240, 2015.
- [19] A.-M. Lazar *et al.*, "Corrosion protection of 304L stainless steel by chemical vapor deposited alumina coatings," *Corros. Sci.*, vol. 81, pp. 125–131, 2014.
- [20] G. Giordano, C. Durante, A. Gennaro, and M. Guglielmi, "Multilayer deposition of silica sol-gel films by electrochemical assisted techniques," *J. Phys. Chem. C*, vol. 120, no. 20, pp. 28820–28824, 2016.
- [21] P. Galliano, J. J. De Damborenea, M. J. Pascual, and A. Durán, "Sol-Gel Coatings on 316L Steel for Clinical Applications," *J. Sol-Gel Sci. Technol.*, vol. 13, no. 1–3, pp. 723–727, 1998.
- [22] "02211.pdf." .
- [23] J. D. (John D. Wright and N. A. J. M. Sommerdijk, *Sol-gel materials : chemistry and applications*. [s.l.]: Gordon and Breach Science Publishers, 2001.
- [24] P. W. Voorhees, "(CUL-ID:1484159) The Theory of {O}stwald Ripening," *J. Stat. Phys.*, vol. 38, no. 1/2, pp. 231–252, 1985.
- [25] A. Baldan, "Progress in Ostwald ripening theories and their applications in nickel-base super alloys," *J. Mater. Sci.*, vol. 37, pp. 2379–2405, 2002.
- [26] A. M. Escobar, N. Llorca-Isern, and O. Rius-Ayra, "Identification of the mechanism that confers superhydrophobicity on 316L stainless steel," *Mater. Charact.*, vol. 111, pp. 162–169, 2016.
- [27] L. Wu, J. Hu, and J. Zhang, "One-step sol-gel electrochemistry for fabrication of superhydrophobic surface," 2013.
- [28] "A review on fundamentals and applications of electrophoretic deposition (EPD)," *Prog. Mater. Sci.*, vol. 52, no. 1, pp. 1–61, Jan. 2007.
- [29] B. Arkles, "Hydrophobicity, Hydrophilicity and Silanes," *Paint Coatings Ind.*, no. October, p. 114, 2006.
- [30] C. M. Lewandowski, *Hydrophobicity, Hydrophilicity and Silane Surface Modification*, vol. 1.

- 2015.
- [31] N. Eliaz, T. M. Sridhar, U. Kamachi Mudali, and B. Raj, "Electrochemical and electrophoretic deposition of hydroxyapatite for orthopaedic applications," *Surf. Eng.*, vol. 21, no. 3, pp. 238–242, 2005.
- [32] J. Tabellion and R. Clasen, "Electrophoretic deposition from aqueous suspensions for near-shape manufacturing of advanced ceramics and glasses - Applications," *J. Mater. Sci.*, vol. 39, no. 3, pp. 803–811, 2004.
- [33] R. Okner, A. J. Domb, and D. Mandler, "Electrochemically deposited poly(ethylene glycol)-based sol-gel thin films on stainless steel stents," *New J. Chem.*, vol. 33, no. 7, p. 1596, 2009.
- [34] "Raman spectra of oligomeric species obtained by tetraethoxysilane hydrolysis-polycondensation process," *J. Non. Cryst. Solids*, vol. 208, no. 3, pp. 247–258, Dec. 1996.
- [35] "Competition between hydrolysis and condensation reactions of trialkoxysilanes, as a function of the amount of water and the nature of the organic group," *Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp.*, vol. 366, no. 1–3, pp. 147–154, Aug. 2010.
- [36] J. D. Mackenzie, "Sol-Gel Research---Achievements Since 1981 and Prospects for the Future," *J. Sol-Gel Sci. Technol.*, vol. 26, no. 1, pp. 23–27, Jan. 2003.
- [37] R. Okner, G. Favaro, A. Radko, A. J. Domb, and D. Mandler, "Electrochemical codeposition of sol-gel films on stainless steel: controlling the chemical and physical coating properties of biomedical implants," *Phys. Chem. Chem. Phys.*, vol. 12, no. 46, pp. 15265–15273, 2010.
- [38] E. Sibottier, S. Sayen, F. Gaboriaud, and A. Walcarius, "Factors Affecting the Preparation and Properties of Electrodeposited Silica Thin Films Functionalized with Amine or Thiol Groups," *Langmuir*, vol. 22, pp. 8366–8373, 2006.
- [39] X. Zhang *et al.*, "One-step sol-gel preparation of PDMS-silica ORMOSILs as environment-resistant and crack-free thick antireflective coatings," *J. Mater. Chem.*, vol. 22, pp. 13132–13140, 2012.
- [40] H. C. Hamaker, "Formation of a deposit by electrophoresis," *Trans. Faraday Soc.*, vol. 35, no. 0, pp. 279–287, 1940.
- [41] L. BESRA and M. LIU, "A review on fundamentals and applications of electrophoretic deposition (EPD)," *Prog. Mater. Sci.*, vol. 52, no. 1, pp. 1–61, Jan. 2007.
- [42] P. M. Biesheuvel and H. Verweij, "Theory of cast formation in electrophoretic deposition," *J. Am. Ceram. Soc.*, vol. 82, no. 6, pp. 1451–1455, 1999.
- [43] T. Ishihara, K. Shimose, T. Kudo, H. Nishiguchi, T. Akbay, and Y. Takita, "Preparation of Yttria-Stabilized Zirconia Thin Films on Strontium-Doped LaMnO₃ Cathode Substrates via Electrophoretic Deposition for Solid Oxide Fuel Cells," *J. Am. Ceram. Soc.*, vol. 83, no. 8, pp. 1921–1927, 2000.
- [44] N. Aristov and A. Habekost, "Cyclic Voltammetry - A Versatile Electrochemical Method Investigating Electron Transfer Processes," *World J. Chem. Educ. Vol. 3, 2015, Pages 115-119*, vol. 3, no. 5, pp. 115–119, 2015.
- [45] A. B. Bocarsly, "Cyclic Voltammetry," *Charact. Mater.*, pp. 43–54, 2012.
- [46] "[Scoog_D.A., Holler_F.J., Crouch_S.R.] Principles_(b-ok.org).pdf." .
- [47] W. Schirmer, "Physical Chemistry of Surfaces," *Zeitschrift für Phys. Chemie*, vol. 210, no. Part_1, pp. 134–135, 1999.
- [48] C. R. Brundle, C. A. Evans, and S. Wilson, *Encyclopedia of materials characterization : surfaces, interfaces, thin films*. Butterworth-Heinemann, 1992.
- [49] G. Instruments, "Introduction to Electrochemical Impedance Spectroscopy," 2015, 2015.
- [50] J. L. Dawson, G. E. Thompson, and M. B. H. Ahmadun, "Evolution of electrochemical impedance during sealing of porous of anodic films on aluminium," *Electrochem. Impedance Anal. Interpret.*, pp. 255–275, 1993.
- [51] T. O. Reis, E. C. Ziemath, G. S. Oliveira, and F. L. Leite, "Construção de uma balança simples para determinação da tensão superficial de líquidos," *Rev. Bras. Ensino Física*, vol. 37, no. 1, pp. 1503–1507, 2015.
- [52] E. De Minas, R. Malena, and F. Lima, "Capítulo 27 – medida da tensão superficial."
- [53] L. K. Wu, J. M. Hu, J. Q. Zhang, and C. N. Cao, "Superhydrophobic surface constructed on electrodeposited sol-gel silica film," *Electrochem. commun.*, vol. 26, no. 1, pp. 85–88, 2013.
- [54] V. G. Parale, D. B. Mahadik, M. S. Kavale, S. A. Mahadik, A. V. Rao, and S. Mullens, "Sol-gel preparation of PTMS modified hydrophobic and transparent silica coatings," *J. Porous Mater.*, vol. 20, no. 4, pp. 733–739, 2013.
- [55] S. A. Omar, J. Ballarre, and S. M. Ceré, "Protection and functionalization of AISI 316L stainless steel for orthopedic implants: Hybrid coating and sol gel glasses by spray to promote bioactivity," *Electrochim. Acta*, vol. 203, pp. 309–315, 2015.

- [56] D. Zhang, L. Wang, H. Qian, and X. Li, "Superhydrophobic surfaces for corrosion protection: a review of recent progresses and future directions," *J. Coatings Technol. Res.*, vol. 13, no. 1, pp. 11–29, 2016.