

**Desenvolvimento de um revestimento sol-gel com
comportamento hidrofóbico para substratos de liga de
alumínio**

Miguel Filipe Anguelov Evaristo

Dissertação para obtenção do Grau de Mestre em Engenharia Química

Mestrado em Engenharia Química

Orientador: Prof. Alda Maria Pereira Simões

Júri

Presidente: Prof. António Luís Vieira de Andrade Maçanita

Orientador: Prof. Alda Maria Pereira Simões

Vogais: Prof. Ana Clara Lopes Marques

Junho 2017

Agradecimentos

É com um sentido de concretização que expresso os meus agradecimentos a todos os que estiveram envolvidos e possibilitaram a realização deste trabalho.

Em primeiro lugar, gostaria de agradecer à Prof.^a Alda Simões por me ter orientado nesta tese, mostrando disponibilidade em ajudar no esclarecimento de dúvidas, plena confiança nas minhas capacidades e motivando-me ao longo de todas as etapas.

Gostaria ainda de agradecer:

A todos os professores que me ajudaram, com especial destaque à Prof.^a Benilde Saramago por ter disponibilizado o goniómetro para a medição dos ângulos de contacto.

À responsável pelo manuseamento do microscópio electrónico de varrimento, Isabel Nogueira, pela facilidade e disponibilidade em aceder ao aparelho.

A todos os meus colegas de laboratório, por terem apresentado imensa paciência em demonstrar o funcionamento de diversos aparelhos, a localização de reagentes, ou até mesmo na discussão de certos assuntos relativos ao tema. Mas também pela motivação e simpatia demonstradas ao longo destes meses.

Por fim, quero agradecer à minha família, pois sem a educação e valores que me inculcaram e tornaram na pessoa que sou hoje nada disto seria possível e ainda a todos os meus amigos que de alguma forma estiveram presentes.

Resumo

De forma a evitar a corrosão em substratos de liga de alumínio 2024, que resulta da exposição atmosférica e limita a sua durabilidade, planeou-se a criação de um revestimento sol-gel hidrofóbico através da técnica de deposição electroforética, com uma consequente alteração das suas propriedades superficiais. Entre as mais importantes, as pretendidas corresponderam à translucidez para não alterar o aspecto visual do substrato, aderência e durabilidade a longo-prazo. O revestimento baseou-se numa camada dupla de silanos, primeiro hidrofílica para garantir a aderência ao substrato e no exterior hidrofóbica, funcionando como repelente em relação à água.

Para testar a morfologia e o carácter protector dos filmes obtidos, recorreu-se a métodos de inspecção visual por lupa, microscopia electrónica de varrimento (SEM), medição de ângulos de contacto e espectroscopia de impedância electroquímica. Os resultados apontaram para uma repelência à água considerável por parte do revestimento bicamada visto que os ângulos de contacto aproximaram-se da superhidrofobicidade, sendo o valor máximo obtido de 128°. Relativamente à impedância, verificou-se um aumento de praticamente duas ordens de grandeza por parte das amostras com revestimento ($10^6 \text{ Ohm}\cdot\text{cm}^2$ vs $10^4 \text{ Ohm}\cdot\text{cm}^2$). Houve uma diminuição em uma ordem de grandeza após um dia de imersão em NaCl 0,1 M, mas esta manteve-se aproximadamente constante na semana seguinte, revelando durabilidade por parte da camada dupla.

Deste modo, confirmou-se a possibilidade em criar um revestimento anti-corrosivo a partir do processo sol-gel, evitando assim a utilização de métodos não ecológicos como o recurso a cromatos e garantindo uma elevada estabilidade e durabilidade.

Palavras-chave: Revestimento, Hidrofóbico, Silanos, Filmes sol-gel, Impedância, Corrosão

Abstract

In order to avoid corrosion in aluminium 2024 alloys, resulting from exposed atmospheric contact and limiting its durability, the creation of a hydrophobic sol-gel coating through electrophoretic deposition was planned, with a consequent change of the substrate's superficial properties. Among the most important, the desired ones were translucence in order to keep the visual aspect of the substrate untouched, adherence and long-term durability. The coating was based on a silane double-layer, initially hydrophilic to grant adherence to the substrate and hydrophobic on the outside to act as a water repellent.

For morphology and protection characterization of the obtained films, visual inspection methods by magnifying glass, scanning electron microscopy (SEM), contact angle measurement and electrochemical impedance spectroscopy were used. The main results pointed towards a considerable water repellency by the double-layered coating since the contact angles approached superhydrophobicity ($> 150^\circ$) with the maximum value being 128° . In regard to the impedance, an increase in about two orders of magnitude was observed by the layered samples ($10^6 \text{ Ohm}\cdot\text{cm}^2$ vs $10^4 \text{ Ohm}\cdot\text{cm}^2$). There was a decrease in one order of magnitude after one day of immersion in NaCl 0.1 M, but the value stayed approximately constant in the following week, revealing the durability of double-layer.

In this way, the possibility of creating an anti-corrosive coating using the sol-gel process was confirmed, avoiding the usage of non-ecological methods such as chromates and assuring an equally competitive degree of protection.

Keywords: Coating, Hydrophobic, Silanes, Sol-gel films, Impedance, Corrosion

Índice

Lista de tabelas.....	11
Lista de figuras	11
Lista de abreviaturas.....	17
1.Enquadramento	19
2.O processo sol-gel	21
2.1.Processo sol-gel - Etapas	21
2.1.1.Hidrólise.....	22
2.1.2.Condensação	22
2.1.3.Gelificação	23
2.1.4.Secagem.....	23
2.1.5.Envelhecimento.....	24
2.1.6.Densificação ou tratamento térmico.....	24
2.2.Controlo do processo sol-gel	25
2.2.1.Influência do pH/catalisador.....	25
2.2.2.Escolha do precursor.....	26
2.2.3.Solvente e Razão H ₂ O:Si	26
2.3.Métodos de preparação de revestimentos sol-gel	27
2.3.1.Deposição Electroforética.....	27
2.3.2.Imersão.....	29
2.3.3.Outros métodos de deposição	30
2.4.Caracterização dos filmes	31
3.Procedimento Experimental	37
3.1.Suspensões de precursor	37
3.1.1.Materiais	38
3.1.2.Método de preparação das suspensões	38
3.2.Deposição electroforética	39
3.2.1.Eléctrodos e célula	39

3.2.2.Técnica de deposição electroforética.....	41
3.3.Deposição por imersão.....	41
3.4.Análise morfológica e composicional dos revestimentos	42
3.4.1.Inspecção visual.....	42
3.4.2.Microscopia electrónica de varrimento (SEM)	42
3.5.Análise da protecção oferecida ao substrato	42
3.5.1.Medição de ângulos de contacto	42
3.5.2.Espectroscopia de impedância electroquímica.....	43
4.Resultados.....	45
4.1.Substrato de aço inoxidável 316	45
4.1.1.Selecção dos potenciais para deposição electroforética	45
4.1.2.Deposição electroforética	45
4.1.3.Análise morfológica e composicional dos revestimentos	47
4.1.3.1.Inspecção visual	47
4.1.3.2.Microscopia electrónica de varrimento (SEM).....	48
4.2.Substrato da liga de alumínio.....	50
4.2.1.Selecção dos potenciais para deposição electroforética	50
4.2.2.Deposição electroforética	50
4.2.3.Análise morfológica e composicional dos revestimentos	52
4.2.3.1.Inspecção visual	52
4.2.3.2.Microscopia electrónica de varrimento (SEM).....	53
4.2.4.Protecção do substrato.....	58
4.2.4.1.Ângulos de contacto	58
4.2.4.2.Espectroscopia de impedância electroquímica	61
4.2.4.2.1.Efeito do potencial aplicado na electrodeposição	61
4.2.4.2.2.Efeito do tempo de electrodeposição	65
4.3.Deposição da camada hidrofóbica por imersão	69
4.3.1.Análise morfológica e composicional dos revestimentos	69
4.3.1.1.Inspecção visual	69
4.3.1.2.Microscopia electrónica de varrimento (SEM).....	69
4.3.2.Protecção do substrato.....	76

4.3.2.1.Ângulos de contacto	76
4.3.2.2.Espectroscopia de impedância electroquímica.....	78
4.3.2.2.1.Efeito do potencial aplicado na electrodeposição	79
4.3.2.2.2.Efeito do tempo de electrodeposição	84
5.Discussão	89
6.Conclusões	91
7.Trabalhos futuros	93
8.Referências.....	95

Lista de tabelas

Tabela I: Composição mássica da liga de aço AISI 316.....	38
Tabela II: Composição mássica da liga de alumínio AA 2024.	38
Tabela III: Valores de densidade de corrente após atingir um valor constante (i_{180s}) para os potenciais aplicados na deposição.....	46
Tabela IV: Composições mássicas obtidas por análise EDS em relação aos elementos: Ferro (Fe), Crómio (Cr), Níquel (Ni), Oxigénio (O) e Silício (Si) para a primeira camada depositada em aço 316.50	
Tabela V: Densidade de corrente após atingir um valor constante (I_{180s}) para os potenciais aplicados na deposição.	51
Tabela VI: Composições mássicas obtidas por EDS em relação aos elementos: Ferro (Fe), Crómio (Cr), Níquel (Ni), Oxigénio (O) e Silício (Si) para a primeira camada depositada em Al.	57
Tabela VII: Composições mássicas obtidas por EDS em relação aos elementos: Ferro (Fe), Crómio (Cr), Níquel (Ni), Oxigénio (O) e Silício (Si) para a segunda camada depositada em Al.	75

Lista de figuras

Figura 1: Estrutura de um organosilano.....	21
Figura 2: Esquema das diversas fases do processo sol-gel.....	21
Figura 3: Hidrólise de organosilanos em meio ácido (a) e básico (b) [10].	22
Figura 4: Condensação de silanóis em meio ácido (a) e básico (b) [10].	23

Figura 5: Estágios da densificação definidos pelas percentagens de diminuição de massa/dimensão da estrutura do filme [9].....	25
Figura 6: Velocidade das reacções de hidrólise e condensação de um silano típico em função do pH [17].	26
Figura 7: Diagrama ternário a 25° C para TEOS, Synasol (95% EtOH, 5% H ₂ O) e água [10].	27
Figura 8: Esquema de uma deposição electroforética catódica – partículas com carga positiva depositam na superfície do eléctrodo negativo (cátodo).	28
Figura 9: Esquema dos parâmetros críticos a controlar na imersão em que: A) Gráfico típico da espessura do filme versus velocidade de remoção; B) Forças que promovem o processo; D, E e F) Regimes capilar, intermédio e viscoso de deposição [22].	30
Figura 10: Voltamograma cíclico de 6 mM K ₃ Fe(CN) ₆ em solução 1M KNO ₃ . O varrimento é iniciado a 0,8 V em relação a um eléctrodo de referência de calomelanos saturado (SCE) na direcção negativa a 50 mV/s, para um eléctrodo de trabalho de platina com área de 2,54 mm ² [].	31
Figura 11: Representação dos electrões incidentes a partir do microscópio na superfície pretendida [27].	33
Figura 12: Representação esquemática do ângulo de contacto, θ	34
Figura 13: Efeito de perturbação sinusoidal na corrente para um determinado potencial aplicado [29].	35
Figura 14: Diagrama de Nyquist para a representação da impedância como um número complexo [29].	36
Figura 15: Diagrama de Bode representando a impedância e o ângulo de fase em função da frequência (eixo dos x) [29].	37
Figura 16: Montagem experimental da deposição electroforética (a) e respectivo esquema (b) incluindo identificação dos eléctrodos.	40
Figura 17: Montagem experimental para a etapa da imersão.....	42
Figura 18: Circuito eléctrico equivalente utilizado no ajuste dos resultados de espectroscopia de impedância electroquímica para o substrato e amostras com revestimento hidrofílico.	43
Figura 19: Circuito eléctrico equivalente utilizado no ajuste dos resultados de espectroscopia de impedância electroquímica para as amostras com revestimento bicamada hidrofóbico.....	44
Figura 20: Voltamograma para o aço AISI 316 na solução contendo os silanos TEOS e APTES; varrimento a 100 mV/s.	45
Figura 21: Corrente em função do tempo para uma deposição electroforética a potencial constante de -1,2 V e 1 min (a) e para um tempo fixo de 2 min (b).	46
Figura 22: Aspecto visual das amostras tratadas durante 2 min com potenciais de -1,0 V (a, b) e -1,2 V (c, d).....	47
Figura 23: Micrografia do substrato de aço AISI 316 (a) e respectiva análise elementar obtida por EDS (b).....	48
Figura 24: Micrografias do revestimento sobre aço AISI 316 obtido potenciostaticamente a -1,0 V (2 min de deposição).....	49

Figura 25: Micrografias do revestimento obtido potenciostaticamente a -1,2 V e 2 min de deposição (a,b,c) e EDS para a mesma amostra (d).	49
Figura 26: Voltametria cíclica para a liga de alumínio na solução contendo os silanos TEOS e APTES, a partir OCP até -4,0 V em relação ao eléctrodo de referência de calomelanos saturados.	50
Figura 27: Intensidade da corrente em função do tempo para os diferentes potenciais aplicados e um tempo de deposição de 3 min (a) e da intensidade da corrente após 180 s em função do potencial aplicado.	51
Figura 28: Imagens ópticas do alumínio AA 2024 com revestimento sol-gel obtido a -2,0 V e 3 min de deposição, com a ampliação de 0,75 x (a) e 6,0 x (b).	52
Figura 29: Imagens ópticas do alumínio AA 2024 com revestimento sol-gel obtido a -2,2 V e 3 min de deposição, com a ampliação de 0,75 x (a) e 6,0 x (b).	52
Figura 30: Imagens ópticas do alumínio AA 2024 com revestimento sol-gel obtido a -2,4 V (a), -2,7 V (b) e -3,0 V (c) e 3 min de deposição, com a ampliação de 0,75 x.	53
Figura 31: Micrografias do substrato de alumínio AA 2024 após tratamento químico de limpeza.	54
Figura 32: Micrografias do revestimento obtido a -1,8 V / 2 min.	54
Figura 33: Micrografias do revestimento obtido a -2,0 V / 3 min (a,b,c) e respectiva análise elementar por EDS (d).	55
Figura 34: Micrografias do revestimento obtido a -2,4 V / 3min (a,b,c) e respectivo EDS (d).	55
Figura 35: Micrografias do revestimento obtido a -2,7V / 3min.	56
Figura 36: Micrografias do revestimento obtido a -3,0V / 3min (a,b,c) e respectivo EDS (d).	56
Figura 37: Micrografias do revestimento obtido a -3,0V / 30 s.	57
Figura 38: Micrografias do revestimento obtido a -3,0 V / 2 min.	57
Figura 39: Razão mássica Si/Al para os potenciais aplicados a um tempo de deposição de 3 min (a) e para os tempos de deposição a um potencial de -3,0 V (b).	58
Figura 40: Inspeção visual dos ângulos de contacto para cada amostra ao injectar 20 µL de água na metade inferior da placa (onde ocorreu a deposição), evidenciando-se o carácter hidrofílico da primeira camada TEOS e APTES, e o respectivo espalhamento total do líquido a partir do potencial aplicado de - 2,4 V / 3 min de deposição.	59
Figura 41: Ângulo de contacto em função do tempo para cada potencial aplicado na electrodeposição.	59
Figura 42: Ângulo de contacto médio em função do potencial aplicado na electrodeposição do filme de TEOS + APTES.	60
Figura 43: Ângulo de contacto médio em função da densidade de corrente no final da electrodeposição (I_{180s}).	61
Figura 44: Espectros de impedância das amostras com tempo de electrodeposição de 3 min relativas à 1ª camada de TEOS+APTES após 1 h de imersão em NaCl 0,1 M, com rectas de ajuste ao circuito equivalente.	62
Figura 45: Espectros de impedância das amostras com tempo de electrodeposição de 3 min relativas à 1ª camada de TEOS+APTES após 4 h de imersão em NaCl 0,1 M, com rectas de ajuste ao circuito equivalente.	63

Figura 46: Espectros de impedância das amostras com tempo de electrodeposição de 3 min relativas à 1ª camada de TEOS+APTES após 24 h de imersão em NaCl 0,1 M, com rectas de ajuste ao circuito equivalente.	63
Figura 47: Impedância a 0,27 Hz ($Z_{0,27\text{ Hz}}$) em função do tempo de imersão em NaCl 0,1 M para a primeira camada, a um tempo fixo de deposição de 3 min.....	64
Figura 48: Capacidade da dupla camada eléctrica (C_{DC}) em função do potencial aplicado na electrodeposição para as diversas amostras da primeira camada. Rectas para cada instante de imersão em NaCl 0,1 M, a um tempo fixo de deposição de 3 min.	64
Figura 49: Resistência à transferência de carga (R_p) em função do potencial aplicado na electrodeposição para as diversas amostras da primeira camada. Rectas para cada instante de imersão em NaCl 0,1 M, a um tempo fixo de deposição de 3 min.	65
Figura 50: Espectros de impedância das amostras com um potencial aplicado de electrodeposição de -3,0 V relativas à 1ª camada de TEOS+APTES após 1 h de imersão em NaCl 0,1 M, com rectas de ajuste ao circuito equivalente.	66
Figura 51: Espectros de impedância das amostras com um potencial aplicado de electrodeposição de -3,0 V relativas à 1ª camada de TEOS+APTES após 4 h de imersão em NaCl 0,1 M, com rectas de ajuste ao circuito equivalente.	66
Figura 52: Espectros de impedância das amostras com um potencial aplicado de electrodeposição de -3,0 V relativas à 1ª camada de TEOS+APTES após 24 h de imersão em NaCl 0,1 M, com rectas de ajuste ao circuito equivalente.	67
Figura 53: Impedância a 0,27 Hz ($Z_{0,27\text{ Hz}}$) em função do tempo de imersão em NaCl 0,1 M para as diferentes amostras da primeira camada, a um potencial fixo de deposição de -3,0 V.	67
Figura 54: Capacidade da dupla camada eléctrica (C_{DC}) em função do tempo de electrodeposição para as diversas amostras da primeira camada. Rectas para cada instante de imersão em NaCl 0,1 M, a um potencial fixo de deposição de -3,0 V.....	68
Figura 55: Resistência à transferência de carga (R_p) em função do tempo de electrodeposição para as diversas amostras da primeira camada. Rectas para cada instante de imersão em NaCl 0,1 M, a um potencial fixo de deposição de -3,0 V.	68
Figura 56: Micrografias do revestimento obtido a -2,0 V / 3 min (a,b), incluindo uma zona espessa (c) e respectiva análise por EDS (d). Adicionalmente, fez-se a análise EDS de uma zona de fissura marcada pelos limites rosa (e,f).....	71
Figura 57: Micrografias do revestimento obtido a -2,4 V / 3min (a,b), para uma zona espessa (c) e respectiva análise por EDS de uma destas zonas (d).	71
Figura 58: Micrografias do revestimento obtido a -2,7 V / 3min (a,b), para uma zona espessa (c) e respectiva análise por EDS desta zona (d).	72
Figura 59: Micrografias do revestimento obtido a -3,0 V / 3 min, evidenciando-se uma zona em que se forma um agregado esférico de silanos, que aparenta ter sido removido (a,b) e a ampliação de uma zona correspondente a um destes agregados esféricos (c,d).	73

Figura 60: Micrografias e EDS da amostra -3,0 V / 3 min, com ênfase numa zona espessa da camada (a,b) e numa zona de fissura (c). As respectivas análises por EDS correspondem à zona de fissura (d) e à zona espessa (e).....	74
Figura 61: Micrografias do revestimento obtido a -3,0 V / 2 min notando-se a existência das esferas de silanos (a,b,c).....	74
Figura 62: Micrografias do revestimento obtido a -3,0 V / 1 min, notando-se a presença de agregados “desfeitos”.....	75
Figura 63: Micrografias dos revestimentos obtidos com o tratamento térmico do procedimento experimental (a) e para o tratamento térmico a 150° C sugerido para eliminar a fissuração (b).....	76
Figura 64: Inspeção visual dos ângulos de contacto para cada amostra ao injectar 20 µL de água na metade inferior da placa (local onde ocorreu a deposição), evidenciando-se o carácter hidrofóbico da segunda camada de PhTMS.....	77
Figura 65: Variação do ângulo de contacto médio em função do potencial aplicado na electrodeposição.....	77
Figura 66: Montagem eléctrodo de referência + fio de platina em paralelo.....	78
Figura 67: Ângulos de fase para a amostra bicamada -3,0 V _{SCE} ; 3 min com e sem uso de condensador em paralelo ao eléctrodo de referência.....	79
Figura 68: Espectros de impedância das amostras com tempo de electrodeposição de 3 min relativas à camada dupla após 1 h de imersão em NaCl 0,1 M, com rectas de ajuste ao circuito equivalente. .	80
Figura 69: Espectros de impedância das amostras com tempo de electrodeposição de 3 min relativas à camada dupla após 4 h de imersão em NaCl 0,1 M, com rectas de ajuste ao circuito equivalente. .	80
Figura 70: Espectros de impedância das amostras com tempo de electrodeposição de 3 min relativas à camada dupla após 24 h de imersão em NaCl 0,1 M, com rectas de ajuste ao circuito equivalente.	81
Figura 71: Espectros de impedância das amostras com tempo de electrodeposição de 3 min relativas à camada dupla após 7 dias de imersão em NaCl 0,1 M, com rectas de ajuste ao circuito equivalente.	81
Figura 72: Impedância a 1 Hz ($Z_{1\text{ Hz}}$) em função do tempo de imersão em NaCl 0,1 M para as diferentes amostras com bicamada, a um tempo fixo de deposição de 3 min.	82
Figura 73: Capacidade da dupla camada eléctrica (C_{DC}) em função do potencial aplicado na electrodeposição para as diversas amostras com bicamada. Rectas para cada instante de imersão em NaCl 0,1 M, a um tempo fixo de deposição de 3 min.	82
Figura 74: Capacidade do filme (C_{filme}) em função do potencial aplicado na electrodeposição para as diversas amostras com bicamada. Rectas para cada instante de imersão em NaCl 0,1 M, a um tempo fixo de deposição de 3 min.....	83
Figura 75: Resistência à transferência de carga (R_p) em função do potencial aplicado na electrodeposição para as diversas amostras com bicamada. Rectas para cada instante de imersão em NaCl 0,1 M, a um tempo fixo de deposição de 3 min.	83

Figura 76: Resistência dos poros (R_{por}) em função do potencial aplicado na electrodeposição para as diversas amostras com bicamada. Rectas para cada instante de imersão em NaCl 0,1 M, a um tempo fixo de deposição de 3 min.....	84
Figura 77: Diagramas de Nyquist (a) e Bode (b) das amostras com um potencial aplicado de electrodeposição de -3,0 V relativas à camada dupla após 1 h de imersão em NaCl 0,1 M, com rectas de ajuste ao circuito equivalente.	84
Figura 78: Diagramas de Nyquist (a) e Bode (b) das amostras com um potencial aplicado de electrodeposição de -3,0 V relativas à camada dupla após 4 h de imersão em NaCl 0,1 M, com rectas de ajuste ao circuito equivalente.	85
Figura 79: Diagramas de Nyquist (a) e Bode (b) das amostras com um potencial aplicado de electrodeposição de -3,0 V relativas à camada dupla após 24 h de imersão em NaCl 0,1 M, com rectas de ajuste ao circuito equivalente.	85
Figura 80: Diagramas de Nyquist (a) e Bode (b) das amostras com um potencial aplicado de electrodeposição de -3,0 V relativas à camada dupla após 7 dias de imersão em NaCl 0,1 M, com rectas de ajuste ao circuito equivalente.	86
Figura 81: Impedância a 1 Hz ($Z_{1\text{ Hz}}$) em função do tempo de imersão em NaCl 0,1 M para as diferentes amostras com bicamada, a um potencial fixo de deposição de -3,0 V.	86
Figura 82: Capacidade da dupla camada eléctrica (C_{DC}) em função do tempo de electrodeposição para as diversas amostras com bicamada. Rectas para cada instante de imersão em NaCl 0,1 M, a um potencial fixo de deposição de -3,0 V_{SCE}	87
Figura 83: Capacidade do filme (C_{filme}) em função do tempo de electrodeposição para as diversas amostras com bicamada. Rectas para cada instante de imersão em NaCl 0,1 M, a um potencial fixo de deposição de -3,0 V_{SCE}	87
Figura 84: Resistência à transferência de carga (R_p) em função do tempo de electrodeposição para as diversas amostras com bicamada. Rectas para cada instante de imersão em NaCl 0,1 M, a um potencial fixo de deposição de -3,0 V_{SCE}	88
Figura 85: Resistência no interior dos poros (R_{por}) em função do tempo de electrodeposição para as diversas amostras com bicamada. Rectas para cada instante de imersão em NaCl 0,1 M, a um potencial fixo de deposição de -3,0 V_{SCE}	88
Figura 86: Estruturas dos silanos utilizados: TEOS (a), APTES (b) e PhTMS (c).	89

Lista de abreviaturas

APTES – 3-Aminopropil trietoxisilano

C_{DC} – capacidade da dupla camada eléctrica

C_{filme} – capacidade do filme

DCCA – aditivos para controlo químico de secagem

DE – deposição electroforética

EDS – energy dispersive x-ray spectroscopy

EtOH - etanol

PACVD - deposição em fase de vapor assistida por plasma

PhTMS – fenil-trimetoxisilano

R_P – resistência à transferência de carga

R_{pol} – resistência de polarização

R_{por} – resistência no interior dos poros

SCE – eléctrodo de calomelanos saturados

SEM – microscopia electrónica de varrimento

TEOS – tetraetil ortossilicato

TMOS - tetrametoxisilano

1.Enquadramento

O alumínio é um material caracterizado por uma baixa densidade, propriedades mecânicas tais como a alta ductibilidade, baixa dureza e baixa resistência à deformação e ainda dotado de elevadas condutividades térmica e eléctrica. Todas estas características aliadas a um baixo custo tornam-no numa escolha comum para utilização nas indústrias da aeronáutica, construção-civil ou utensílios de cozinha, ferramentas, entre outros. Estas aplicações devem-se à tendência natural do alumínio em formar uma camada de óxidos que se forma espontaneamente na gama de pH de 5 a 7 [1] e pode ser gerada anodizando o substrato, contudo esta deteora em meios agressivos e este é o motivo que faz da corrosão um problema comprometedor nestes materiais [2,3,4,5]. A forma de corrosão exibida pelo alumínio ao sofrer a eliminação da camada de óxidos passiva é localizada e resulta na formação de cavidades no metal, de difícil detecção visual, sendo conhecida como corrosão por picadas [6,7,8].

As ligas de alumínio são identificadas por um número de série em que o primeiro identifica o principal elemento ligante. As ligas 1XXX são compostas por um mínimo de 99% alumínio puro e, por exemplo, as utilizadas em aeronáutica correspondem maioritariamente à série 2XXX, em que o cobre é o principal elemento ligante, o que confere um aumento na resistência à fractura, sacrificando a resistência à corrosão [2].

Uma tecnologia para produção de revestimentos muito utilizada na actualidade corresponde ao processo sol-gel por ser barato, eficaz e muito versátil em aplicações que passam por sensores, revestimentos dotados de auto-limpeza, antibacterianos, células fotovoltaicas e, por fim, a desejada protecção anti-corrosiva em ligas metálicas [3,4]. A camada actua como uma barreira física e química entre o substrato e o ambiente e é obtida por reacções de hidrólise e condensação de alcóxidos metálicos. Os materiais sólidos são obtidos a partir de uma solução de moléculas de dimensões reduzidas, os precursores [9,10].

Um dos métodos de revestimento mais utilizados em ligas metálicas baseia-se no uso de cromatos (Cr(VI)), mas este tem sido abandonado pelas características carcinogénicas e de elevado risco ambiental associadas [11,12]. A utilização de um método ecológico é imperativa e, neste sentido, os revestimentos sol-gel à base de sílica, nomeadamente, os organosilanos e ortosilicatos são os mais promissores. Os silanos são um grupo de compostos que promovem a adesão e protegem o substrato metálico pela formação de ligações covalentes através da interface que são, simultaneamente, fortes e duráveis [13].

As técnicas mais utilizadas para criar revestimentos sol-gel são: a imersão, a deposição em fase de vapor assistida por plasma (PACVD), a pulverização e a deposição electroforética. Embora o método da imersão do substrato numa solução de ortosilicatos seja o mais utilizado pela sua simplicidade e baixo custo, a deposição electroforética permite a obtenção de filmes mais densos e uniformes, conduzindo a uma maior protecção do substrato [11].

O trabalho inicial consistiu no desenvolvimento de um revestimento sol-gel hidrofóbico baseado em silanos para uma liga de aço *inox* 316, visto que o grupo de electroquímica do Instituto Superior Técnico, com o qual este estudo foi realizado, já possuía experiência com esta metodologia [14,15,16] tal como a sua reprodução em laboratório. Finalmente, aplicou-se a mesma técnica com os devidos ajustes das condições experimentais para uma liga de alumínio.

2.0 processo sol-gel

Designa-se genericamente por sol-gel um conjunto de métodos para produção de materiais sólidos (cerâmicos, vidros, aerogéis, membranas ou até pós) a partir de uma suspensão coloidal de moléculas com dimensões reduzidas denominadas por precursores (monoméricos, oligoméricos, poliméricos ou coloidais). Precursores típicos são alcóxidos metálicos de forma geral $M(OR)_n$, em que M corresponde a um metal e R a um grupo hidrolizável como alquilo, amino, vinil etc. Outro tipo de moléculas, neste caso não metálicas, muito utilizadas e estudadas são os organossilanos ($Si(OR)_4$) [9,10].

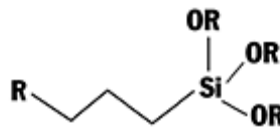


Figura 1: Estrutura de um organossilano.

Este processo engloba um vasto número de reacções e, conseqüentemente, de etapas pelo que um estudo aprofundado do conjunto de passos envolvidos é obrigatório e realizado nos subcapítulos seguintes.

2.1. Processo sol-gel - Etapas

As etapas iniciais do processo sol-gel baseiam-se em reacções de hidrólise e condensação para a formação do sol (líquido contendo precursores dispersos) e, posteriormente, do gel. Este segue para estágios de envelhecimento e secagem (com ou sem tratamento térmico) como se encontra esquematizado abaixo.



Figura 2: Esquema das diversas fases do processo sol-gel.

Os mecanismos reaccionais encontram-se dependentes das condições a que cada reacção se processa, tais como a natureza e quantidade do precursor, solvente, água e variáveis como a temperatura e o pH da mistura reaccional. Como é possível entender pelo esquema anterior, o produto final obtido depende dos estágios finais de secagem e envelhecimento – ver subcapítulos 2.1.4 e 2.1.5.

2.1.1.Hidrólise

Os mecanismos desta reacção dependem do catalisador escolhido, ou seja, do pH da solução e são distintos, tendo apenas em comum o produto final (silanol) e a formação de um intermediário penta-coordenado. Em meio ácido o radical hidrolizável é protonado e de seguida ocorre um ataque de uma molécula de água relativamente ao silício - Figura 3 (a). Por outro lado, em meio básico dá-se directamente um ataque do ião alcalino ao silício formando o intermediário - Figura 3 (b) [9,10].

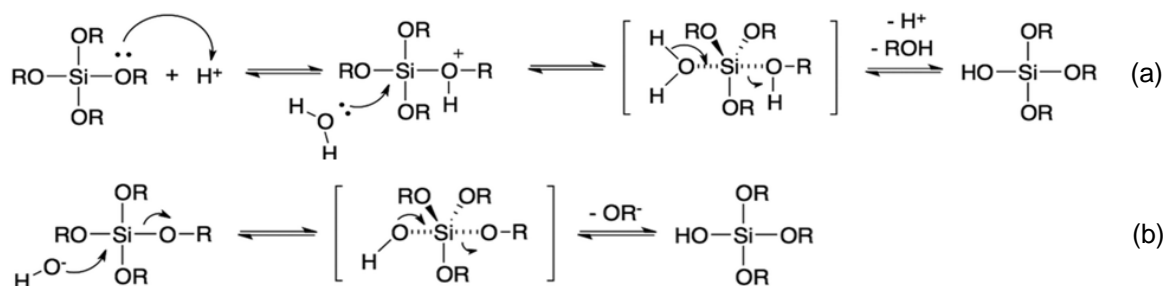


Figura 3: Hidrólise de organosilanos em meio ácido (a) e básico (b) [10].

2.1.2.Condensação

Tal como nas reacções de hidrólise, os mecanismos divergem dependendo do pH do meio. Ocorre um ataque de um silanol a outro, variando apenas o facto deste silanol se encontrar neutro ou carregado negativamente. Finalmente o produto consiste num silanol com dois átomos de silício interligados por oxigénio (denominada por ligação siloxano, -Si-O-Si-) que podem novamente ser atacados, numa reacção análoga a uma polimerização [9,10].

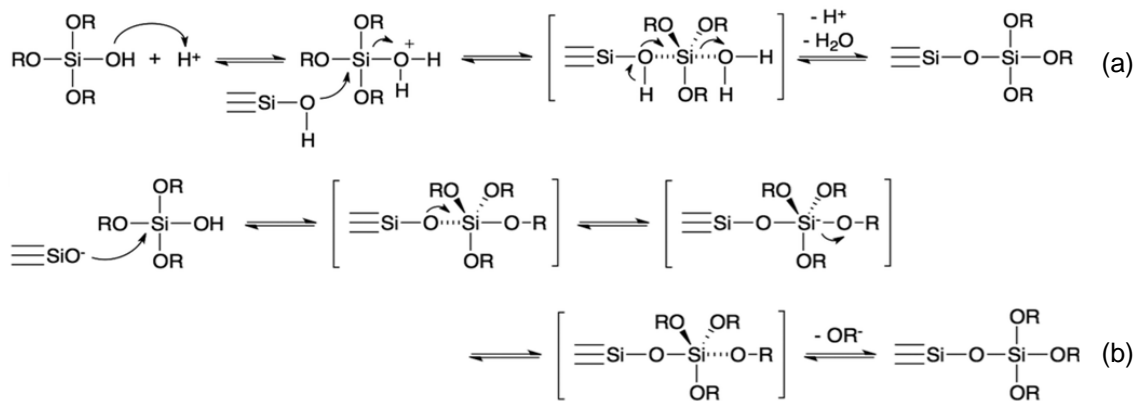


Figura 4: Condensação de silanóis em meio ácido (a) e básico (b) [10].

2.1.3. Gelificação

Este processo ocorre quando a extensão das ligações entre as partículas do sol é tal que se forma um gigantesco e abrangente agregado que preenche o volume que se encontra disponível. O gel inicial possui uma elevada viscosidade, pelo que não escorre ao inclinar a superfície, mas é também dotado de uma baixa elasticidade. Nesta fase preliminar, vários agregados estão presentes no sol, mas à medida que o tempo passa, as ligações cruzadas (*cross-linking*) intensificam de tal modo que resultam, por fim, na formação de um único pela junção dos dois agregados remanescentes e culminando com o aumento da elasticidade da amostra [9,10].

2.1.4. Secagem

A secagem começa pela evaporação de um volume de líquido que dá lugar a uma quantidade igual de redução na dimensão da estrutura tridimensional. Quando esta se torna demasiado rígida para encolher, líquido recua para o interior e dá-se a entrada de ar nos poros junto à superfície. Após um determinado período de tempo, o líquido restante encontra-se isolado em bolsas e a secagem só ocorre por evaporação no interior da estrutura e pela difusão de vapor para o exterior.

Caso a pressão no líquido seja uniforme, a rede é hidrosticamente comprimida e não existe risco de fractura. No entanto, devido à baixa permeabilidade da rede de gel, a tensão é superior no líquido junto à superfície sujeita à secagem e esta causa esforço excessivo que pode originar fracturas [10]. Formas de evitar este problema baseiam-se no uso de uma secagem supercrítica, liofilização, aditivos de controlo de secagem (DCCAs – *Drying Control Chemical Additives*), prolongar o envelhecimento ou até mesmo promover uma síntese de géis com poros de grande dimensão [9].

Os produtos finais são definidos nesta etapa. Cerâmicos e vidros são obtidos por aquecimento ou reacções de precipitação. Por outro lado, aerogéis formam-se ao substituir o líquido no interior dos poros com ar, mantendo intacta a rede sólida recorrendo a um método de secagem supercrítica [10].

2.1.5. Envelhecimento

O envelhecimento do gel é geralmente caracterizado pela ocorrência de três tipos de fenómenos: contracção, maturação e ainda transformações de fase.

A contracção baseia-se no aumento do número de espécies de silício ligadas via quatro ligações ao oxigénio a três ou quatro átomos de silício devido às ligações cruzadas, por reacções de condensação, que ocorrem com grupos hidroxilo presentes na superfície dos poros. Este fenómeno prolonga-se, resultando num endurecimento e a amostra encolhe porque são formadas ligações entre os grupos hidroxilo e alcóxido, onde previamente apenas existiam fracas interações.

Passando à maturação, o gradiente de pressão entre a interface curva das partículas esféricas agregadas resulta numa diferença de solubilidade do material e há acumulação nos espaços vazios. O que resulta são mudanças no tamanho e forma dos poros, tornando o sólido mais resistente.

Como efeito final do envelhecimento podem ocorrer transformações de fase. A possibilidade de que o gel poroso apresenta zonas isoladas em que existe precursor, não afectado por quaisquer reacções, pode resultar em reactividade inesperada ao contactar com água e respectivo aparecimento de inclusões, ou seja, precipitação de partículas [9].

2.1.6. Densificação ou tratamento térmico

O tratamento térmico é necessário para produzir vidros densos e cerâmicos a partir de um gel, apesar dos processados à temperatura ambiente também serem usados em diversas aplicações.

Os efeitos que este tipo de tratamento exerce dependem do material que resulta da secagem, ou seja, do tamanho dos poros e da microestrutura na sua globalidade. Regra geral, a medida da diminuição do volume e da massa em função da temperatura dá origem a um diagrama que se subdivide em 3 zonas distintas (Figura 5). A temperatura baixa, usualmente inferior a 200°C, predomina a perda de massa e a dimensão da estrutura é praticamente constante. Passando a intermédias (200-600°C) verificam-se ambos os fenómenos e isto deve-se ao facto de existir perda de orgânicos (resulta em perda de massa), condensação adicional (perda de massa e redução) e

relaxação estrutural (redução da estrutura sem perdas de massa). Finalmente, a temperaturas extremas, dá-se principalmente uma retracção muito acentuada da estrutura [9].

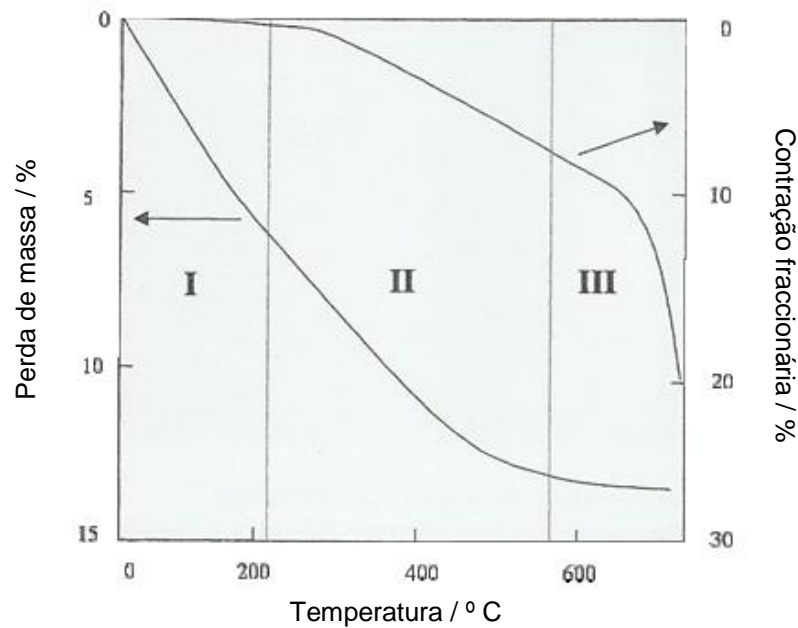


Figura 5: Estágios da densificação definidos pelas percentagens de diminuição de massa/dimensão da estrutura do filme [9].

2.2. Controlo do processo sol-gel

2.2.1. Influência do pH/catalisador

Tendo em conta que a hidrólise e a condensação podem ocorrer tanto em meio básico como ácido, resta avaliar qual destes cenários é o mais favorável.

A velocidade das reacções de hidrólise e condensação para um silano típico é apresentada em função do pH - Figura 6 - e possui mínimos reaccionais para pH de 7 e 4,3 respectivamente. Para desvios em uma unidade quer para a esquerda ou para a direita destes mínimos, as reacções aceleram consideravelmente [17].

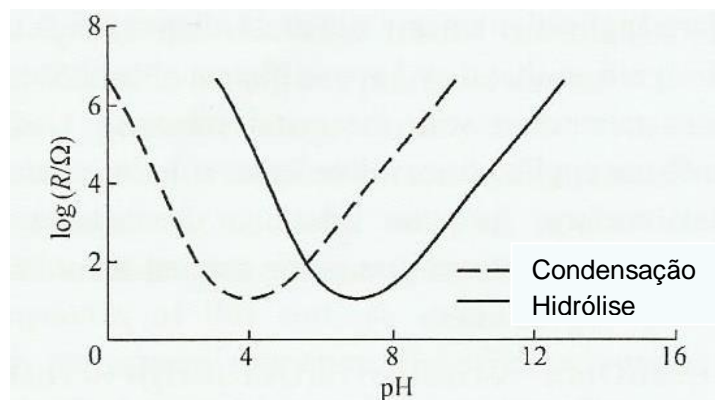


Figura 6: Velocidade das reacções de hidrólise e condensação de um silano típico em função do pH [17].

Neste contexto, o meio ácido, especificamente para pH 2 a 4, apresenta-se como mais vantajoso porque evita que a condensação seja demasiado rápida no processo e impeça uma hidrólise total dos precursores. Este facto é especialmente importante para a técnica de deposição electroforética visto que é o potencial aplicado (catódico) que resulta num aumento de pH da solução ácida e catalisa a condensação.

Outro factor determinante é o catalisador escolhido para a hidrólise. Catalisadores ácidos como o ácido clorídrico, nítrico, sulfúrico, acético são alguns exemplos que apresentam viabilidade. [10]. Os catalisadores básicos também podem ser utilizados mas resultam numa taxa elevada de condensação e gelificação rápida, ao passo que os ácidos favorecem uma taxa de hidrólise elevada, mas uma gelificação lenta, ou seja, pelas mesmas razões discutidas no parágrafo anterior será necessário um dos catalisadores ácidos nomeados [17,18].

2.2.2. Escolha do precursor

Os precursores afectam a velocidade das reacções numa perspectiva de efeitos electrónicos. Para os casos em que o catalisador é um ácido, o estado de transição carregado positivamente fica menos estável caso grupos alcóxido sejam substituídos por grupos hidróxido, verificando-se o inverso para meio básico. A dimensão dos grupos alcóxido também influencia a velocidade das reacções na medida em que actuam como um obstáculo. Como exemplo, o tetrametoxisilano (TMOS) exerce menor impedimento à reacção de hidrólise do que o tetraetoxisilano (TEOS) [9].

2.2.3. Solvente e Razão H₂O:Si

A água e os silanos são imiscíveis (Figura 7). Este problema é ultrapassado adicionando um solvente como um álcool. Estes são polares e como tal dissolvem moléculas polares tais como os silanos utilizados, pela conhecida regra do “igual dissolve igual” [9,10].

O valor da razão molar $\text{H}_2\text{O}:\text{silano}$ afecta consideravelmente a reacção de hidrólise pelo que valores demasiado baixos (<2) levam à formação de um sol polimérico pouco ramificado. Por outro lado, valores elevados conduzem a um sol altamente condensado e denso, o que dificulta a condensação. Deste modo, recomendam-se razões acima de 4 e inferiores a 10 para uma total hidrólise em meio ácido [10].

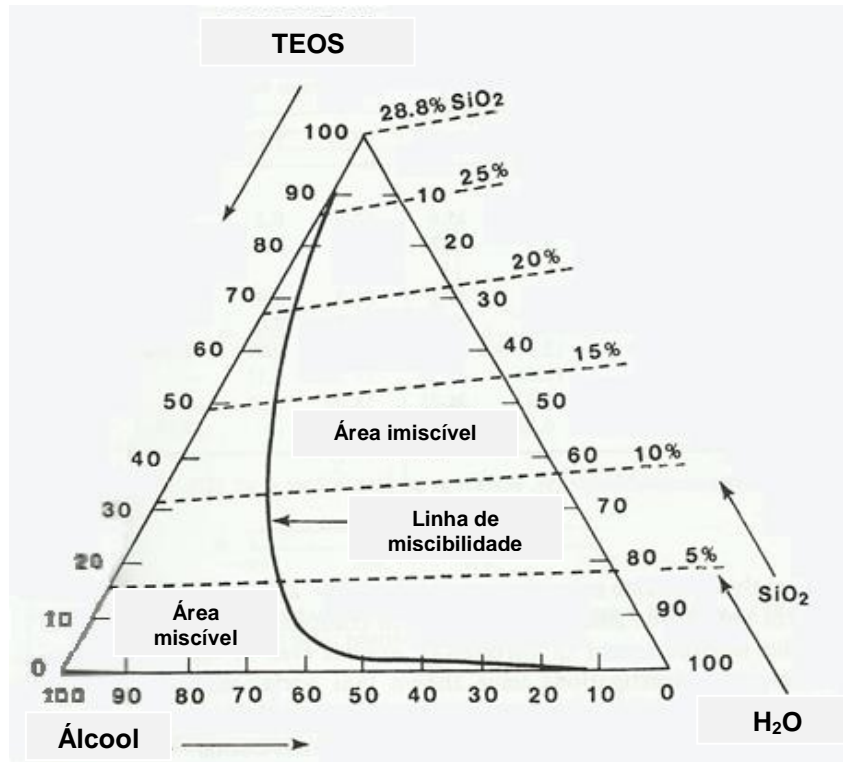


Figura 7: Diagrama ternário a 25° C para TEOS, Synasol (95% EtOH, 5% H_2O) e água [10].

2.3. Métodos de preparação de revestimentos sol-gel

2.3.1. Deposição Electroforética

Neste método para preparar um revestimento sol-gel, partículas carregadas numa suspensão são depositadas na superfície do eléctrodo com carga oposta, sob a influência de um campo eléctrico aplicado. O eléctrodo onde se dá a deposição é denominado substrato e pode ter diversas formas (plano, cilíndrico, esférico, ou qualquer outra), sendo apenas necessário adaptar a disposição espacial da montagem.

Dado que existem partículas com carga positiva e negativa e dois eléctrodos, podem dar-se dois tipos de deposição electroforética: anódica e catódica. Para o primeiro caso, partículas negativas são depositadas no eléctrodo positivo (ânodo) e para o outro verifica-se o oposto (Figura 8).

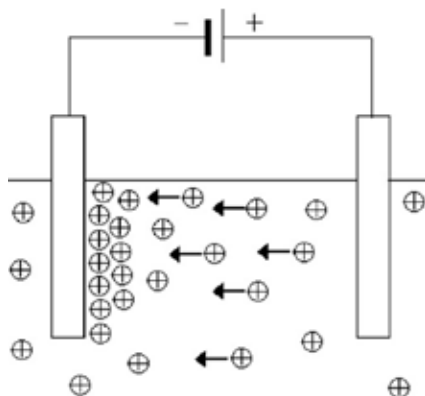


Figura 8: Esquema de uma deposição electroforética catódica – partículas com carga positiva depositam na superfície do eléctrodo negativo (cátodo).

Como foi referido anteriormente, a versatilidade é uma das vantagens deste método tal como o fácil controlo da espessura e morfologia do filme depositado pelo ajuste dos tempos de deposição e o potencial a aplicar. No entanto, uma possível desvantagem corresponde ao facto de não ser recomendável usar água como solvente porque a aplicação de um potencial neste meio causa a formação de gases nos eléctrodos (oxigénio e hidrogénio), resultantes da electrólise da água, o que pode limitar a qualidade dos depósitos. Esta desvantagem é facilmente ultrapassada com o uso de qualquer outro solvente [19].

Existem dois grupos de parâmetros que determinam as características do processo de deposição: os relacionados com a suspensão e os relacionados com os parâmetros físicos.

Começando pela suspensão, os parâmetros mais importantes são o tamanho das nanopartículas e o seu potencial zeta, a constante dielétrica do líquido, a condutividade da suspensão, tal como a sua viscosidade. Neste sentido, é importante que as partículas se encontrem totalmente dispersas e estáveis para uma deposição homogénea, ou seja, evitar partículas demasiado grandes (1-20 μm recomendado) porque neste caso tendem a sedimentar devido às forças gravíticas. O potencial zeta é definido pela diferença de potencial entre a superfície das partículas e a camada formada pelos iões, pelo que é necessário atingir uma elevada e uniforme carga superficial das partículas suspensas para evitar a sua aglomeração. Quanto à condutividade, esta deve ser intermédia dado que, caso seja muito elevada, o movimento das partículas é muito reduzido e se for uma suspensão muito resistiva as partículas ficam electronicamente carregadas e perde-se estabilidade. Finalizando, a viscosidade da suspensão deve ser baixa e a constante dielétrica do líquido elevada para fornecer poder dissociativo suficiente.

Os parâmetros físicos passam pelo tempo de deposição, o potencial aplicado e a condutividade do substrato. A taxa de deposição para um campo aplicado fixo diminui com tempos de deposição prolongados até atingir um mínimo e, portanto, não é necessário prolongar a deposição a partir do momento em que a sua taxa é praticamente constante. O potencial aplicado deve ser elevado para aumentar a taxa de deposição, mas não excessivamente pois pode provocar

turbulência. Esta afecta negativamente o depósito pois as partículas podem não ter tempo para encontrar as posições espaciais óptimas que formam uma estrutura compacta. A condutividade do substrato também é determinante visto que nem todos os materiais apresentam características que lhes permitem ser atravessados eficazmente pela corrente eléctrica que está na base do processo.

2.3.2. Imersão

O *dip-coating* ou imersão consiste na deposição de um filme ao imergir um substrato numa solução polimérica contendo os precursores durante um determinado período de tempo.

As condições experimentais como a velocidade de remoção do substrato, a natureza do solvente ou a concentração de vapores do solvente acima do reservatório podem ser alteradas, modificando as propriedades finais do filme obtido. Deste modo, esta técnica é a que maior grau de controlo oferece durante o fenómeno de evaporação do processo sol-gel, que contribui para a qualidade da camada em termos de espessura, homogeneidade e ordenamento estrutural [20,21,22].

A espessura do filme aumenta com a velocidade de remoção, excepto para regimes em que a velocidade é muito baixa porque, nestes casos, a evaporação e os efeitos capilares convectivos determinam a taxa de deposição. De acordo com a literatura [22], podem-se distinguir três regimes de deposição e a espessura (h_0) pode ser descrita relativamente a uma constante típica da solução (k), velocidade de remoção (u), taxa de evaporação (E), largura do substrato (L) e um parâmetro relativo às características físico-químicas da solução (D) através da equação 1.

$$h_0 = k_i \left(\frac{E}{Lu} + Du^{\frac{2}{3}} \right) \quad \text{Eq (1)}$$

A concentração da solução polimérica também é determinante visto que espessuras elevadas correspondem a concentrações altas e vice-versa. O esquema seguinte - Figura 9 - oferece uma fácil interpretação da influência dos parâmetros do processo [22]. É possível visualizar um gráfico típico da espessura do filme em função da velocidade de remoção (A) em que para diferentes gamas de velocidade se processam diferentes regimes de deposição (D,E,F). Para velocidades de remoção muito baixas são formados filmes muito espessos (D), para velocidades intermédias existe um mínimo de espessura (E) e, por fim, velocidades muito elevadas dão origem a uma espessura intermédia (F). A Figura 9 (B) lista as forças motrizes que regem o processo da imersão.

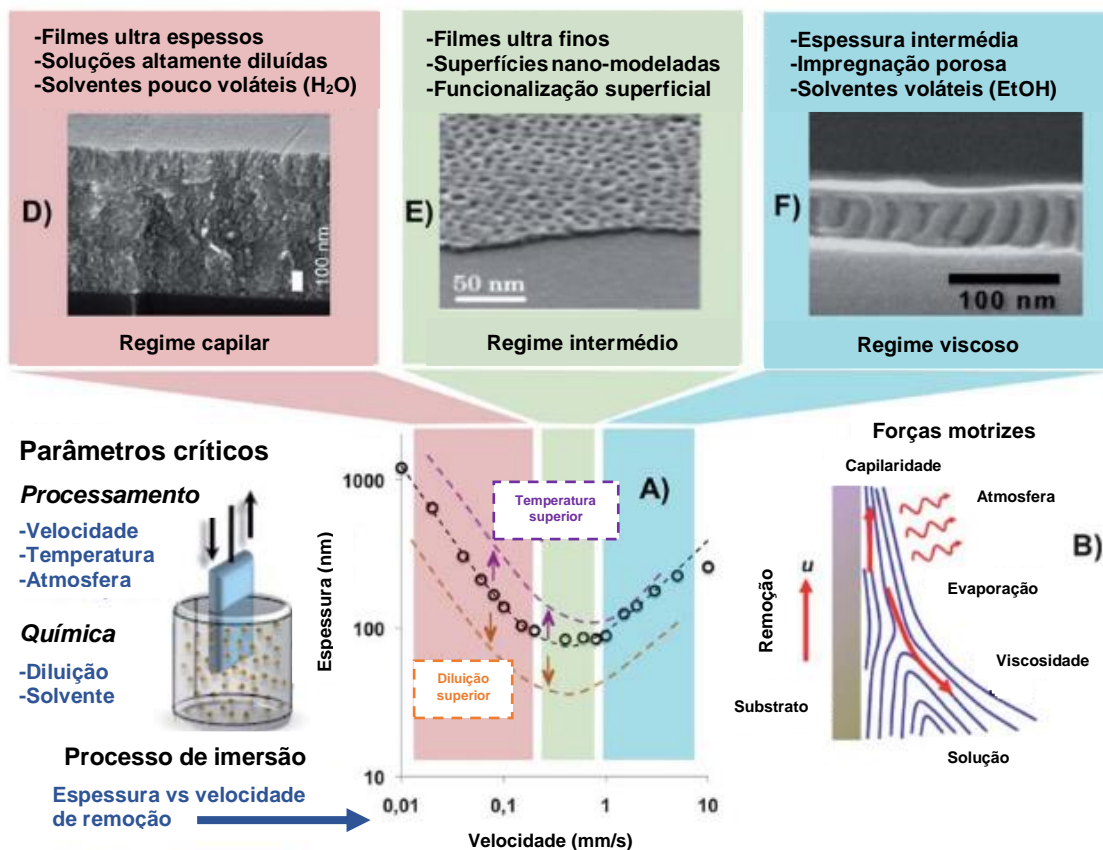


Figura 9: Esquema dos parâmetros críticos a controlar na imersão em que: A) Gráfico típico da espessura do filme versus velocidade de remoção; B) Forças que promovem o processo; D, E e F) Regimes capilar, intermédio e viscoso de deposição [22].

2.3.3. Outros métodos de deposição

Para além da imersão e electrodeposição, os mais relevantes e utilizados são a deposição em fase de vapor assistida por plasma (PACVD, *Plasma Assisted Chemical Vapour Deposition*) e a pulverização. Na deposição em fase de vapor os reagentes são introduzidos em fase gasosa e sofrem reacções químicas à superfície do substrato, dando origem à formação de vários filmes sólidos com uma baixa espessura. A mistura gasosa é activada utilizando plasma, o que permite processamento a baixas pressões; isto é uma vantagem dado que a temperatura do substrato não atinge valores muito elevados em relação a outras fontes térmicas. As propriedades mecânicas, ópticas e eléctricas dos filmes dependem fortemente da razão entre o precursor e o gás utilizado como solvente na mistura gasosa [23, 24].

A pulverização térmica (*spraying*) baseia-se no impacto entre as partículas a depositar, a elevada velocidade e aquecidas sob a forma de um pó que se encontra dissolvido num fluido, com o substrato e pode ser efectuado a diferentes condições de temperatura. As partículas sofrem fusão na corrente gasosa e aderem ao substrato ao entrarem em contacto com a sua superfície por fenómenos

de deformação local na interface partícula-substrato. Uma tecnologia emergente nesta área corresponde à pulverização a frio, onde as partículas se encontram ainda no estado sólido ao serem arremessadas contra o substrato, o que resulta numa estrutura de revestimento uniforme e que se traduz em boas características químicas e físicas por parte do mesmo [25].

2.4. Caracterização dos filmes

2.4.1. Voltametria cíclica

A voltametria cíclica consiste em variar o potencial de um eléctrodo de trabalho imerso em solução e medir a corrente resultante, sendo o potencial deste eléctrodo controlado em relação a um eléctrodo de referência. O voltamograma obtido representa a intensidade de corrente em função do potencial aplicado, percorrido a uma dada velocidade de varrimento [26].

Um voltamograma típico é apresentado na Figura 10. Neste caso o potencial é varrido negativamente, ou seja, catódicamente da esquerda para a direita. Neste ciclo, o potencial inicial e final aplicado foi de 0,8 V, com um limite negativo de -0,15 V.

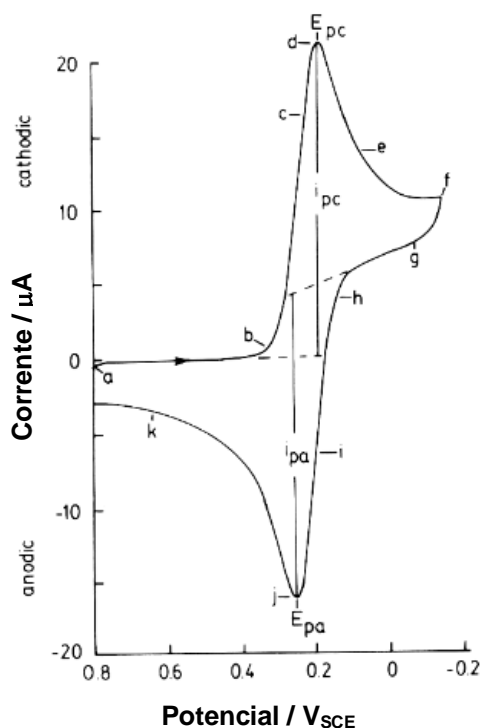


Figura 10: Voltamograma cíclico de 6 mM $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$ em solução 1M KNO_3 . O varrimento é iniciado a 0,8 V em relação a um eléctrodo de referência de calomelanos saturado (SCE) na direcção negativa a 50 mV/s, para um eléctrodo de trabalho de platina com área de 2,54 mm^2 [26].

No ponto **b** é possível verificar a existência de uma reacção (neste caso a redução do ferro III a ferro II) e a corrente catódica aumenta rapidamente até atingir o ponto **d**, cessando até ao ponto **f**. Quando o potencial retorna ao valor inicial, é possível verificar que a reacção é reversível visto que se obtém um pico semelhante a partir do ponto **h** a **j**.

A voltametria cíclica é uma ferramenta com utilidade na escolha dos potenciais ideais para a ocorrência de uma determinada reacção redox, ou na detecção de reacções secundárias. É um método versátil e veloz, cujo resultado depende da velocidade de varrimento aplicada, mas está limitado a análises do tipo qualitativo ou testes de diagnóstico visto que em sistemas termodinâmicos complexos a sobreposição de reacções pode afectar a facilidade na interpretação dos resultados.

2.4.2. Microscopia electrónica de varrimento

A ampliação máxima obtida através de um microscópio óptico convencional ronda as 1000 x. Para resoluções mais elevadas (até 10^6 x), a microscopia electrónica de varrimento é utilizada acelerando os electrões até energias de feixe elevadas, entre 2 a 1000 keV. Este aparelho permite adquirir informação relativa à topografia da superfície, estrutura cristalina, composição química ou comportamento eléctrico até uma espessura da amostra de 1 μm . Adicionalmente, é dotado de uma profundidade do campo de visão superior, mantendo a maioria da superfície simultaneamente focada independentemente da sua rugosidade [27].

Os principais componentes de um microscópio deste tipo são: uma fonte para o feixe de electrões e duas ou três lentes para tornar o feixe numa sonda fina que cobre uma área seleccionada da amostra. Os electrões penetram a amostra num volume em forma de gota cujas dimensões são determinadas pela energia do feixe, as massas atómicas dos elementos da amostra e o ângulo ao qual incide.

As imagens que resultam deste aparelho são formadas por sinais obtidos a partir de electrões secundários (SE), isto é, os que escapam da amostra com energias abaixo dos 50 eV e são responsáveis por elevadas resoluções espaciais. Também podem ser formadas a partir de electrões retrodifundidos (BSE – Backscattered Electron) que incidem próximo do núcleo do átomo e dispersam-se através de grandes ângulos, dando origem a uma maior resolução angular.

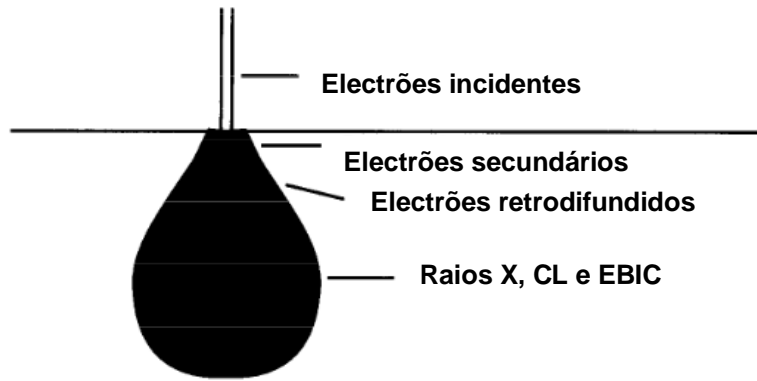


Figura 11: Representação dos electrões incidentes a partir do microscópio na superfície pretendida [27].

É possível obter análises composicionais a partir da espectroscopia de raios-X ou EDS (*Energy Dispersive X-ray Spectroscopy*), utilizando os raios-X característicos gerados pelos átomos quando a partícula incidente com elevada energia movimenta electrões externos para uma orbital vazia. A medição das energias destes raios-X oferece informação qualitativa sobre a espécie e faz com que este método de caracterização seja extremamente útil, pois transcende a limitada inspecção visual.

2.4.3. Ângulo de contacto

Quando uma gota de líquido entra em contacto com uma superfície sólida forma uma curvatura devido à tensão superficial. Esta tensão corresponde à razão entre a força exercida na superfície do líquido (F) e o comprimento definido pelos limites da mesma (L). A equação 2 exprime esta grandeza em função de F e L , sendo afectada por um factor de $\frac{1}{2}$ que se deve ao facto do filme possuir dois lados [28].

$$\gamma = \frac{1}{2} \frac{F}{L} \quad \text{Eq (2)}$$

O ângulo de contacto corresponde ao ângulo formado entre a interface sólido-líquido e a tangente da curva no ponto de contacto entre sólido, líquido e gás (Figura 12). Este ângulo pode ser calculado recorrendo à equação de Young:

$$\gamma_{LV} \cos\theta = \gamma_{SV} - \gamma_{SL} \quad \text{Eq (3)}$$

em que γ representa a tensão superficial nas respectivas interfaces gás-líquido, sólido-gás e sólido-líquido.

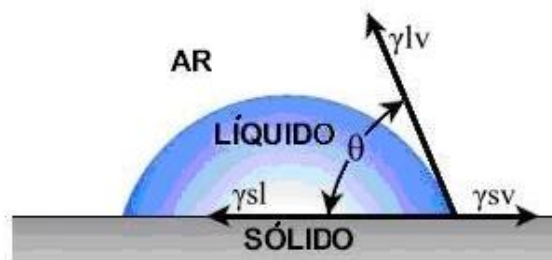


Figura 12: Representação esquemática do ângulo de contacto, θ .

O seu valor revela a molhabilidade da superfície, ou seja, quanto maior o valor do ângulo menor será a molhabilidade. Regra geral, para valores superiores a 90° , a superfície é considerada hidrofóbica e hidrofílica para valores abaixo deste limiar. Dentro destas definições, existe ainda o conceito de super-hidrofobicidade ($\theta > 150^\circ$) e de super-hidrofiliicidade ($\theta < 10^\circ$).

2.4.4. Espectroscopia de impedância electroquímica

No campo da corrosão em meio aquoso esta técnica é extremamente valiosa para investigar a degradação de sistemas metálicos com revestimentos poliméricos. O seu valor prende-se com a possibilidade de medição da resistência eléctrica oferecida pelo revestimento em relação a um eléctrodo de referência. Uma maior resistência implica uma maior dificuldade de acesso ao substrato por parte deste eléctrodo, ou seja, uma maior protecção do mesmo.

O princípio base das medições passa por obter uma impedância, Z (Ω), que resulta da aplicação de um potencial alternado de pequena amplitude, ou seja, uma perturbação sinusoidal para uma determinada gama de frequências. A expressão que define Z é indicada na equação 4, sendo f a frequência, t o tempo, $V(t)$ o potencial alternado sinusoidal e $I(t)$ a corrente correspondente [17,29].

$$Z(f) = \frac{V(t)}{I(t)} \quad \text{Eq (4)}$$

Do mesmo modo, $V(t)$ e $I(t)$ são definidos por:

$$V(t) = V_0 \text{sen}(2\pi ft) \quad \text{Eq (5)}$$

$$I(t) = I_0 \text{sen}(2\pi ft + \theta) \quad \text{Eq (6)}$$

em que θ corresponde ao ângulo de fase entre ambos.

Como foi referido anteriormente, a resposta da célula é pseudo-linear, ou seja, a intensidade da corrente apresenta um desvio sinusoidal em relação ao potencial aplicado, para a mesma frequência como pode ser observado na Figura 13.

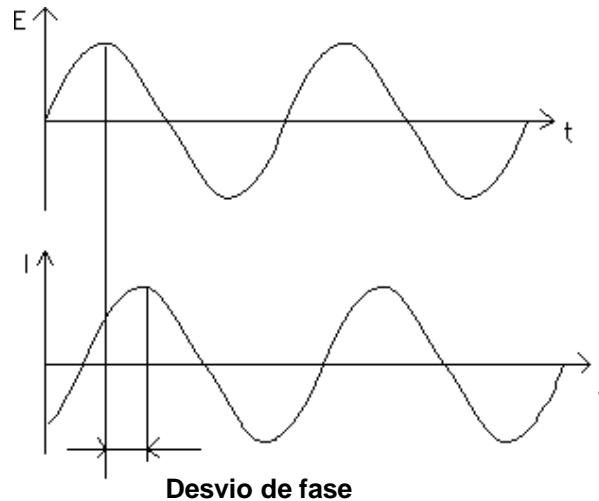


Figura 13: Efeito de perturbação sinusoidal na corrente para um determinado potencial aplicado [29].

Esta técnica permite uma análise das propriedades electroquímicas relacionando o sistema em estudo composto por três eléctrodos (trabalho, referência e contra-eléctrodo) e um electrólito. O electrólito corresponde a uma solução condutora, regra geral cloreto de sódio para revestimentos orgânicos [17].

O sistema pode ser descrito mediante um circuito eléctrico equivalente, que é o modelo eléctrico da célula electroquímica. Os constituintes deste circuito eléctrico correspondem geralmente a uma resistência do electrólito (R_s), capacidade da camada dupla (C_{CD}), resistência de polarização (R_{pol}), resistência à transferência de carga (R_P) e capacidade do revestimento (C_{filme}) [29]. A resistência do electrólito, ou da solução, prende-se com a concentração iónica, o tipo de iões, a temperatura e a geometria da área onde atravessa corrente e define-se por:

$$R_s = \rho \frac{l}{A} = \frac{1}{k} \frac{l}{A} \quad \text{Eq (7)}$$

em que l corresponde ao comprimento em que a corrente atravessa a área (A) e a densidade (ρ) pode ser exprimida pelo inverso da condutividade da solução (k).

Na interface entre o eléctrodo e a solução existe uma camada formada pela adsorção de iões do electrólito por parte da superfície, conduzindo a uma separação na ordem dos angstroms (10^{-10} m) que deve ser considerada sob a forma de uma capacidade (C_{CD}) de 20 a 60 μF para cada cm^2 de área de eléctrodo.

Sempre que o potencial de um eléctrodo sofre um desvio em relação ao potencial de circuito aberto existe polarização, que resulta em reacções electroquímicas na superfície do eléctrodo e no conseqüente fluxo de corrente. Esta resistência de polarização (R_{pol}) pode ser definida em função da intensidade da corrente de corrosão (I_{corr}) e de duas constantes anódica e catódica (β_a e β_c) com unidades de V/década pela equação de *Stern-Geary* (equação 8).

$$I_{corr} = \frac{\beta_a \beta_c}{2,303(\beta_a + \beta_c)} \cdot \frac{1}{R_{pol}} \quad (8)$$

A resistência de polarização pode ser definida através da seguinte expressão:

$$R_{pol} = \left(\frac{\Delta V}{\Delta I}\right)_{E_{corr}} \quad \text{Eq (9)}$$

onde constam a variação de potencial (ΔV) e a variação na intensidade da corrente (ΔI).

Existe ainda uma capacidade relativa ao revestimento. Um condensador é formado quando duas placas condutoras são separadas por um meio não condutor, ou dielétrico. Esta capacidade depende do tamanho das placas, a sua distância e das propriedades do meio dielétrico. A relação entre estes parâmetros é:

$$C = \frac{\varepsilon_0 \varepsilon_r A}{d} \quad \text{Eq (10)}$$

com ε_0 , a permissividade do espaço livre; ε_r , a constante dielétrica; A , a área superficial de uma das placas e d , a distância entre as duas placas. No entanto, os condensadores em experiências de impedância electroquímica não se comportam idealmente. Ao invés, eles agem como um elemento de fase constante (CPE), cuja impedância se exprime através de:

$$Z_{CPE} = \frac{1}{(i\omega)^\alpha C} \quad \text{Eq (11)}$$

e onde α é 1 para um condensador ideal.

A impedância pode ser representada sob a forma de um número complexo com componentes real e imaginária nos eixos do x e y, respectivamente. A esta representação no plano de Argand, dá-se o nome de diagrama de Nyquist (Figura 14) e a impedância é um vector em que o ângulo de fase é o formado entre o mesmo e o eixo dos x. A principal desvantagem deste tipo de representação prende-se com o grau de ruído existente para cada ponto. Tendo em conta esta limitação, a maneira mais útil de representar a impedância é em função do logaritmo da frequência, através dos denominados diagramas de Bode (Figura 15).

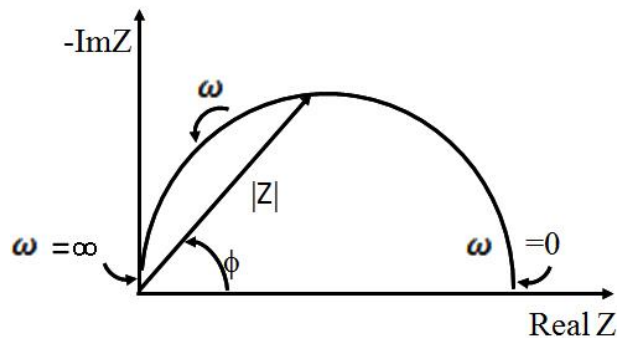


Figura 14: Diagrama de Nyquist para a representação da impedância como um número complexo [29].

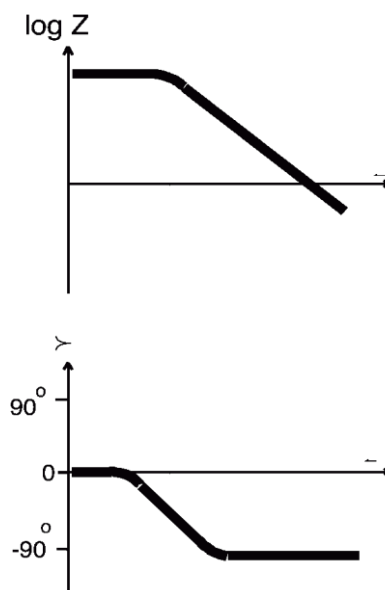


Figura 15: Diagrama de Bode representando a impedância e o ângulo de fase em função da frequência (eixo dos x) [29].

3.Procedimento Experimental

3.1.Suspensões de precursor

Foram preparadas duas suspensões com base nas metodologias aplicadas na literatura [3,4,16,18,30]. A camada responsável pela hidrofobicidade (PhTMS) não apresentou aderência ao ser depositada no substrato, pelo que foi inicialmente depositada uma camada inicial hidrofílica (TEOS+APTES) para promover afinidade em relação à segunda camada hidrofóbica. Desta forma, o revestimento bicamada foi produzido recorrendo primeiro a uma deposição electroforética e uma posterior imersão visto que a amostra sofre uma considerável perda de condutividade.

Tal como referido anteriormente, o passo preliminar foi a aplicação das técnicas já estudadas para o aço inoxidável [14,15,16], com a finalidade de obter a deposição electroforética de uma primeira camada aderente e homogénea. Nesta fase inicial verificou-se apenas a morfologia do filme e dispensaram-se os testes ao grau de protecção oferecido ao substrato, reservados para o substrato da liga de alumínio.

3.1.1. Materiais

Usaram-se os substratos:

- Aço AISI 316
- Alumínio AA 2024

Tabela I: Composição mássica da liga de aço AISI 316.

% mássica	C	Cr	Fe	Mn	Mo	Ni	P	S	Si
Aço AISI 316	0.08	Max 18	62	2	Max 3	Max 14	0,045	0,03	1

Tabela II: Composição mássica da liga de alumínio AA 2024.

% mássica	Al	Cr	Cu	Fe	Mg	Mn	Si	Ti	Zn
Alumínio AA 2024	90,7-94,7	Max 0,1	3,8-4,9	Max 0,5	1,2-1,8	0,3-0,9	Max 0,5	Max 0,15	Max 0,25

Foram utilizados os precursores:

- Tetraetil ortossilicato (TEOS; 98,0 %; *Sigma-Aldrich*)
- 3-Aminopropil trietoxissilano (APTES; 98,0 %; *Sigma-Aldrich*)
- Trimetoxifenilsilano (PhTMS; 97,0 %; *Sigma-Aldrich*)

Quanto aos solventes nas preparações usaram-se:

- Água deionizada *millipore* com elevado grau de pureza (H₂O *millipore*)
- Etanol absoluto para análise (EtOH; 99,8 %; *Panreac*)

O pH foi ajustado com ácido clorídrico p.a. (HCl; 37,0 %; *Panreac*) e ácido acético glacial p.a. (CH₃COOH; 99,7 %; *Panreac*) e na limpeza do eléctrodo de trabalho foram utilizados: ácido nítrico para análise (HNO₃; 65,0 %; *Panreac*) e hidróxido de sódio (NaOH anidro; 98,0 %; *Sigma-Aldrich*).

3.1.2. Método de preparação das suspensões

Suspensão 1:

Solventes: EtOH e água deionizada

Razão EtOH/H₂O: 90:5 (v:v)

Razão TEOS/APTES: 90:10 (v:v)

Concentração dos precursores (volume): 5 %

Catalisador: HCl

Preparou-se uma solução por adição de 36 mL etanol a 2 mL de água deionizada, agitando vigorosamente a 800 rpm durante todo o processo de preparação, com recurso a um agitador magnético. Antes da adição dos precursores, imergiu-se um medidor de pH na solução para proceder ao ajuste imediato do pH até um valor próximo de 4. Adicionou-se 1,8 mL de TEOS e 0,2 mL de APTES à solução, 40 µL de HCl 37% e algumas gotas de solução HCl 0,1M no ajuste. Esta solução menos concentrada foi preparada por diluição da solução a 37%. A suspensão ficou a hidrolisar à temperatura ambiente durante 24 horas e apresentava-se incolor, sendo as partículas de precursor visualmente indistinguíveis¹.

Suspensão 2:

Solventes: EtOH e água deionizada

Razão EtOH/H₂O: 75:25 (v:v)

Concentração de precursor (volume): 5 %

Catalisador: Ácido acético

Primeiro criou-se uma solução contendo 18,75 mL de etanol e 6,25 mL de água deionizada, agitando vigorosamente a 800 rpm durante todo o processo de preparação, com recurso a um agitador magnético. Antes da adição de 1,25 mL do precursor PhTMS, imergiu-se um medidor de pH na solução para proceder ao ajuste imediato do pH até um valor próximo de 3,5. Adicionaram-se o precursor e 50 µL de ácido acético glacial neste ajuste. A suspensão ficou a hidrolisar à temperatura ambiente durante 24 horas e apresentava-se incolor, sendo as partículas de precursor visualmente indistinguíveis.

3.2. Deposição electroforética

3.2.1. Eléctrodos e célula

O esquema da deposição electroforética baseou-se em três eléctrodos, de trabalho, um contra-eléctrodo e um de referência. O eléctrodo de trabalho correspondeu ao substrato em questão, ou seja, aço inoxidável 316 ou liga de alumínio sob a forma de chapas planas com as dimensões de 45x30x1 mm³. O contra-eléctrodo utilizado foi uma espiral de platina. Para referência usou-se o eléctrodo de calomelanos saturado em solução de KCl (SCE). Todos os potenciais referidos neste estudo encontram-se referidos ao SCE.

¹ Precipitação ocorre caso o ajuste de pH não seja suficientemente veloz caso o pH seja superior a 6.

Criou-se uma célula de acrílico na forma geométrica de um prisma rectangular com ranhuras que permitissem colocar o eléctrodo de trabalho a uma distância fixa de 1,5 cm do contra-eléctrodo de platina. A base corresponde a uma área de 11,31 cm² e as paredes laterais de 11,31 cm² e 15,21 cm², sendo que o volume total da célula é de 44,11 cm³. O isolamento dos contornos das placas de acrílico foi essencial para evitar fugas de solução, tendo-se recorrido à cola *Araldite* à base de resina epoxídica. Na Figura 16 é possível identificar os diferentes eléctrodos.

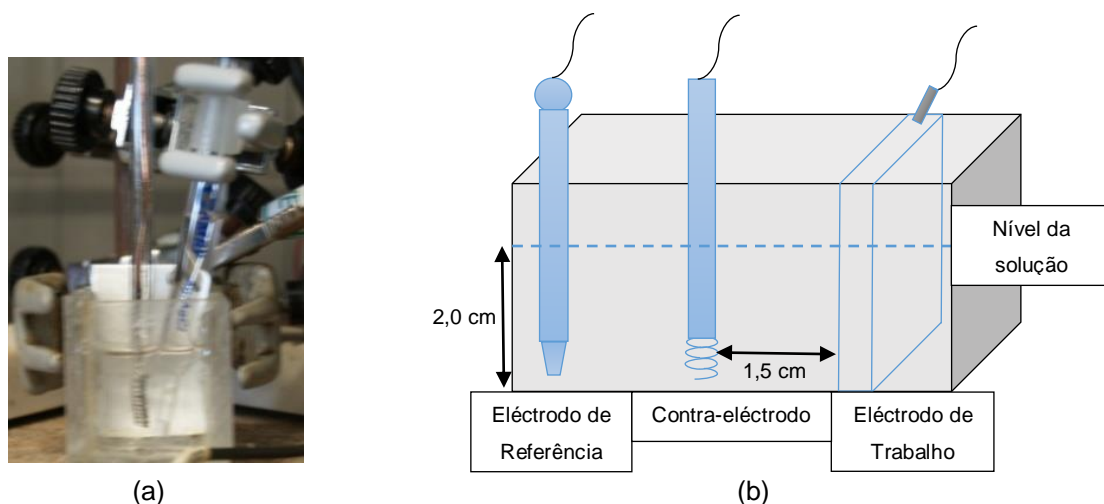


Figura 16: Montagem experimental da deposição electroforética (a) e respectivo esquema (b) incluindo identificação dos eléctrodos.

Limpeza dos eléctrodos

As chapas (de aço ou de alumínio) foram polidas sucessivamente com lixas de granulometria 320, 400 e 600 para eliminar os principais contaminantes, parte da camada de óxidos passiva e tornar a superfície homogênea, maximizando a aderência do filme [3,4].

Após este tratamento físico, procedeu-se a um tratamento químico da superfície [31] por imersão do substrato polido em acetona durante 1 min tendo como fim a remoção de gorduras. Este passo foi imediatamente seguido por uma decapagem alcalina a 40° C numa solução de NaOH 25 g/L durante 5 min para remover a camada de óxidos nativa. O próximo passo foi repassar o substrato em ácido nítrico 65 % diluído a 25 % (volume) por 2 min, lavando com água deionizada. Por fim, procedeu-se a uma limpeza em ultrassons com etanol com uma duração de 5 min e secaram-se as chapas com ar comprimido.

O contra-eléctrodo de platina foi lavado com uso abundante de água deionizada e secou-se com ar comprimido. O eléctrodo de referência foi lavado com água deionizada antes e após a sua utilização e posterior secagem com papel.

3.2.2. Técnica de deposição electroforética

Foi utilizado um potencióstato *Voltalab PGZ100* acoplado ao *software* de controlo *Voltmaster 4*.

Com a finalidade de maximizar a deposição no substrato fez-se a escolha dos potenciais a aplicar na electroforese recorrendo a uma análise por voltametria cíclica com potenciais catódicos. O passo inicial correspondeu a uma medição do potencial em circuito aberto contendo os três eléctrodos. A voltametria cíclica consistiu em variar potenciais aplicados desde o verificado em circuito aberto até valores em que se dá uma variação praticamente linear da corrente, indicando a predominância da redução da água e a inexistência de reacções adicionais relevantes que são identificadas por desvios à linearidade.

Deste modo e com base nos resultados do capítulo 4, aplicaram-se potenciais numa gama de -0,9 V a -1,2 V e diferentes períodos de tempo de deposição (1 min e 2 min) para o aço *inox* e de -1,8 V até -3 V (2 min e 3 min) para a liga de alumínio².

Após a deposição, as amostras passaram por um tratamento térmico a 70° C durante 1 hora numa estufa ventilada *Memmert VO* para promover o fenómeno de secagem.

3.3. Deposição por imersão

Para depositar a segunda camada de PhTMS e finalizar o revestimento sol-gel do tipo bicamada utilizou-se o processo de imersão das amostras na vertical. Aplicou-se um tempo de imersão de 200s e as amostras foram inseridas e removidas a uma velocidade constante de 4.5mm/s dando uso a um ascensor da *Siemens (Logo! 12/24RC)* - Figura 17. Fez-se ainda a imersão num substrato sem a primeira camada para comprovar a falta de aderência directa ao mesmo por parte do PhTMS.

O tratamento térmico após imersão foi de 1 h a 100° C e 9 h a 190° C num forno do tipo estufa ventilada (*memmert VO*).

² Potenciais relativos ao eléctrodo de referência de calomelanos saturados, ou seja, correspondem a V_{SCE} , abreviando-se para V nos capítulos seguintes.

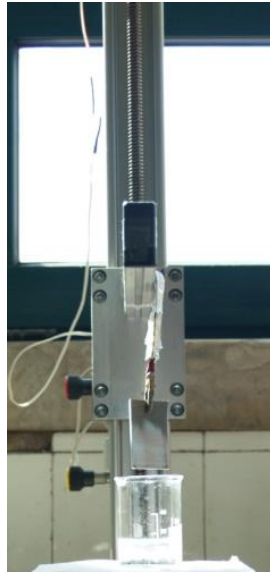


Figura 17: Montagem experimental para a etapa da imersão.

3.4. Análise morfológica e composicional dos revestimentos

3.4.1. Inspeção visual

A inspeção visual das amostras foi feita recorrendo a uma lupa *Leica DMS300* e a uma câmara fotográfica *Olympus E330*.

3.4.2. Microscopia electrónica de varrimento (SEM)

O microscópio electrónico de varrimento utilizado foi o *JEOL JSM-7001F*. A importância desta análise encontra-se na possibilidade de visualização dos revestimentos nas zonas em que tal não é possível a olho-nú e, adicionalmente, na possibilidade de obtenção de composições para uma determinada secção da amostra seleccionada por EDS.

Efectuaram-se análises das amostras a uma tensão de aceleração de 15 kV para ampliações de 5000 x a 60000 x.

3.5. Análise da protecção oferecida ao substrato

3.5.1. Medição de ângulos de contacto

Fez-se uma inspecção visual a olho nú dos ângulos através da injeção de 20 μL de água em cada amostra e recorrendo à câmara fotográfica.

Os ângulos de contacto para o revestimento obtido por deposição electroforética foram medidos utilizando um conjunto Goniómetro/lâmpada, no qual as amostras foram colocadas na horizontal e uma gota de água foi injectada recorrendo a uma seringa colocada na vertical. É importante referir que a câmara onde se injectou a gota se encontrou numa atmosfera saturada em água dado que a porosidade inerente ao revestimento acoplado à evaporação deste líquido conduziram a valores dotados de pouco rigor e elevado desvio-padrão. Estes ângulos foram medidos em nove zonas distintas do substrato (minimizando o desvio padrão), durante um período de tempo de dez minutos visto que os valores variam com o tempo. Esta montagem encontra-se ligada a um computador e as medições foram efectuadas com recurso a um programa criado para o software *Matlab* para o efeito.

3.5.2. Espectroscopia de impedância electroquímica

Os espectros foram obtidos utilizando os mesmos eléctrodos e montagem da deposição electroforética, mas desta vez imersos numa solução NaCl 0,1 M [6,7,8,32] e com a diferença de que o eléctrodo de trabalho se encontrava revestido com verniz, limitando a área exposta a 3 cm^2 . Este revestimento foi necessário para garantir que o sinal captado pelo eléctrodo de referência fosse o do filme e não o do substrato, impedindo que a solução de NaCl contactasse com o alumínio. As perturbações ao sistema foram aplicadas através de um potencióstato *Gamry*, consistindo num potencial alternado de 10 mV (rms) após 1 h de estabilização ao potencial de circuito aberto. Para efeito comparativo na análise dos resultados foram obtidos espectros passado 1 h, 4 h e 24 h e foram percorridas frequências de 100 kHz - 10 mHz. As amostras com a segunda camada foram sujeitas a espectros passado 3 dias e 7 dias para avaliação da durabilidade a longo prazo.

Os resultados foram ajustados a um circuito eléctrico equivalente (Figura 18) possuindo resistência à transferência de carga (R_p), resistência do electrólito (R_s) e elemento de fase constante (CPE) através do *software Zview 2*.

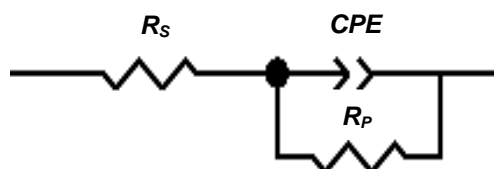


Figura 18: Circuito eléctrico equivalente utilizado no ajuste dos resultados de espectroscopia de impedância electroquímica para o substrato e amostras com revestimento hidrofílico.

Para o revestimento bicamada, verificou-se a necessidade de considerar uma constante de tempo adicional relativa ao filme composta por uma resistência no interior dos poros (R_{por}) e uma capacidade inerente ao filme (C_{filme}) para obter ajustes com margens de erro desprezáveis. O circuito equivalente para este caso está representado na Figura 19.

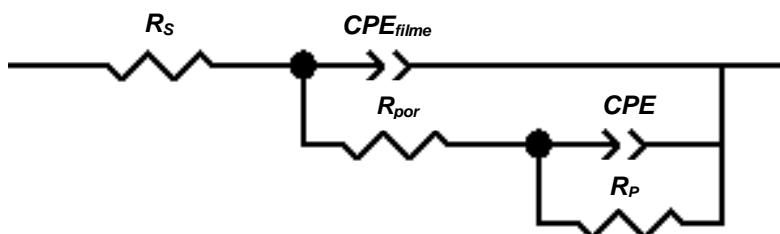


Figura 19: Circuito eléctrico equivalente utilizado no ajuste dos resultados de espectroscopia de impedância electroquímica para as amostras com revestimento bicamada hidrofóbico.

4.Resultados

4.1.Substrato de aço inoxidável 316

4.1.1.Selecção dos potenciais para deposição electroforética

Numa fase inicial do trabalho, aplicou-se a metodologia da voltametria cíclica para o substrato de aço 316 partindo do potencial em circuito aberto (0,2 V vs. SCE). Percorreram-se potenciais catódicos até um máximo negativo de -1,75 V, potencial ao qual já não se verificava a existência de nenhuma reacção adicional relevante tal como pode ser visualizado na Figura 20.

Notou-se a existência de uma reacção irreversível a $\sim -0,8$ V, seguida de um patamar até aproximadamente -1,3 V. Este patamar deverá corresponder à corrente-limite de redução do oxigénio dissolvido. Nos ciclos seguintes foi possível verificar que a corrente-limite diminuiu porque se deu deposição química do gel e deduziu-se que a gama de potenciais a aplicar seria de -1,0 V a -1,3 V.

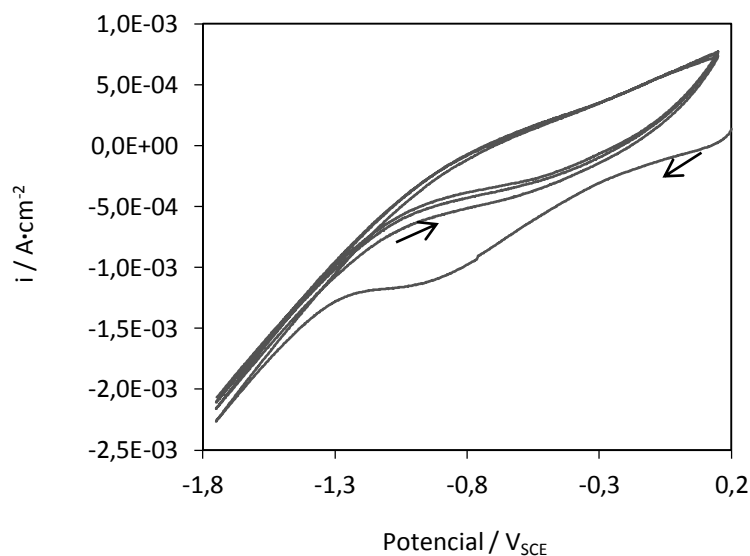


Figura 20: Voltamograma para o aço AISI 316 na solução contendo os silanos TEOS e APTES; varrimento a 100 mV/s.

4.1.2.Deposição electroforética

A evolução da corrente revelou uma queda a partir de um valor máximo para o instante inicial (i_0) até um valor constante que marca o final do fenómeno da deposição por electroforese (i_c). É importante referir que i_0 sofre uma rápida diminuição em meros segundos até i_c , devendo-se à redução da água em hidrogénio e iões OH^- que tornam o meio alcalino e promovem a condensação.

Para o potencial aplicado de -0,9 V a inspecção visual da amostra não apresentou quaisquer sinais de deposição (Figura 21) e este facto deve-se à insuficiência de alteração do pH à superfície do substrato para promover a reacção de condensação. Assim aplicaram-se, de seguida, potenciais iguais ou superiores a -1,0 V, valor que marca o limiar a partir do qual é visível a presença de uma camada esbranquiçada depositada. Por outro lado, para tempos de um minuto, não se chegou a atingir um valor constante de corrente como se pode verificar na Figura 21 (a) para o caso do potencial de -1,2 V, indicando que o tempo de deposição é superior. Assim, o tempo de deposição seleccionado foi de 2 minutos e apresentam-se na Figura 21 (b) as curvas de corrente para os diferentes potenciais aplicados. Constatou-se que, para potenciais aplicados mais negativos, quer os valores i_{180s} são mais elevados, demonstrando maior massa depositada tal como seria expectável. Estes valores estão resumidos na Tabela III.

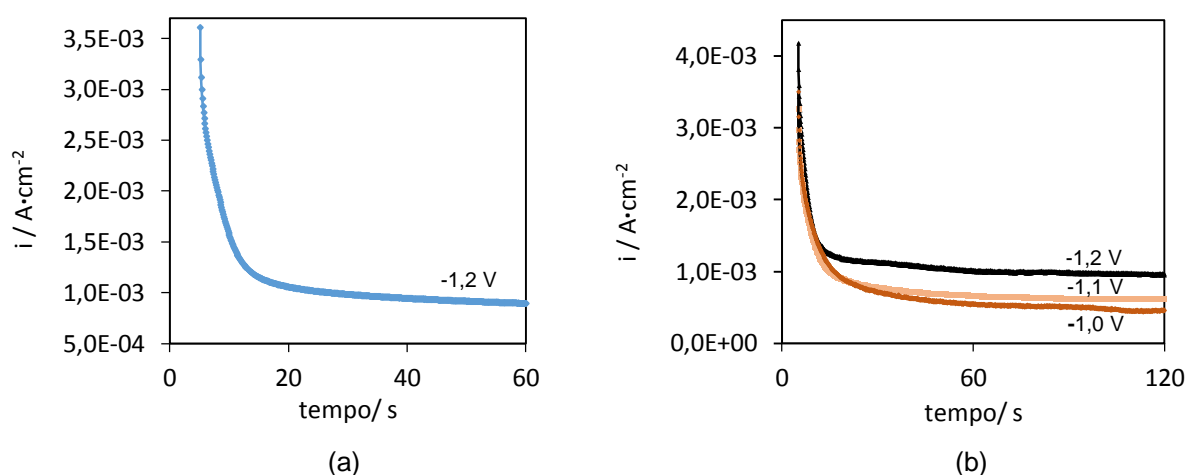


Figura 21: Corrente em função do tempo para uma deposição electroforética a potencial constante de -1,2 V e 1 min (a) e para um tempo fixo de 2 min (b).

Tabela III: Valores de densidade de corrente após atingir um valor constante (i_{180s}) para os potenciais aplicados na deposição.

Potencial / V	$i_{180s} / A \cdot cm^{-2}$
-1,0	$4,50 \times 10^{-4}$
-1,1	$6,05 \times 10^{-4}$
-1,2	$9,60 \times 10^{-4}$

4.1.3. Análise morfológica e composicional dos revestimentos

4.1.3.1. Inspeção visual

A inspeção das amostras encontra-se na Figura 22. Para os potenciais de $-1,0$ V e $-1,1$ V a deposição não foi uniforme, sendo possível distinguir zonas mais esbranquiçadas que correspondem a aglomerados de silanos depositados sob a forma de um filme heterogéneo. Os riscos originados pelo método de polimento são mais visíveis para os potenciais mais baixos, ou seja, menos negativos, especialmente à ampliação de $6,0$ x. O único potencial que aparentemente cobriu o substrato de uma forma homogénea foi o de $-1,2$ V, onde os riscos de polimento se encontraram cobertos, mas tal terá de ser confirmado por microscopia electrónica de varrimento (SEM) no subcapítulo seguinte.

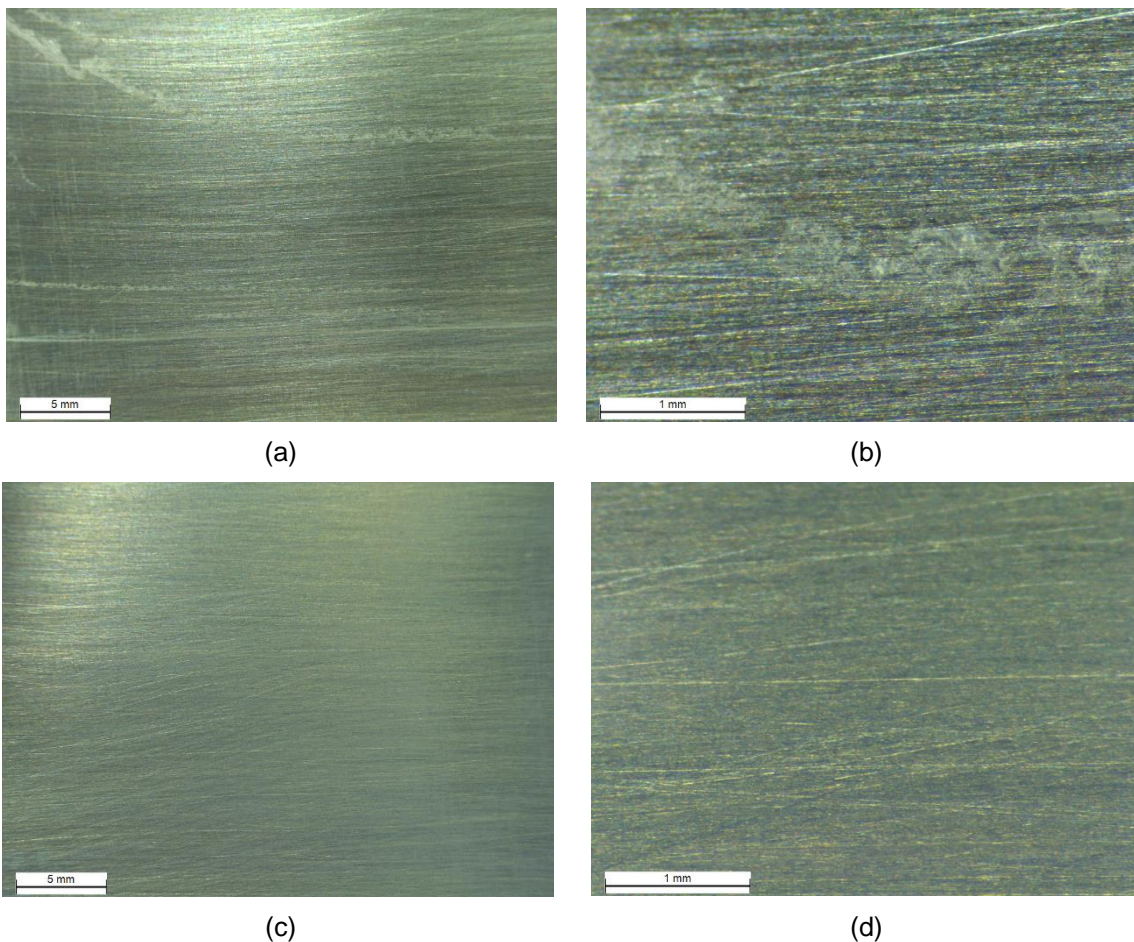


Figura 22: Aspecto visual das amostras tratadas durante 2 min com potenciais de $-1,0$ V (a, b) e $-1,2$ V (c, d).

4.1.3.2. Microscopia electrónica de varrimento (SEM)

A Figura 23 corresponde ao substrato e serve como ferramenta de comparação para as restantes. Como é visível a uma ampliação de 5000 x existem riscas aproximadamente verticais que se devem ao método de polimento e a inexistência de qualquer forma de rede porosa. A análise elementar por EDS demonstrou elevadas percentagens de ferro, crómio e níquel como é possível verificar na Tabela IV.

Passando à amostra de -1,0 V e 2 min de electrodeposição, apesar de visualmente não ser distinguida uma camada com homogeneidade, com recurso ao SEM é perceptível a presença de um filme com espessura considerável em certas partes (Figura 24). Observou-se a existência de aglomerados de partículas com aproximadamente 100 nm² de área, o que é justificável visto que a camada em si não é muito espessa.

O filme obtido a -1,2 V (2 min) é o que apresenta maior homogeneidade e tal é confirmado na análise por SEM dado que se nota logo a existência de um filme à ampliação de 5000 x. Para 30000 e 60000 x já se consegue uma visão altamente definida da estrutura porosa, com aglomerados de partículas com dimensões na ordem dos 200 nm de largura/comprimento, ou seja, áreas aproximadas de 40000 nm². O EDS revelou as percentagens mássicas presentes na Tabela IV. Comparando as proporções mássicas entre ferro, crómio e níquel para o substrato (1:0,253:0,168) e esta amostra (1:0,265:0,168) notou-se que são praticamente constantes e, portanto, houve deposição de precursores sob a forma dos pesos mássicos de silício e oxigénio tal como seria de esperar pela estrutura molecular dos silanos em questão.

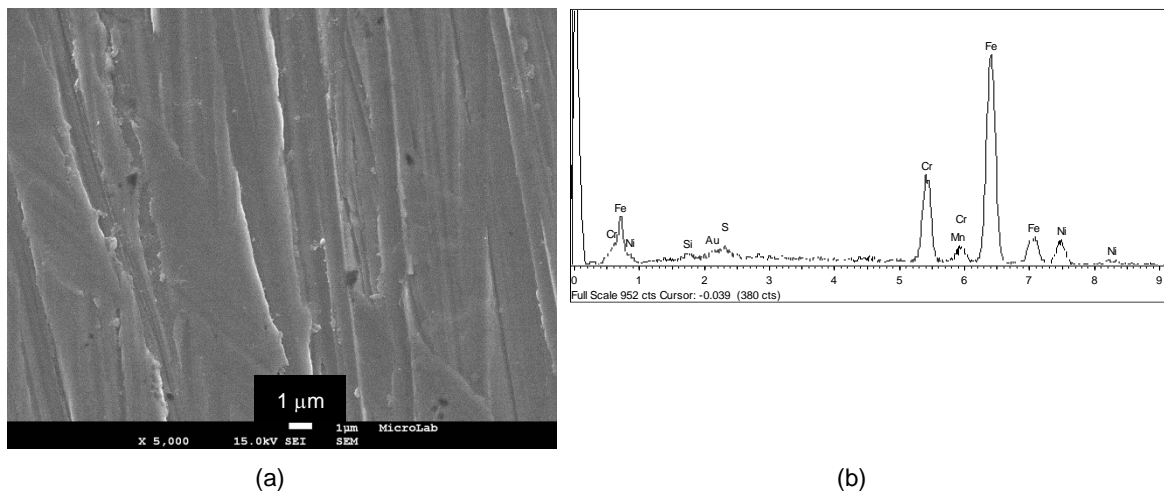
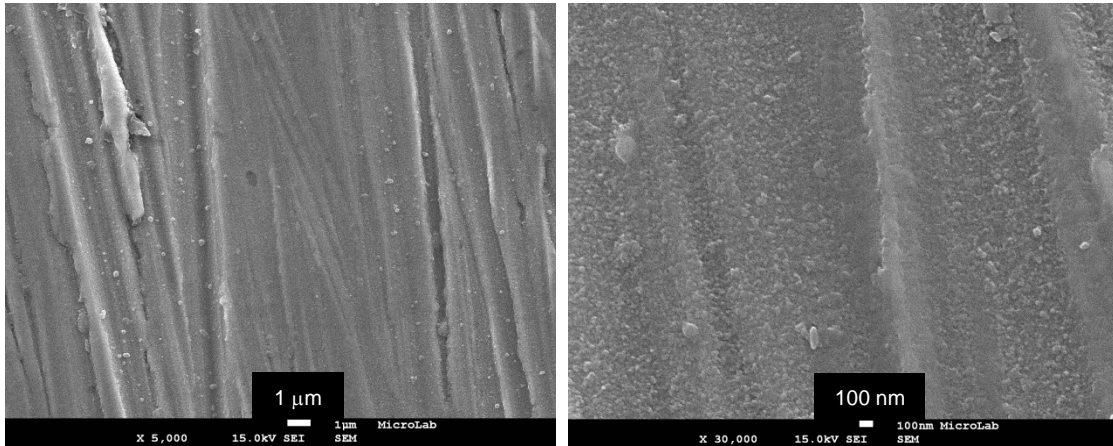


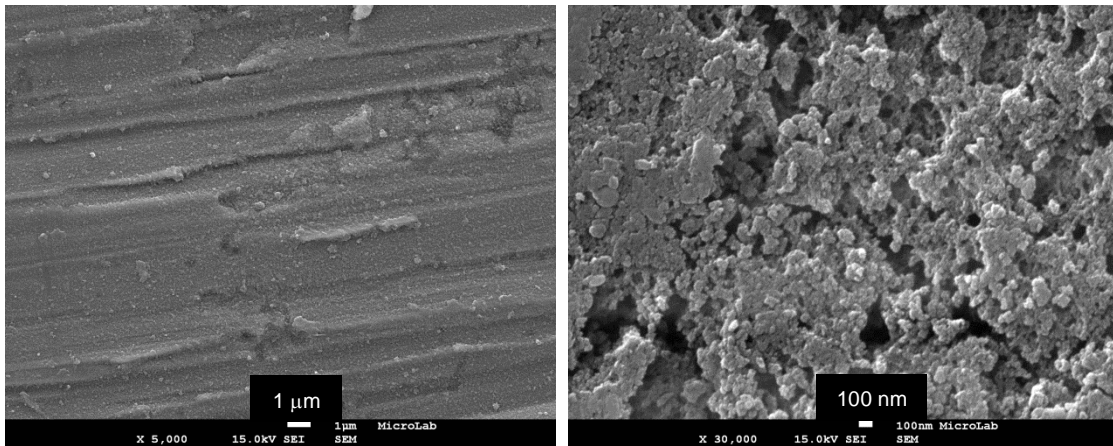
Figura 23: Micrografia do substrato de aço AISI 316 (a) e respectiva análise elementar obtida por EDS (b).



(a)

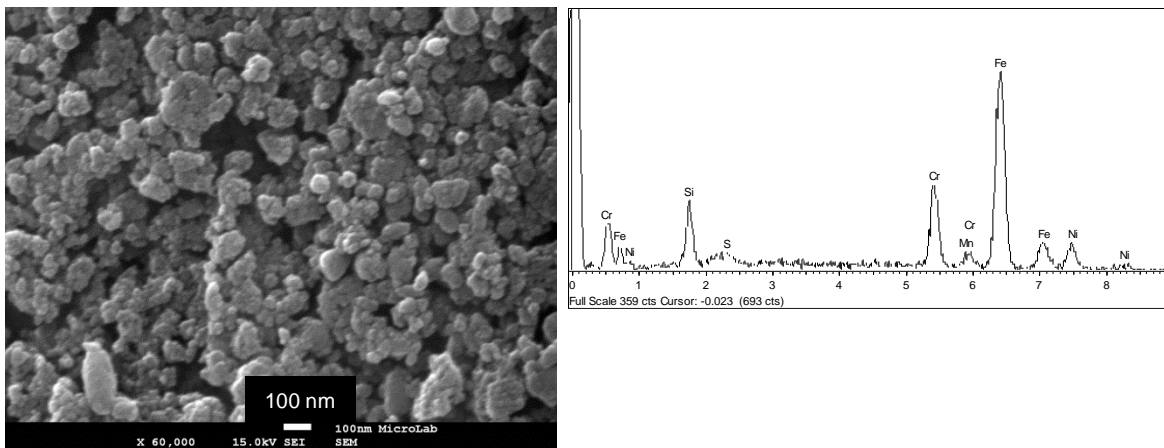
(b)

Figura 24: Micrografias do revestimento sobre aço AISI 316 obtido potenciostaticamente a -1,0 V (2 min de deposição).



(a)

(b)



(c)

(d)

Figura 25: Micrografias do revestimento obtido potenciostaticamente a -1,2 V e 2 min de deposição (a,b,c) e EDS para a mesma amostra (d).

Tabela IV: Composições mássicas obtidas por análise EDS em relação aos elementos: Ferro (Fe), Crómio (Cr), Níquel (Ni), Oxigénio (O) e Silício (Si) para a primeira camada depositada em aço 316.

Amostra / % (m/m)	Fe	Cr	Ni	O	Si
Substrato	68,69	17,39	11,51	0	0,77
-1,2 V; 2 min	58,47	15,55	9,82	8,89	6,81

4.2.Substrato da liga de alumínio

4.2.1.Selecção dos potenciais para deposição electroforética

O potencial em circuito aberto obtido foi de $-0,7\text{ V}$, valor que difere cerca de $-1,0\text{ V}$ em relação ao aço inoxidável. Percorreram-se potenciais catódicos até um máximo negativo de $-4,0\text{ V}$, potencial ao qual já não se verificava a existência de nenhuma reacção para além da redução da água tal como pode ser visualizado na Figura 26.

Notou-se de novo a existência de uma reacção irreversível ao entrar no domínio dos potenciais negativos. A deposição ocorreu a partir de um patamar a aproximadamente $-1,5\text{ V}$ e que se estende até -3 V e, neste caso, encontrou-se limitada ao primeiro ciclo de potenciais percorrido.

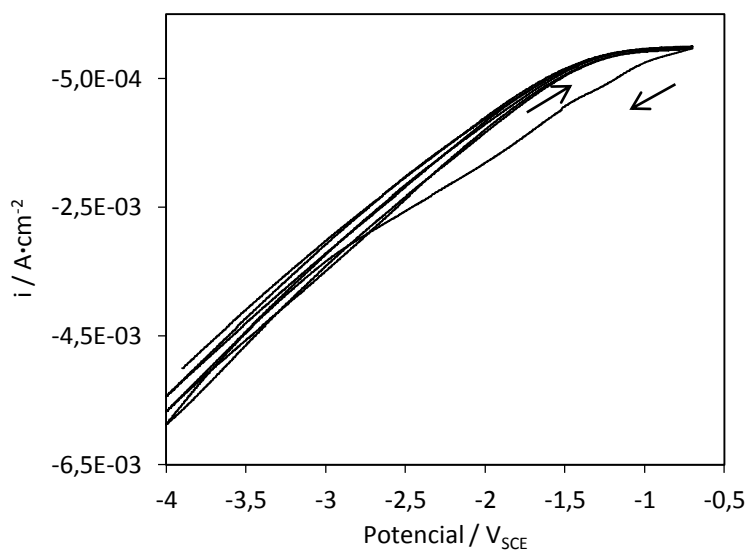


Figura 26: Voltametria cíclica para a liga de alumínio na solução contendo os silanos TEOS e APTES, a partir OCP até $-4,0\text{ V}$ em relação ao eléctrodo de referência de calomelanos saturados.

4.2.2.Deposição electroforética

O primeiro potencial aplicado foi de -1,8 V durante 2 min. Ocorreu deposição mas esta não foi total pois, analogamente ao que sucedeu para o aço, a densidade de corrente não atingiu um valor constante. Deste modo, o tempo seleccionado para a deposição foi de três minutos. Assim, garantiu-se uma deposição completa e, visto que a deposição foi praticamente inexistente a -1,8 V, seleccionaram-se potenciais de -2,0 V a -3,0 V com intervalos de 0,2 V e, por vezes, 0,3 V. Verificou-se uma proporcionalidade entre a densidade de corrente estacionária (patamar da curvas amperométricas) e o potencial aplicado - Figura 27 e Tabela V.

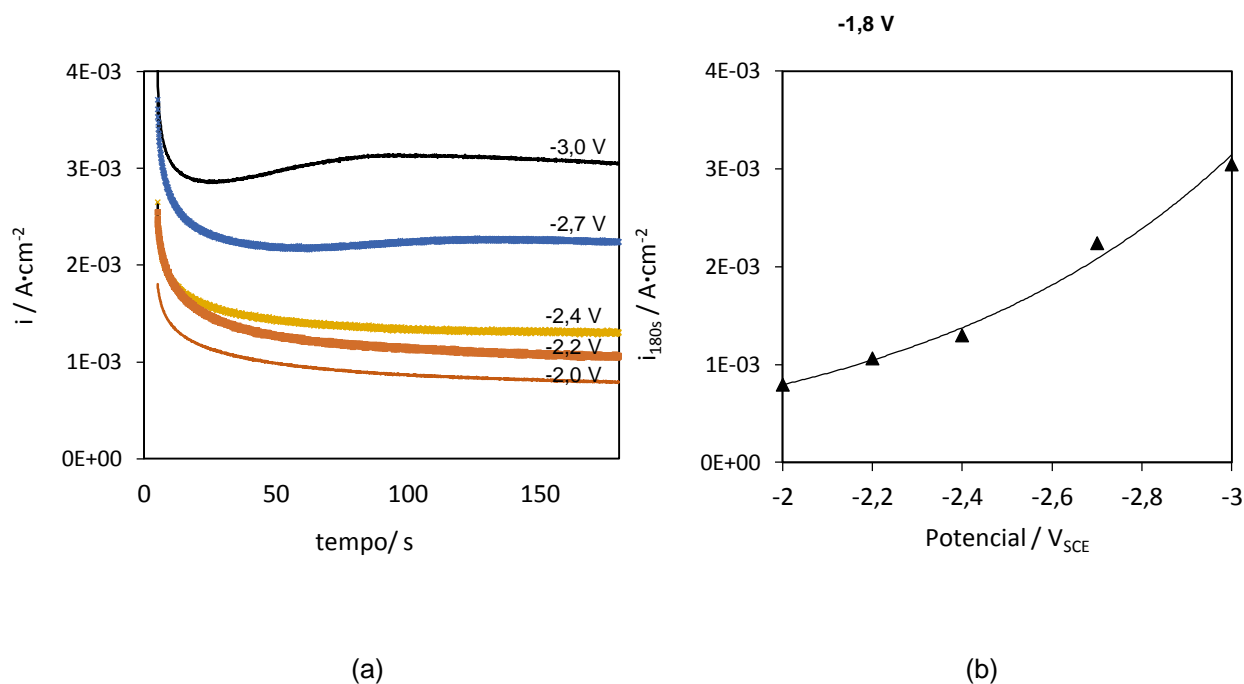


Figura 27: Intensidade da corrente em função do tempo para os diferentes potenciais aplicados e um tempo de deposição de 3 min (a) e da intensidade da corrente após 180 s em função do potencial aplicado.

Tabela V: Densidade de corrente após atingir um valor constante (i_{180s}) para os potenciais aplicados na deposição.

Potencial / V	$i_{180s} / \text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$
-2,0	$7,95 \times 10^{-4}$
-2,2	$1,06 \times 10^{-3}$
-2,4	$1,30 \times 10^{-3}$
-2,7	$2,24 \times 10^{-3}$
-3,0	$3,05 \times 10^{-3}$

Para os dois potenciais de -2,7 V e -3,0 V, verificou-se após um minuto de deposição a intensidade da corrente aumenta ligeiramente, contrariamente ao espectável pela cinética da deposição electroforética. Este facto pode dever-se à presença de uma reacção adicional à

condensação alimentada pelos tais potenciais altamente catódicos mas que, no entanto, não afecta a camada depositada de modo significativo, pelo que é desprezada no âmbito deste projecto.

4.2.3. Análise morfológica e composicional dos revestimentos

4.2.3.1. Inspeção visual

Esta inspeção foi feita do mesmo modo que foi referido anteriormente e os resultados da lupa seguem-se nas figuras 28 a 30 para ampliações de 0,75 x e 6,0 x.

Observou-se-se uma camada heterogénea nos filmes formados a potenciais entre -2,0 V e -2,4 V, mas para os potenciais mais negativos foi possível evidenciar uma deposição homogénea sem riscos com uma fronteira definida entre o substrato e a zona em contacto com a solução.

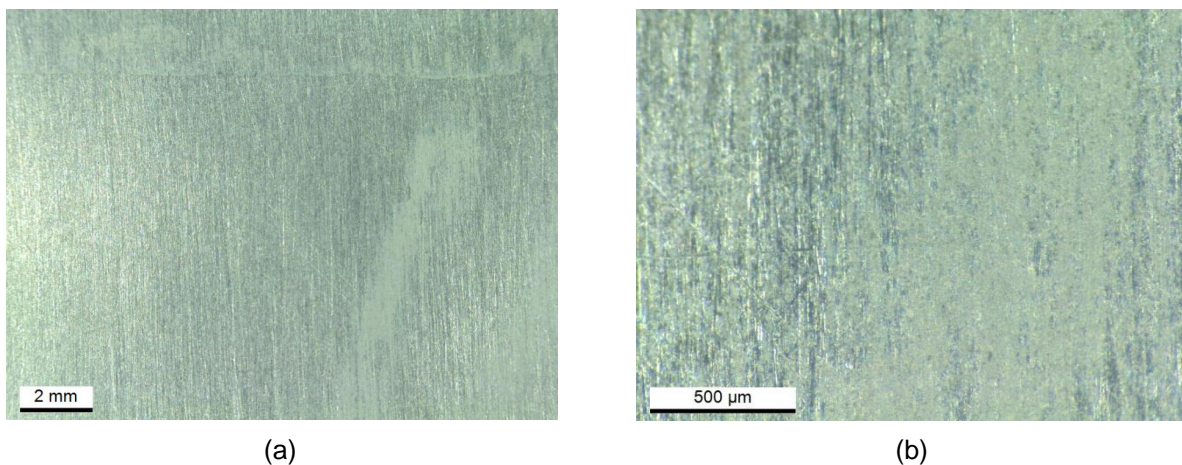


Figura 28: Imagens ópticas do alumínio AA 2024 com revestimento sol-gel obtido a -2,0 V e 3 min de deposição, com a ampliação de 0,75 x (a) e 6,0 x (b).

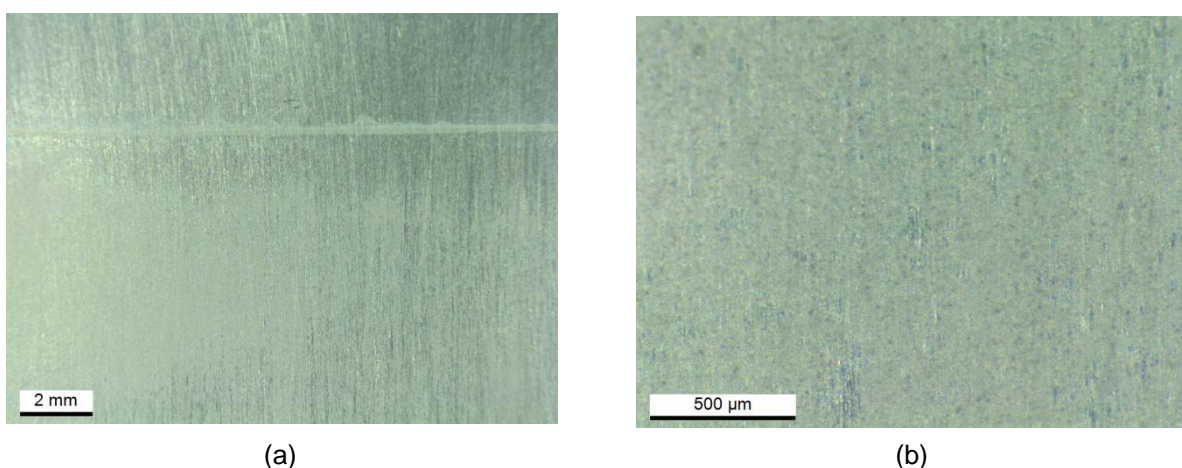


Figura 29: Imagens ópticas do alumínio AA 2024 com revestimento sol-gel obtido a -2,2 V e 3 min de deposição, com a ampliação de 0,75 x (a) e 6,0 x (b).

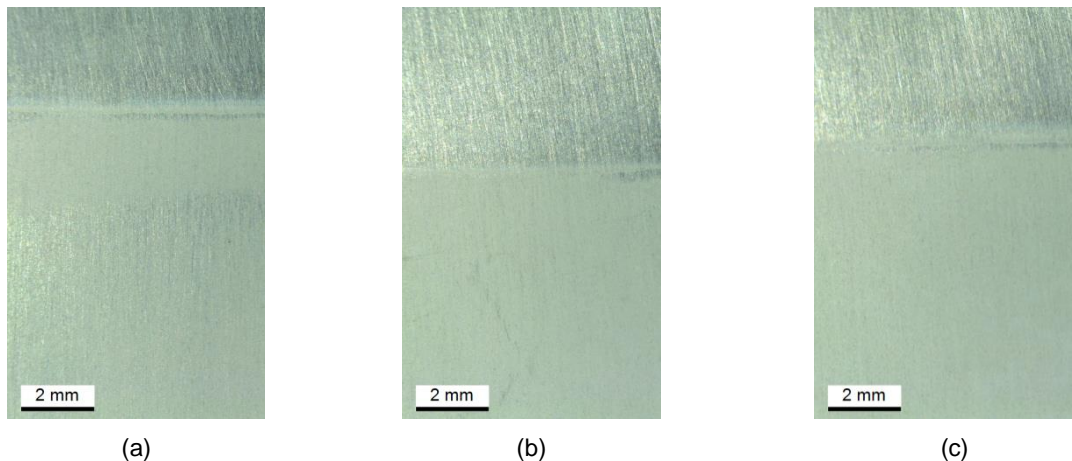


Figura 30: Imagens ópticas do alumínio AA 2024 com revestimento sol-gel obtido a -2,4 V (a), -2,7 V (b) e -3,0 V (c) e 3 min de deposição, com a ampliação de 0,75 x.

4.2.3.2. Microscopia electrónica de varrimento (SEM)

O substrato revelou uma superfície irregular (Figura 31) que foi devida ao tratamento químico de decapagem alcalina empregue no alumínio.

O filme obtido para o potencial de -1,8 V e 2 min de electrodeposição não tinha resultado num revestimento visível a olho nú e a microscopia electrónica de varrimento permitiu apenas verificar vestígios de deposição pontuais e uma camada fina. Na Figura 32 (a) observaram-se pequenas esferas de deposição, que têm área aproximada de 40000 nm^2 - Figura 32 (b).

Para o filme de -2,0 V e 3 min de deposição verifica-se a existência de uma camada com algumas fissuras (Figura 33), mas com uma deposição praticamente homogénea em todo o substrato e espessura considerável. A análise EDS revela a presença de oxigénio e silício em adição ao alumínio da liga, o que confirma a deposição do silano. As proporções mássicas observadas podem ser consultadas na Tabela VI.

Os resultados para os filmes de -2,4 V e -2,7 V (3 min) são bastante semelhantes na medida em que existe uma maior quantidade de fissuras em relação aos potenciais mais baixos devido a uma maior massa depositada. A maior ampliação - Figuras 36 (b,c) e 38 (a,b) - verificou-se que o interior de uma fissura não atinge o substrato, pois é possível denotar a presença de estruturas moleculares tridimensionais no seu interior. O EDS revelou proporções idênticas às do potencial de -2,0 V.

Para a amostra sujeita ao potencial de -3,0 V durante 3 min notou-se uma camada mais densa, com menor número de fissuras e menos profundas (Figura 36). Às ampliações de 30000 e 60000 x (Figura 38 (b,c)) foi possível ver com maior detalhe a estrutura tridimensional porosa em relação a todas as outras amostras. Este facto foi provavelmente causado pela presença de uma espessura muito superior da camada de silanos. A análise EDS confirmou a existência de uma quantidade superior de silanos em relação aos casos anteriores (Tabela VI e Figura 39).

Por fim, com a finalidade de verificar a influência do tempo de deposição na estrutura tridimensional porosa, apresentam-se as figuras 37 e 38 relativas a tempos de 30 s e 2 min para o potencial de -3,0 V e verificou-se que o seu aspecto é mais semelhante à amostra de -2,0 V, ou seja, houve uma deposição incompleta que afectou negativamente as propriedades de cobertura de substrato por parte do filme.

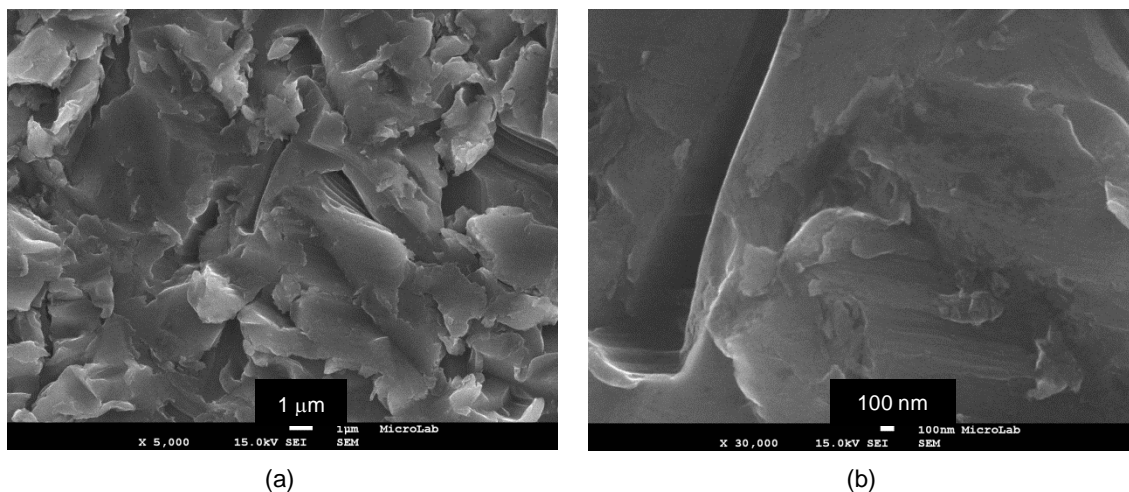


Figura 31: Micrografias do substrato de alumínio AA 2024 após tratamento químico de limpeza.

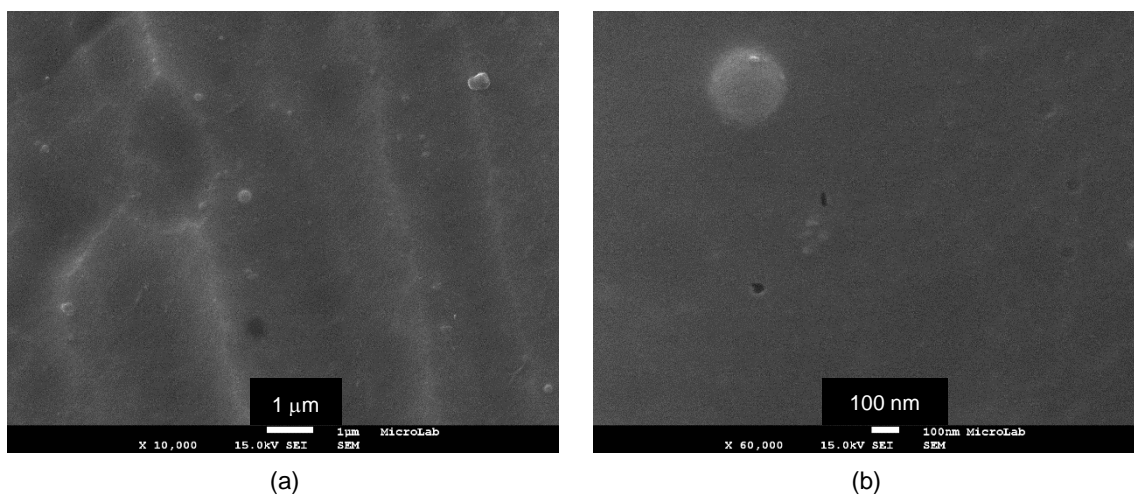
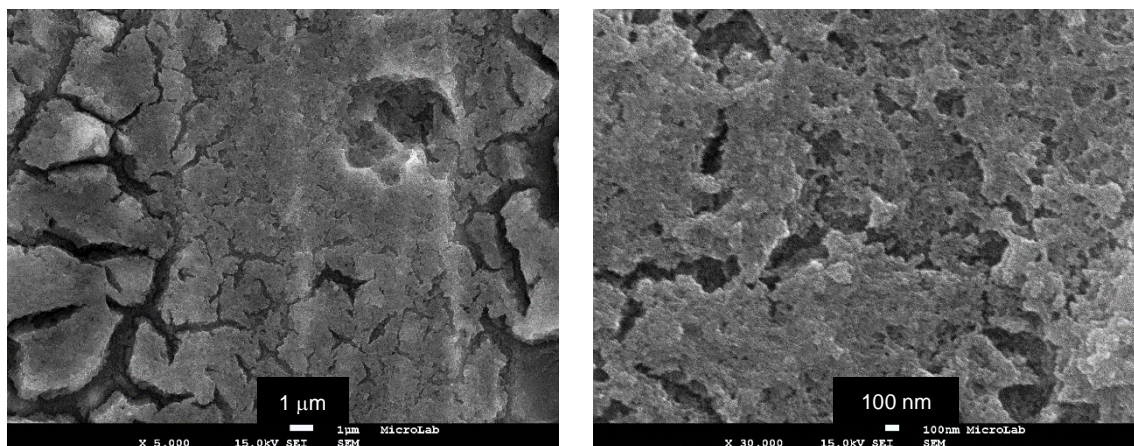


Figura 32: Micrografias do revestimento obtido a -1,8 V / 2 min.



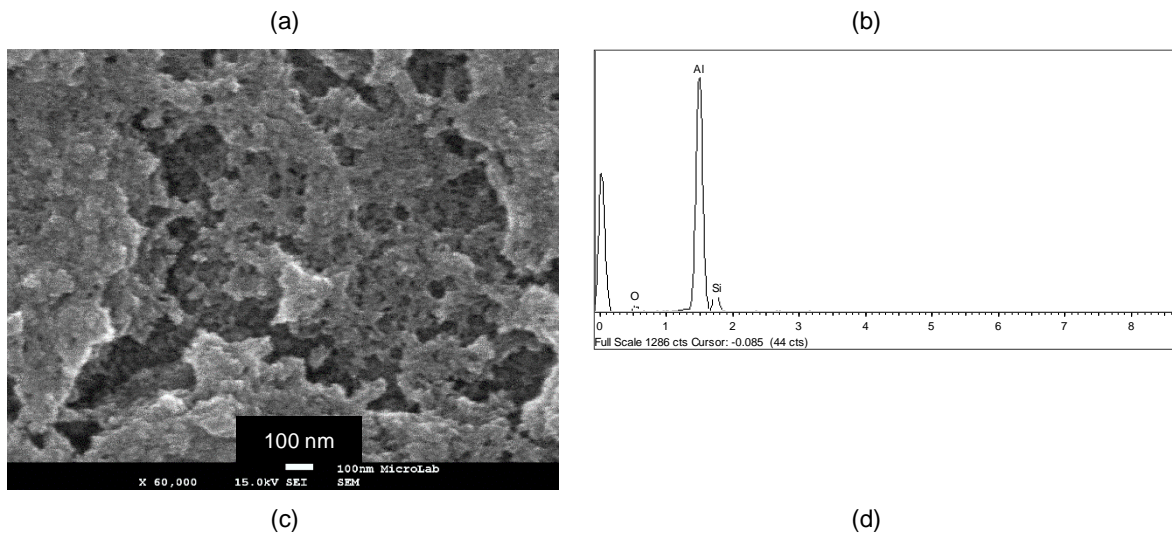


Figura 33: Micrografias do revestimento obtido a $-2,0 \text{ V} / 3 \text{ min}$ (a,b,c) e respectiva análise elementar por EDS (d).

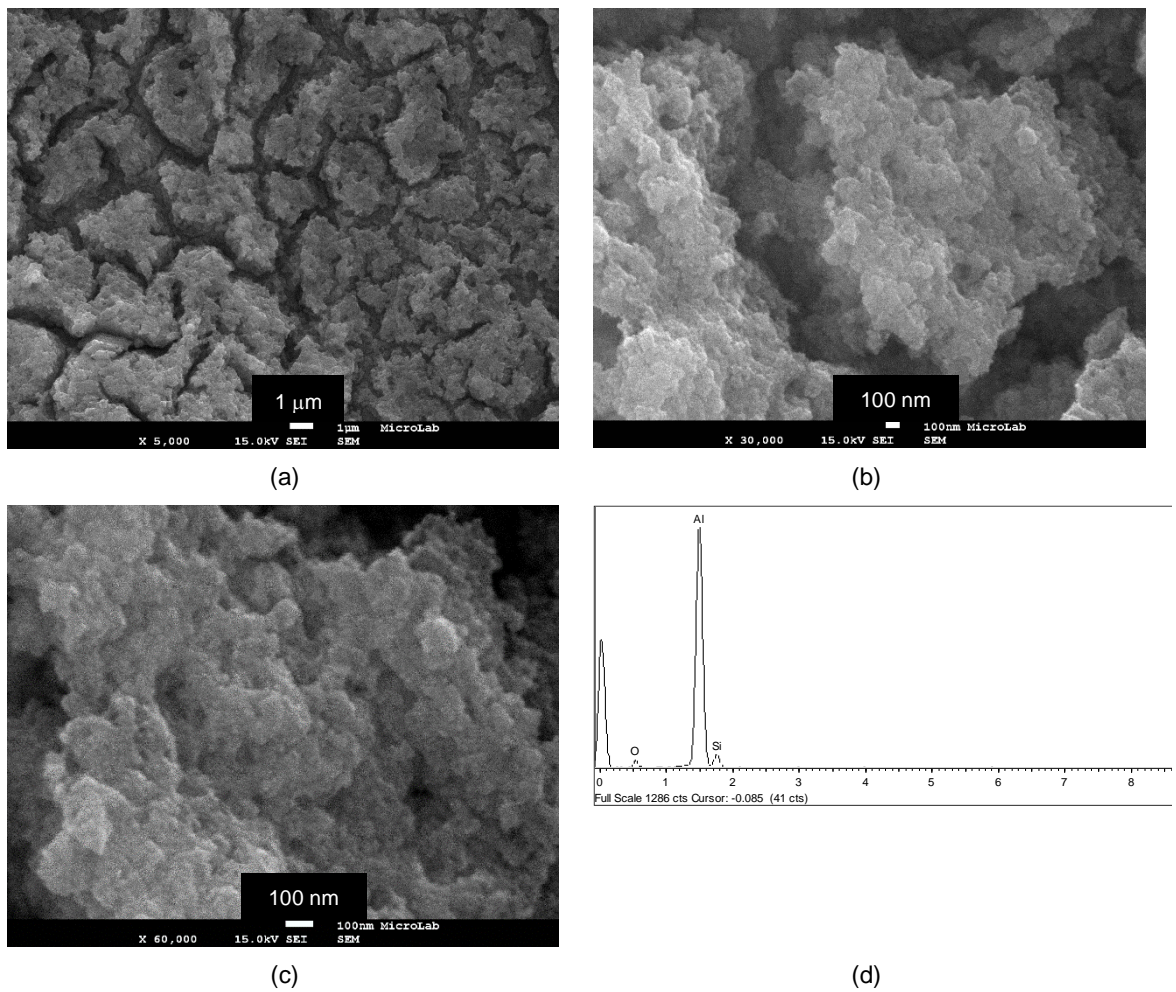
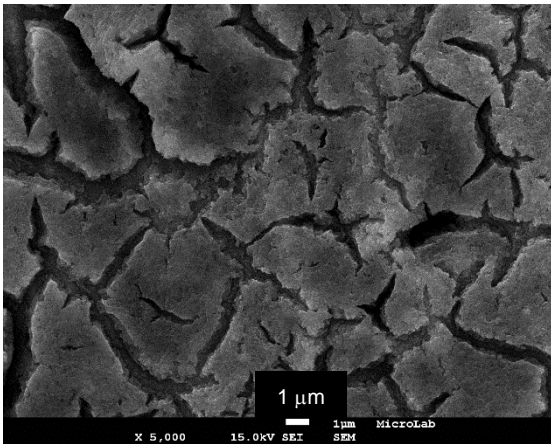
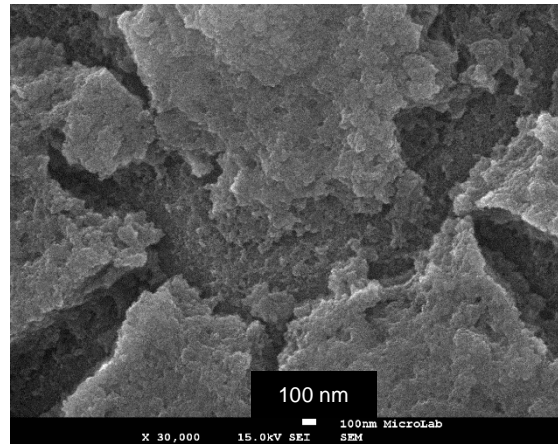


Figura 34: Micrografias do revestimento obtido a $-2,4 \text{ V} / 3 \text{ min}$ (a,b,c) e respectivo EDS (d).

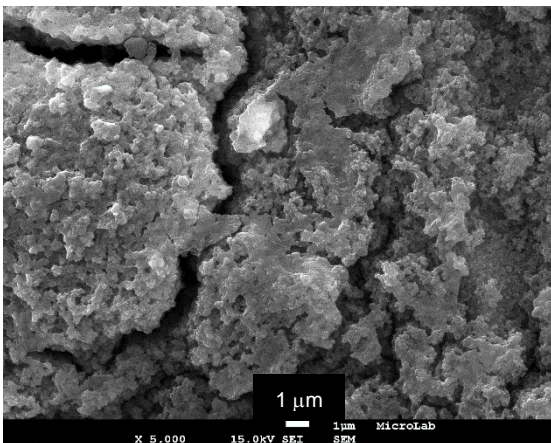


(a)

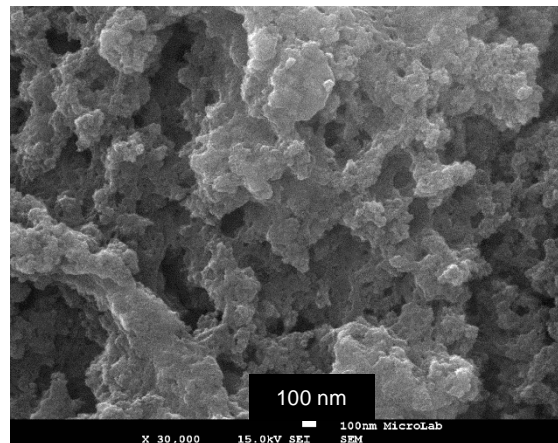


(b)

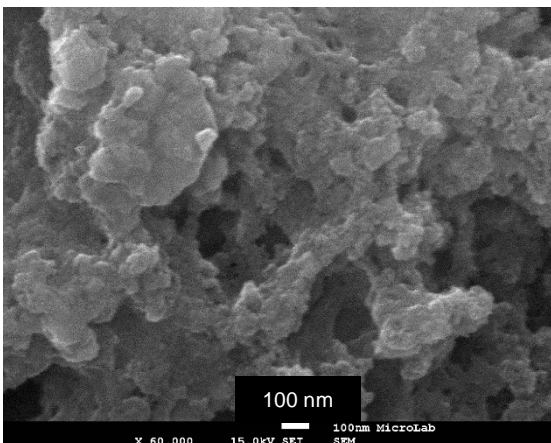
Figura 35: Micrografias do revestimento obtido a -2,7V / 3min.



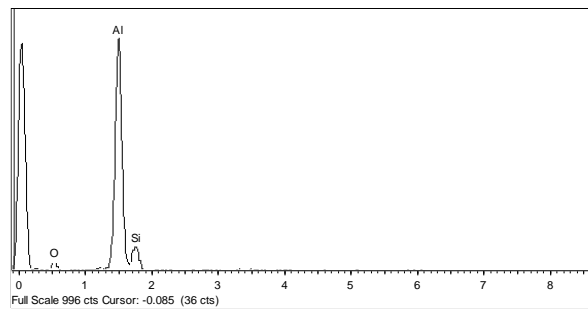
(a)



(b)



(c)



(d)

Figura 36: Micrografias do revestimento obtido a -3,0V / 3min (a,b,c) e respectivo EDS (d).

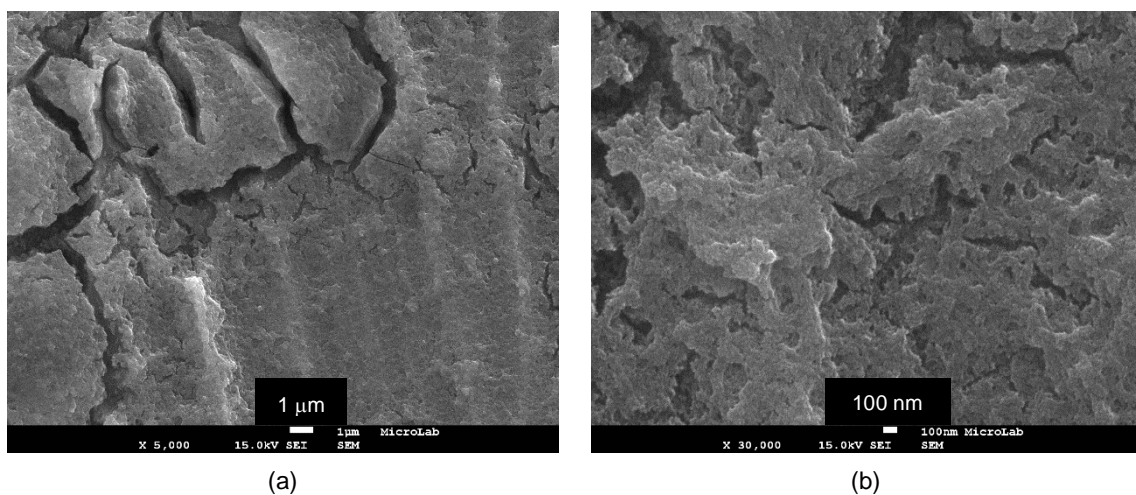


Figura 37: Micrografias do revestimento obtido a -3,0V / 30 s.

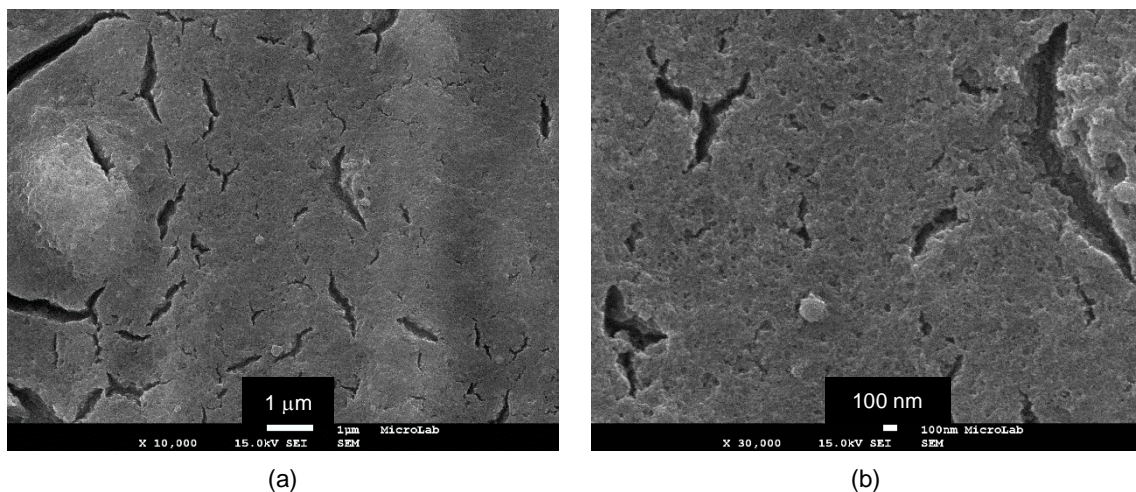


Figura 38: Micrografias do revestimento obtido a -3,0 V / 2 min.

Tabela VI: Composições mássicas obtidas por EDS em relação aos elementos: Ferro (Fe), Crómio (Cr), Níquel (Ni), Oxigénio (O) e Silício (Si) para a primeira camada depositada em Al.

Amostra / % (m/m)	Al	O	Si
Substrato	96,29	3,71	0
-2,0 V; 3 min	69,18	17,45	13,37
-2,4 V; 3 min	70,53	18,00	11,47
-3,0 V; 3 min	60,53	21,97	17,50
-3,0 V ; 30 s	83,05	11,65	5,30
-3,0 V ; 1 min	67,55	20,29	12,16
-3,0 V ; 3 min	60,53	21,97	17,50

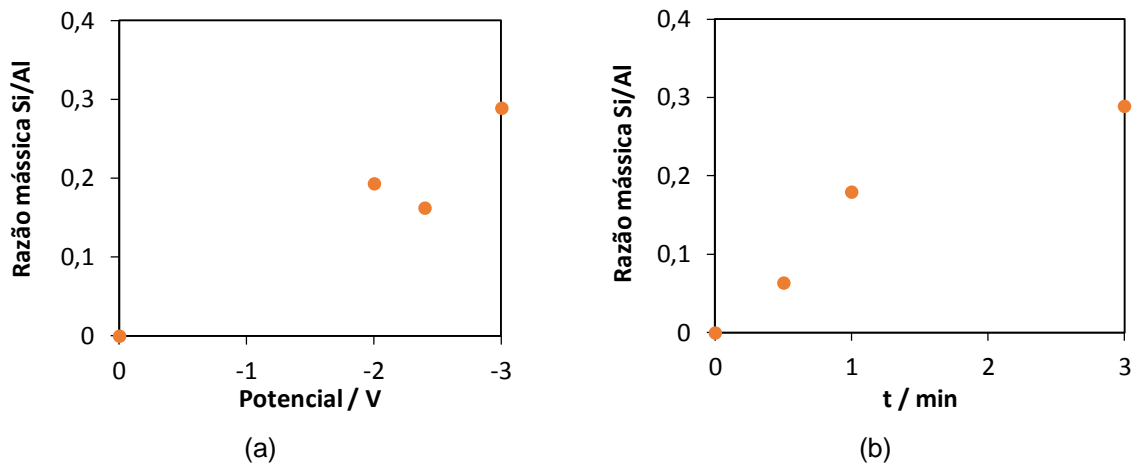


Figura 39: Razão mássica Si/Al para os potenciais aplicados a um tempo de deposição de 3 min (a) e para os tempos de deposição a um potencial de -3,0 V (b).

4.2.4. Protecção do substrato

4.2.4.1. Ângulos de contacto

As fotografias da injeção de água em cada amostra - Figura 40 – revelaram um filme hidrofílico, ou seja, com maior molhabilidade em relação ao substrato.

Os resultados do ângulo de contacto - Figura 42 – mostraram uma diminuição do ângulo de contacto à superfície com potenciais mais catódicos de electrodeposição. O ângulo de contacto para o substrato foi de 67° e o seu valor não variou com o tempo de forma significativa pelo que não se representou a sua variação em função do mesmo. Para potenciais abaixo de -2,4 V o espalhamento das gotas tornava o ângulo de contacto inferior a 12° , que corresponde ao limite inferior do aparelho, pelo que impossibilitou a medição nas amostras tratadas a potenciais mais negativos.

O ângulo de contacto médio das nove zonas foi representado em função do tempo – Figura 41 e o ângulo de contacto médio final (correspondente à média das nove zonas e de todos os instantes) em função da densidade de corrente – Figura 43.

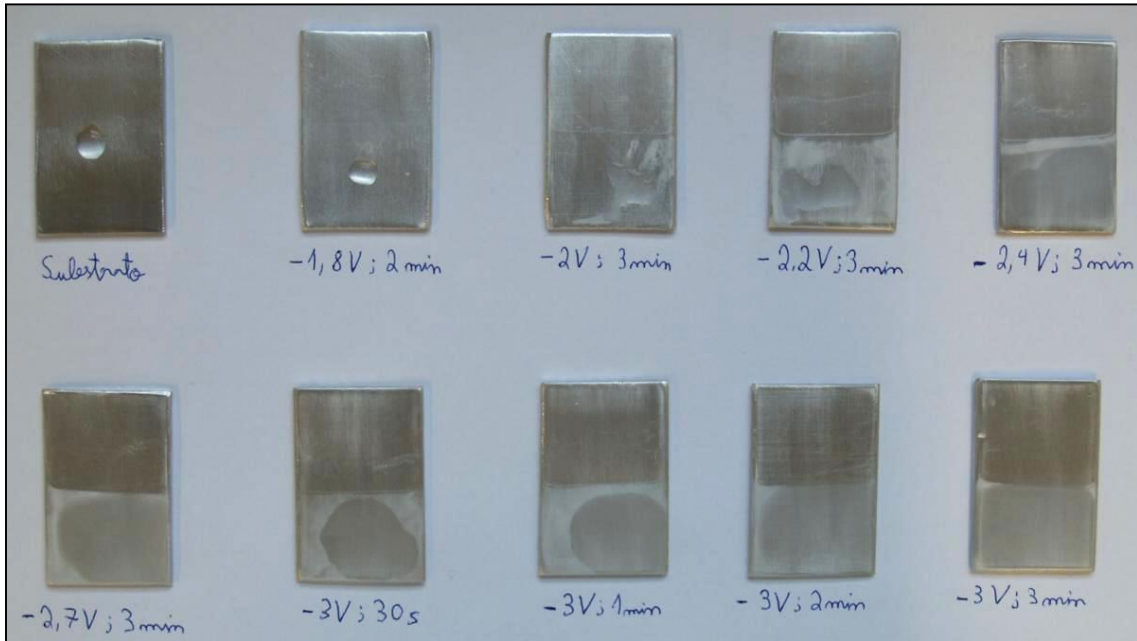


Figura 40: Inspeção visual dos ângulos de contacto para cada amostra ao injectar 20 μL de água na metade inferior da placa (onde ocorreu a deposição), evidenciando-se o carácter hidrofílico da primeira camada TEOS e APTES, e o respectivo espalhamento total do líquido a partir do potencial aplicado de - 2,4 V / 3 min de deposição.

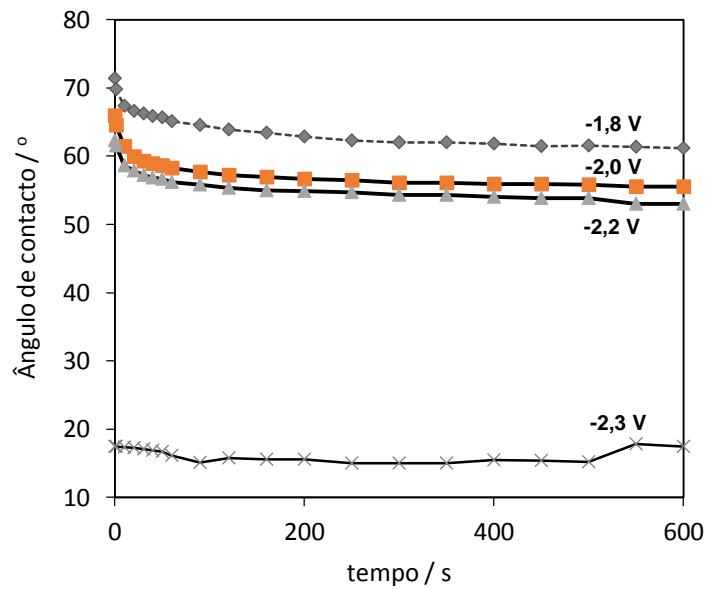


Figura 41: Ângulo de contacto em função do tempo para cada potencial aplicado na electrodeposição.

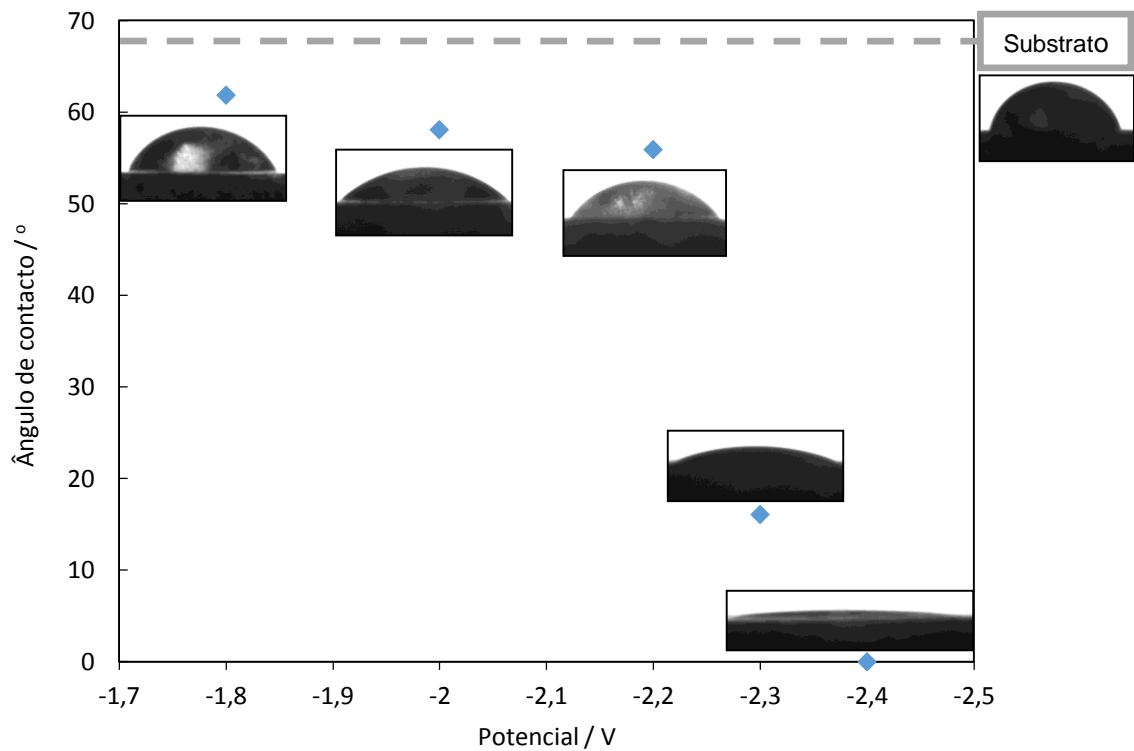


Figura 42: Ângulo de contacto médio em função do potencial aplicado na electrodeposição do filme de TEOS + APTES.

Verifica-se também que o ângulo de contacto é fortemente dependente da densidade da corrente final da electrodeposição (i_{180s}) para cada potencial aplicado, pois relaciona directamente o grau de deposição obtido com a característica hidrofílica do revestimento pretendida. Notou-se que o ângulo de contacto foi diminuindo para valores superiores de i_{180s} , verificando-se que uma camada mais espessa e homogénea deu origem a ângulos inferiores, atingindo mesmo o espalhamento total (0°).

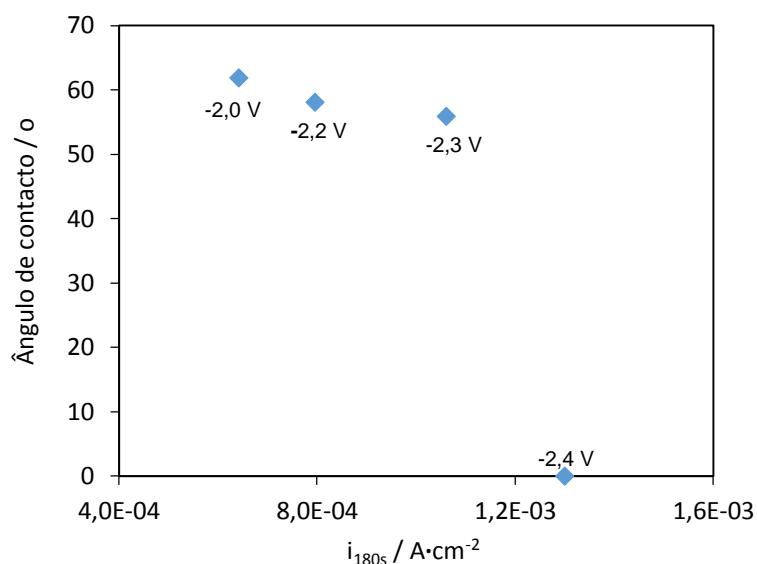


Figura 43: Ângulo de contacto médio em função da densidade de corrente no final da electrodeposição (i_{180s}).

4.2.4.2. Espectroscopia de impedância electroquímica

A eficácia de protecção do substrato por parte dos filmes foi testada recorrendo à espectroscopia de impedância electroquímica. No caso da primeira camada hidrofílica, a impedância das amostras imersas em NaCl 0,1 M apresentou elevado ruído pelo que foi necessário desprezar alguns pontos do espectro. Este facto deveu-se principalmente à existência de corrosão por picadas (*pitting*) [6,7,8,32,34] que é típica do alumínio e pode condicionar os ajustes de circuitos equivalentes. O procedimento neste caso consistiu em fazer o ajuste para os pontos disponíveis e, a partir das constantes obtidas, simular as curvas até uma frequência mais baixa, o que permitiu uma melhor análise visual dos diagramas de Nyquist e Bode, sem comprometer os valores obtidos para as constantes do circuito eléctrico equivalente.

4.2.4.2.1. Efeito do potencial aplicado na electrodeposição

Os espectros de impedância para um tempo de deposição electroforética fixo de 3 min, revelam um comportamento electroquímico em tudo semelhante ao do substrato, exceptuando às frequências mais elevadas [$\sim 3 \times 10^3$ Hz – ver Figura 44 (b)], onde houve uma ligeira variação no ângulo de fase. Contudo, os ajustes ao circuito equivalente mais simples não foram afectados de modo significativo, possuindo apenas uma constante de tempo. A primeira camada apresenta um ligeiro efeito barreira, com um aumento da impedância em relação ao substrato de quase uma ordem de grandeza após 1 hora de exposição - Figura 44. Este efeito é no entanto temporário, atingindo-se

valores de impedância da ordem do observado no substrato nú, após 24 h de imersão (Figura 46 e Figura 47).

A capacidade da dupla camada eléctrica rondou $10^{-6} \text{ F}\cdot\text{cm}^{-2}\cdot\text{s}^{-1}$ (C_{DC}) e sugere que a área de contacto com o substrato das amostras diminuiu com a presença dos revestimentos ($10^{-7} \text{ F}\cdot\text{cm}^{-2}\cdot\text{s}^{-1}$ para o substrato), já que a capacidade é proporcional à área - Figura 48. À partida, não houve destruição ou remoção da camada num período de 24 h visto que não há uma tendência clara de variação da capacidade com o tempo de imersão.

A resistência do electrólito (R_S) rondou sempre $100 \text{ Ohm}\cdot\text{cm}^2$ e a resistência à transferência de carga (R_P) permite corroborar as conclusões dos parágrafos anteriores porque o facto de ser superior para as amostras revestidas indica menor área de substrato exposta e a aproximação dos seus valores após 24 h também justifica a inexistência de um efeito barreira durável – ver Figura 49.

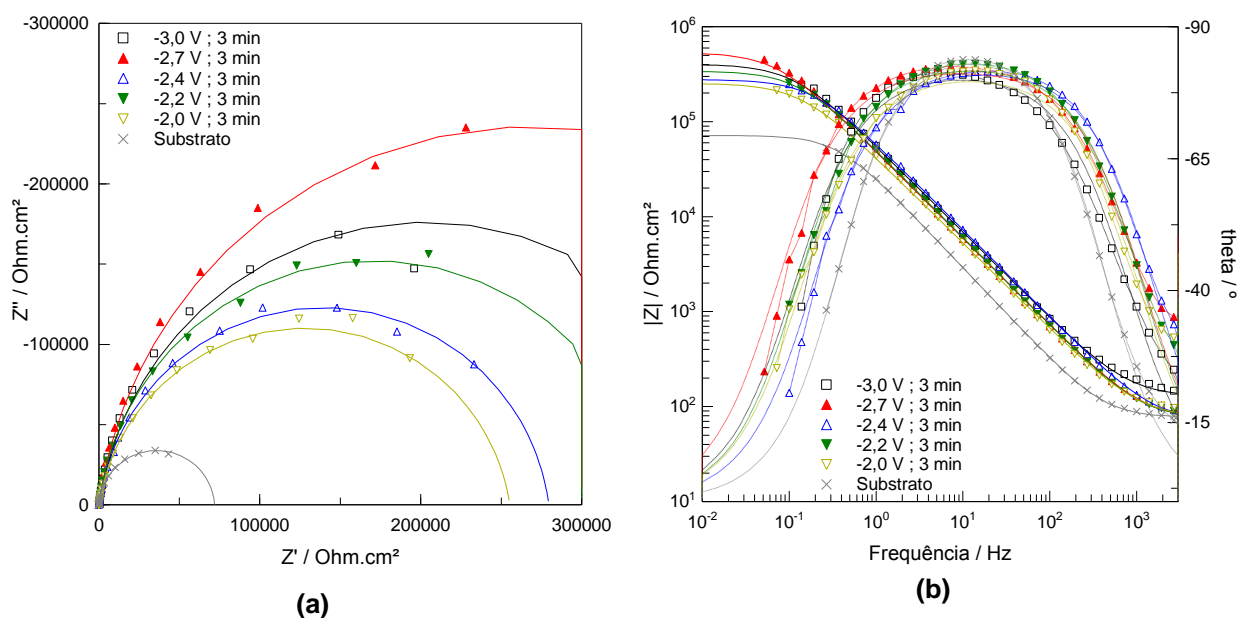


Figura 44: Espectros de impedância das amostras com tempo de electrodeposição de 3 min relativas à 1ª camada de TEOS+APTES após 1 h de imersão em NaCl 0,1 M, com rectas de ajuste ao circuito equivalente.

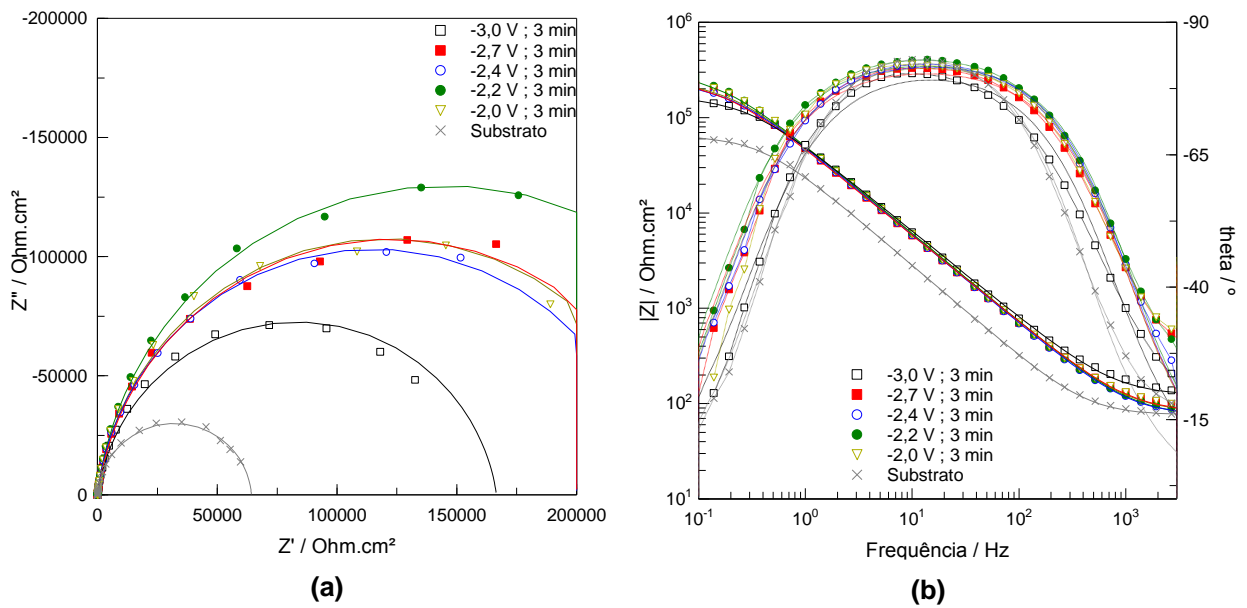


Figura 45: Espectros de impedância das amostras com tempo de electrodeposição de 3 min relativas à 1ª camada de TEOS+APTES após 4 h de imersão em NaCl 0,1 M, com rectas de ajuste ao circuito equivalente.

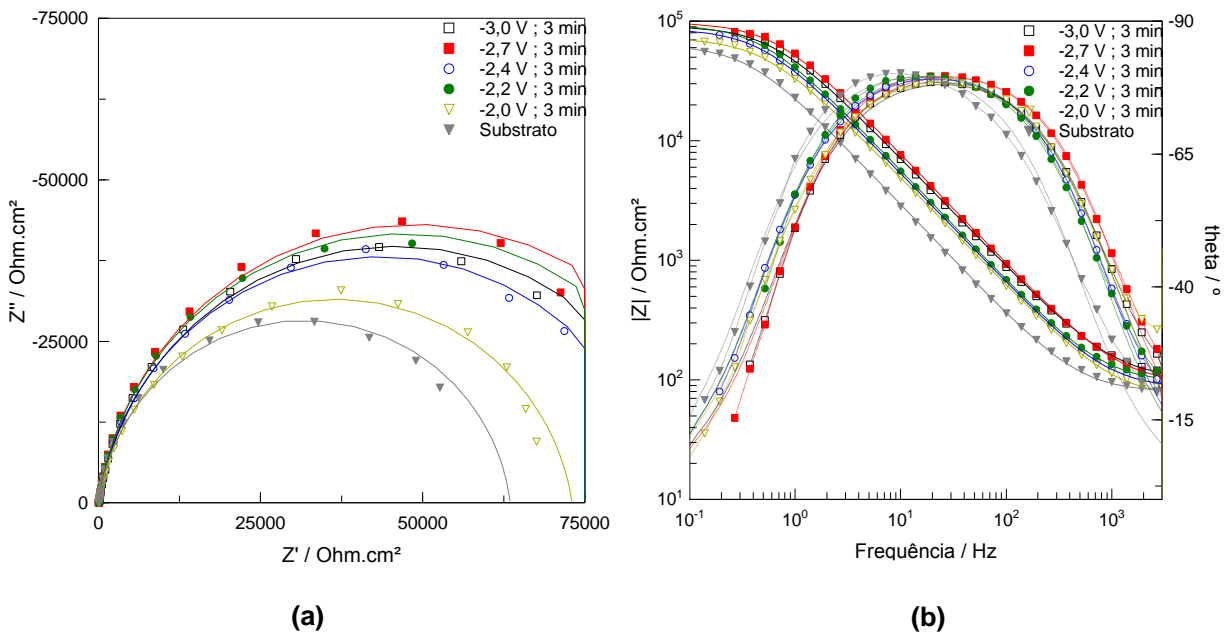


Figura 46: Espectros de impedância das amostras com tempo de electrodeposição de 3 min relativas à 1ª camada de TEOS+APTES após 24 h de imersão em NaCl 0,1 M, com rectas de ajuste ao circuito equivalente.

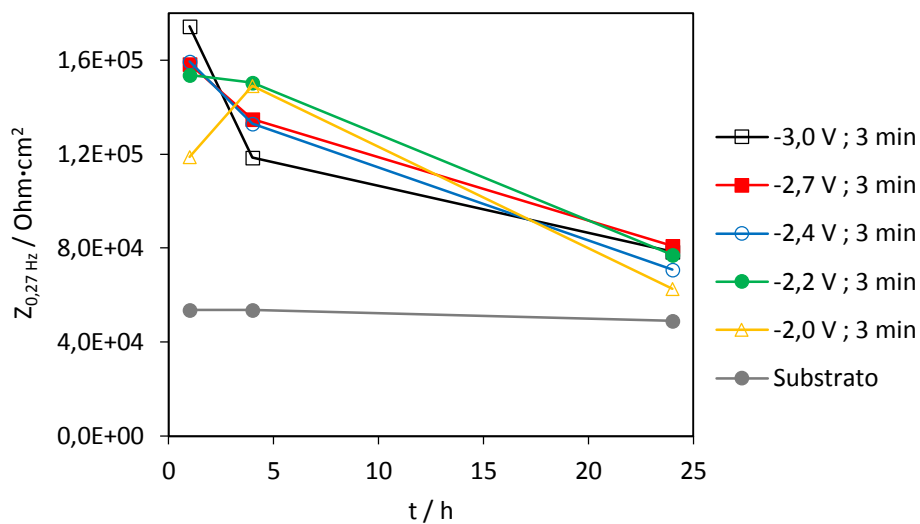


Figura 47: Impedância a 0,27 Hz ($Z_{0,27 \text{ Hz}}$) em função do tempo de imersão em NaCl 0,1 M para a primeira camada, a um tempo fixo de deposição de 3 min.

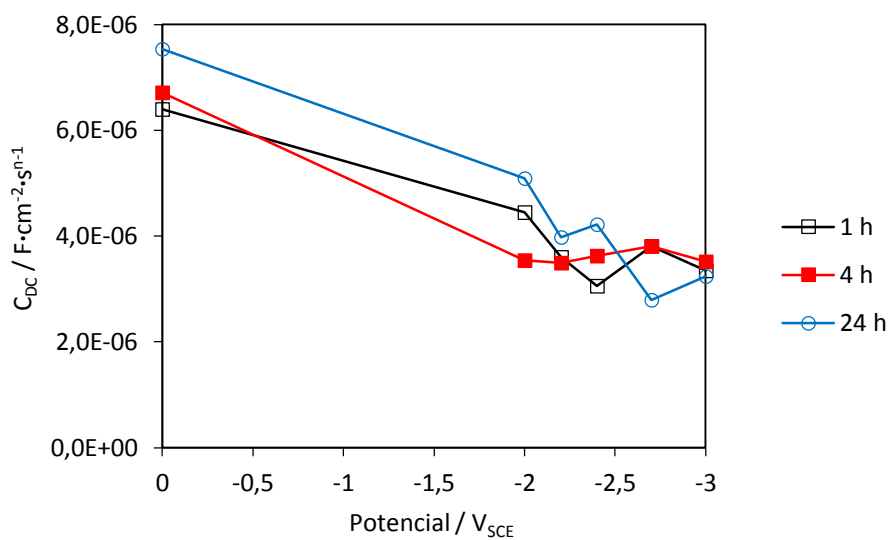


Figura 48: Capacidade da dupla camada eléctrica (C_{DC}) em função do potencial aplicado na electrodeposição para as diversas amostras da primeira camada. Rectas para cada instante de imersão em NaCl 0,1 M, a um tempo fixo de deposição de 3 min.

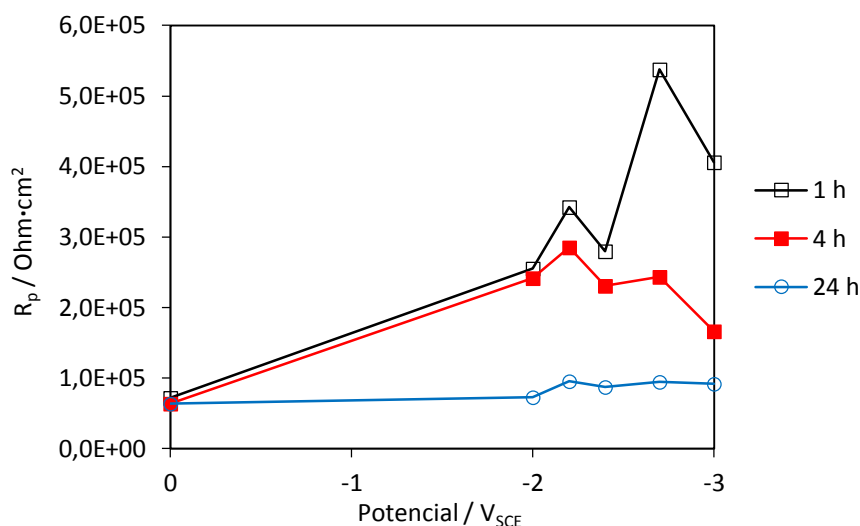
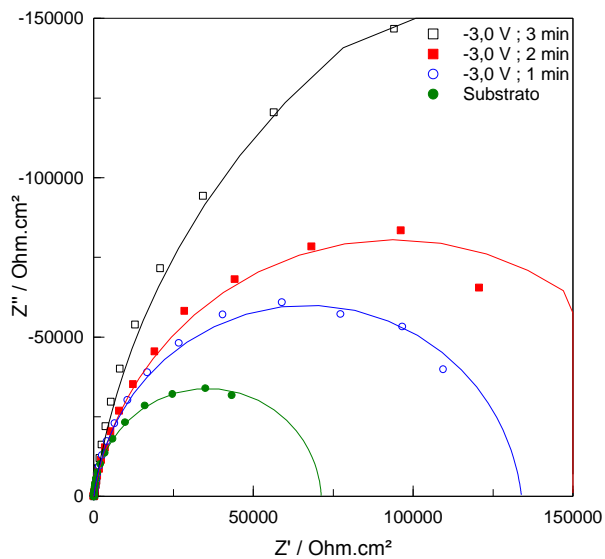


Figura 49: Resistência à transferência de carga (R_p) em função do potencial aplicado na electrodeposição para as diversas amostras da primeira camada. Rectas para cada instante de imersão em NaCl 0,1 M, a um tempo fixo de deposição de 3 min.

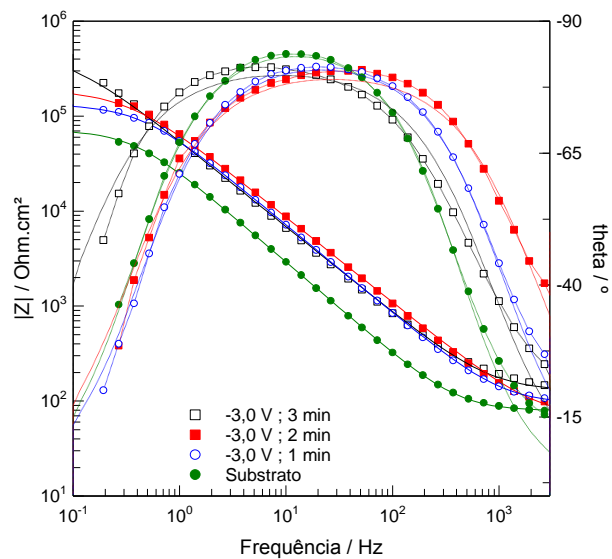
4.2.4.2.2. Efeito do tempo de electrodeposição

Foi analisado o efeito do tempo da electrodeposição, com o potencial fixo de -3,0 V e tempos de deposição de 1,2 e 3 min. Os principais resultados são: uma maior impedância e resistência à transferência de carga para um maior tempo de deposição (figuras 50 a 53), confirmando novamente que a espessura do filme obtido aumenta com o tempo a que a amostra esteve sujeita ao potencial aplicado. Deste modo, retiraram-se as mesmas ilações quanto à impedância e durabilidade, sendo que maior espessura equivale a uma cobertura mais prolongada do alumínio porque o líquido demora mais tempo a penetrar os poros.

Quanto à capacidade da dupla camada eléctrica, a presença de um revestimento mais espesso não aparentou ter efeito sobre a área exposta do substrato visto que os valores são muito próximos para os diferentes tempos de deposição a cada instante de imersão em NaCl (Figura 54). Assim, considerando estes factos, é seguro afirmar que a homogeneidade das camadas criadas ao potencial de -3,0 V é conseguida até para um tempo de deposição curto de 1 min, mas a espessura desta camada será a menor.

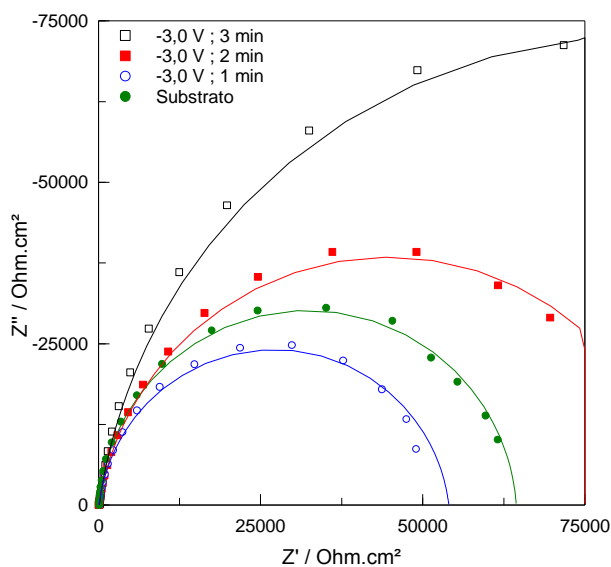


(a)

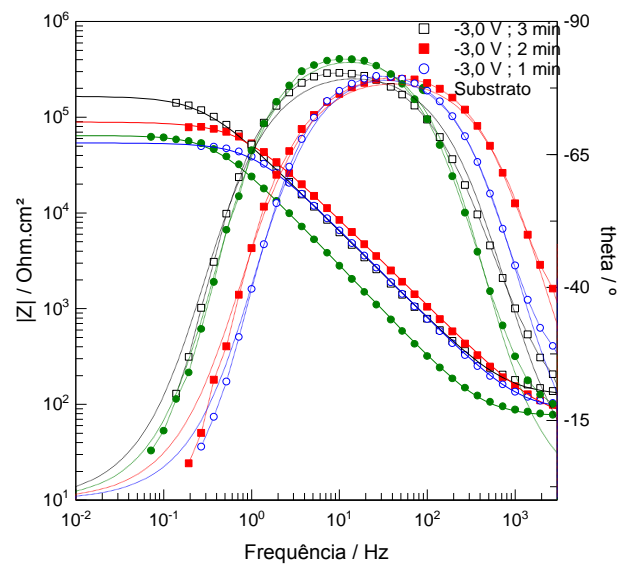


(b)

Figura 50: Espectros de impedância das amostras com um potencial aplicado de electrodeposição de -3,0 V relativas à 1ª camada de TEOS+APTES após 1 h de imersão em NaCl 0,1 M, com rectas de ajuste ao circuito equivalente.



(a)



(b)

Figura 51: Espectros de impedância das amostras com um potencial aplicado de electrodeposição de -3,0 V relativas à 1ª camada de TEOS+APTES após 4 h de imersão em NaCl 0,1 M, com rectas de ajuste ao circuito equivalente.

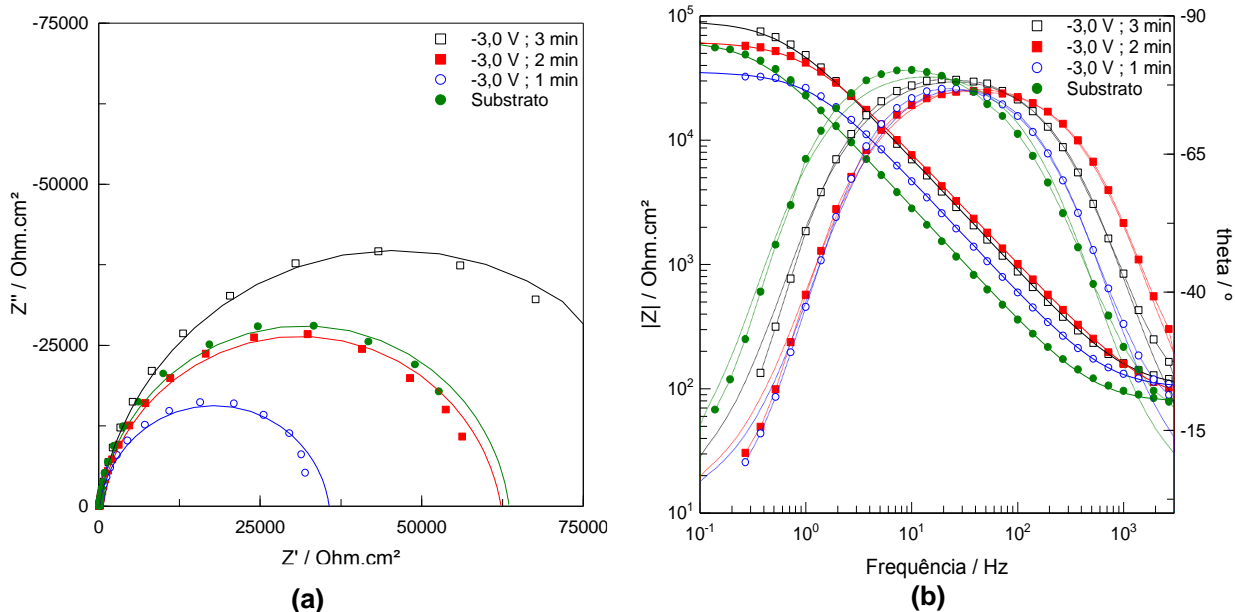


Figura 52: Espectros de impedância das amostras com um potencial aplicado de electrodeposição de -3,0 V relativos à 1ª camada de TEOS+APTES após 24 h de imersão em NaCl 0,1 M, com rectas de ajuste ao circuito equivalente.

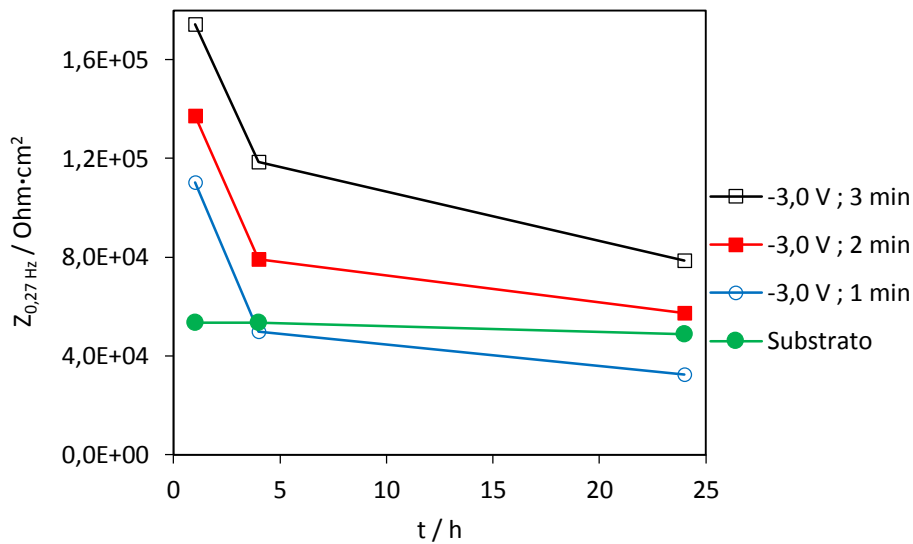


Figura 53: Impedância a 0,27 Hz ($Z_{0,27 \text{ Hz}}$) em função do tempo de imersão em NaCl 0,1 M para as diferentes amostras da primeira camada, a um potencial fixo de deposição de -3,0 V.

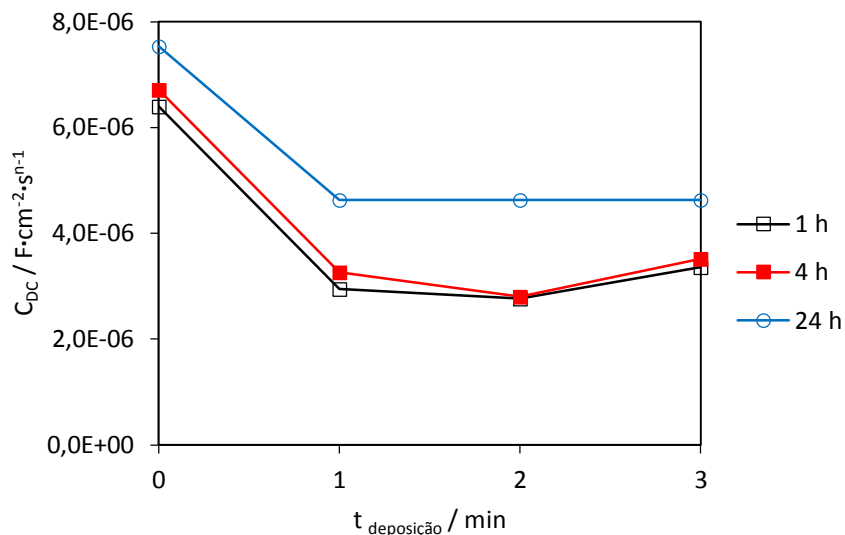


Figura 54: Capacidade da dupla camada eléctrica (C_{DC}) em função do tempo de electrodeposição para as diversas amostras da primeira camada. Rectas para cada instante de imersão em NaCl 0,1 M, a um potencial fixo de deposição de -3,0 V.

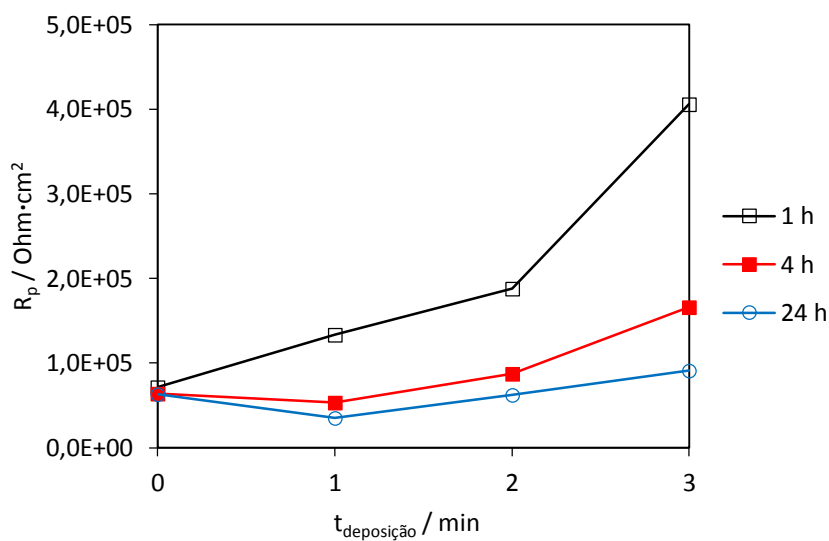


Figura 55: Resistência à transferência de carga (R_p) em função do tempo de electrodeposição para as diversas amostras da primeira camada. Rectas para cada instante de imersão em NaCl 0,1 M, a um potencial fixo de deposição de -3,0 V.

4.3. Deposição da camada hidrofóbica por imersão

4.3.1. Análise morfológica e composicional dos revestimentos

4.3.1.1. Inspeção visual

O aspecto visual da camada de PhTMS é semelhante ao TEOS e APTES visto que esta é transparente e, portanto, não detectável a olho nú.

4.3.1.2. Microscopia electrónica de varrimento (SEM)

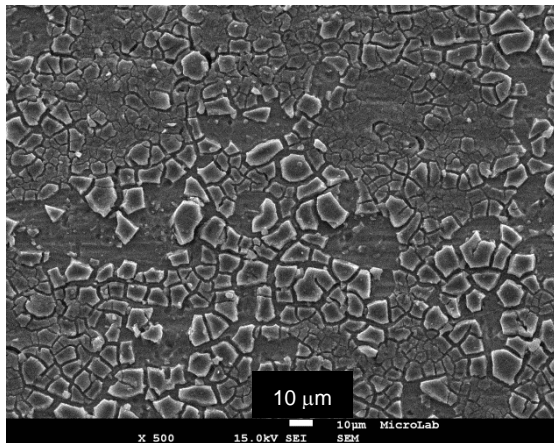
Notou-se para a segunda camada um aspecto de lama seca muito fissurado - Figura 56 (a) - que se deve à imersão, isto por não ser visível a um grau tão acentuado na primeira camada, e ao tratamento térmico prolongado a temperaturas elevadas (190° C) para promover a densificação do revestimento bicamada. A análise EDS da amostra a -2,0 V numa zona espessa - Figura 56 (d) - revelou elevados teores de silício e oxigénio, ou seja, um aumento da quantidade de silanos presentes em relação à primeira camada (ver Tabela VII). Relativamente à análise EDS de uma zona fissurada - Figura 56 (f), também se verificaram os picos de silício e oxigénio recorrentes do subcapítulo 4.2 e, portanto, a primeira camada continua presente nestas zonas. Desta forma, a imersão não resultou numa deposição tão homogénea como para o método electroforético.

Para a amostra que foi sujeita a um potencial de -2,4 V, foi possível verificar um aspecto semelhante ao caso anterior - Figura 57 (a,b) - mas com a diferença de que na análise EDS o teor em alumínio foi inferior, evidenciando uma cobertura superior (Tabela VII). Verificou-se a mesma estrutura para o potencial de -2,7 V mas, no entanto, a análise EDS demonstrou uma cobertura praticamente total do substrato nas zonas mais espessas - Figura 58 (d).

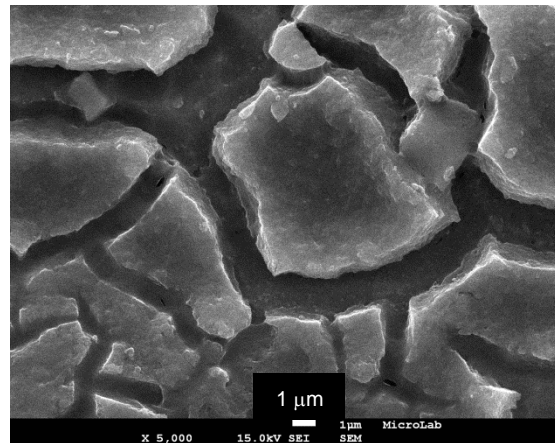
Passando ao potencial de -3,0 V, notaram-se formações de aglomerados esféricos (Figura 59) que não foram detectadas anteriormente. Estes aglomerados parecem corresponder a zonas em que se acumulou líquido aquando da evaporação, resultando em concentrações superiores localizadas de silano, limitando e definindo a estrutura do filme. A análise EDS a uma destas esferas confirmou a afirmação *a priori* visto que não foi identificada a presença do elemento da liga (Tabela VII). Convém referir que, para os diferentes tempos de deposição electroforética (1,2 e 3 min), existem sempre estes aglomerados e tal não se verificou para qualquer outro potencial, de onde foi possível inferir que apenas para estes potenciais existem as condições necessárias para que se dê este fenómeno. Uma ampliação numa destas formações - Figura 59 (c,d) - revelou uma superfície com rugosidade, mas não com resolução suficiente para visualizar ao nível molecular como foi o caso para o TEOS e

APTES sob a forma de alvéolos ou couve-flor. Logo, o PhTMS não se encontrou dentro do limite de detecção por parte do microscópio JEOL.

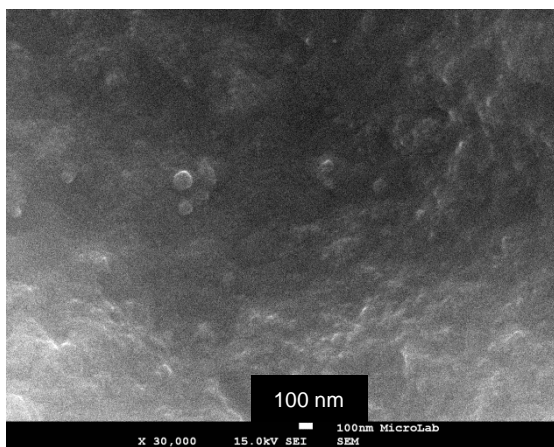
Por fim, a análise EDS a uma zona de fissura para -3,0 V e 3 min revelou que, para este potencial mais negativo, até estas áreas escuras tiveram acesso à aderência por parte da segunda camada, visto que existem picos consideráveis de silício e alumínio - Figura 60 (d). Adicionalmente, este facto corroborou a teoria de que, neste caso, as fissuras são dotadas de maior espessura em relação a potenciais menos negativos e foi possível verificar, novamente, as estruturas moleculares tridimensionais no seu interior (Figura 60 (c) e Figura 61(c)).



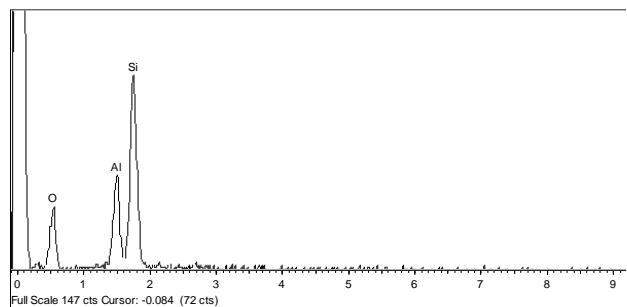
(a)



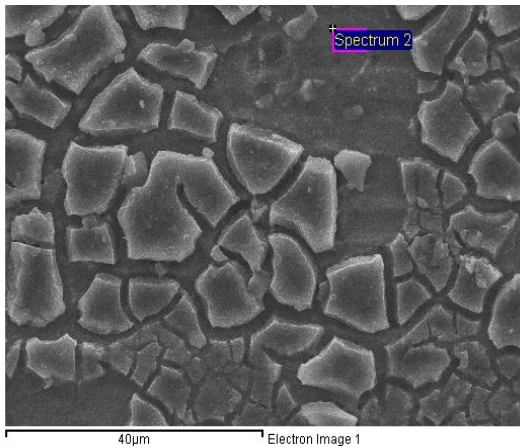
(b)



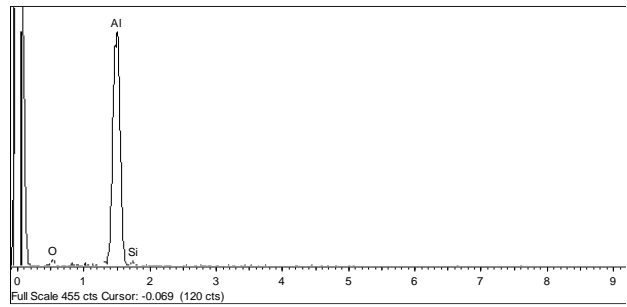
(c)



(d)

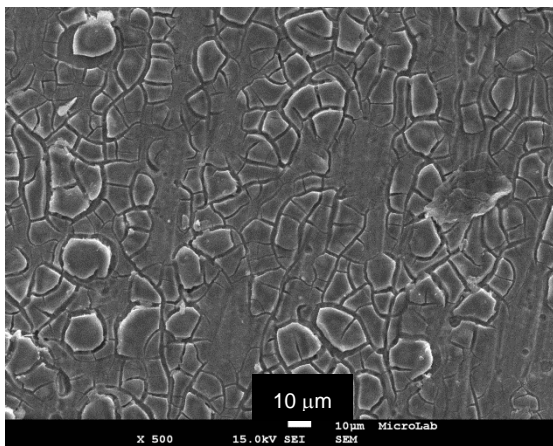


(e)

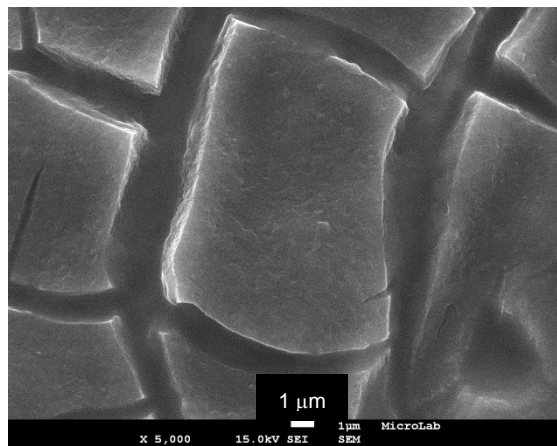


(f)

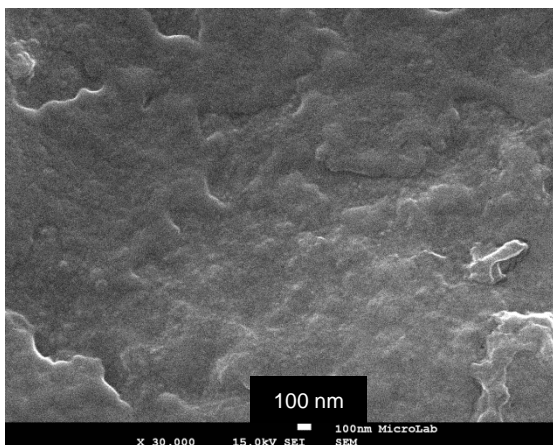
Figura 56: Micrografias do revestimento obtido a $-2,0\text{ V} / 3\text{ min}$ (a,b), incluindo uma zona espessa (c) e respectiva análise por EDS (d). Adicionalmente, fez-se a análise EDS de uma zona de fissura marcada pelos limites rosa (e,f).



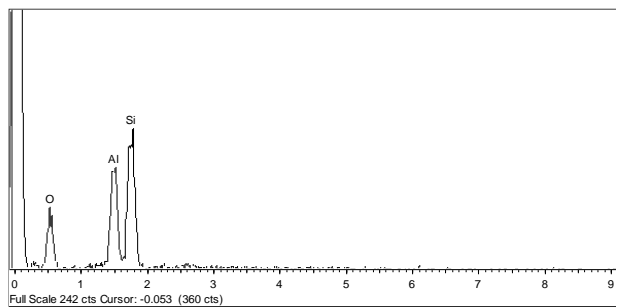
(a)



(b)

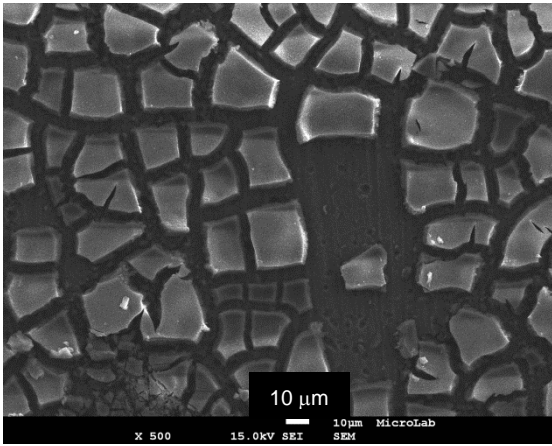


(c)

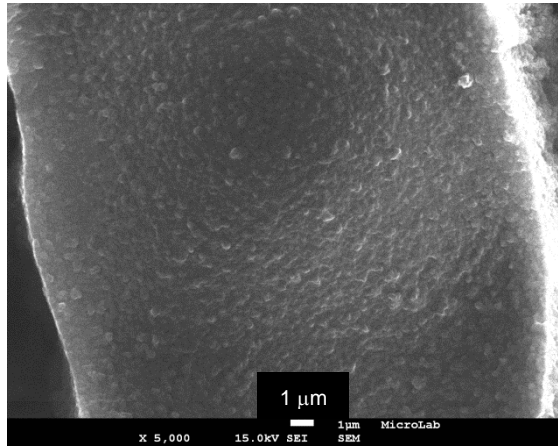


(d)

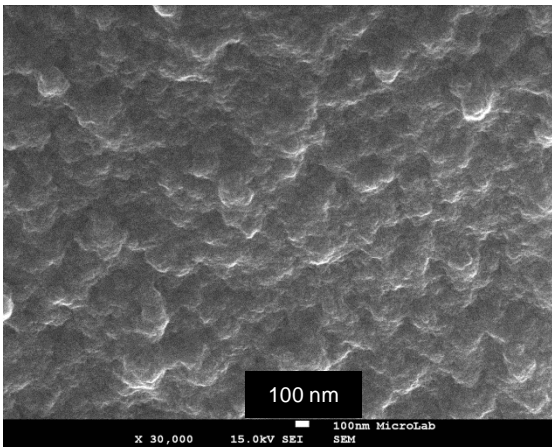
Figura 57: Micrografias do revestimento obtido a $-2,4\text{ V} / 3\text{ min}$ (a,b), para uma zona espessa (c) e respectiva análise por EDS de uma destas zonas (d).



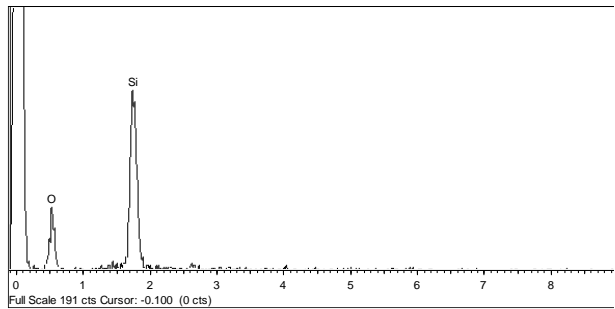
(a)



(b)

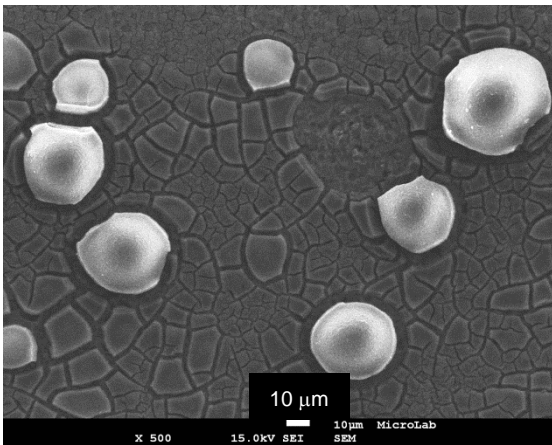


(c)

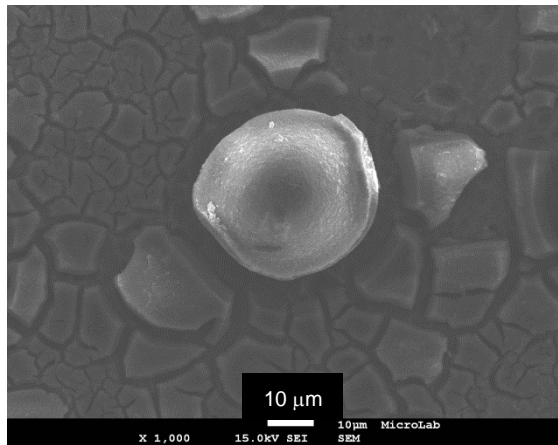


(d)

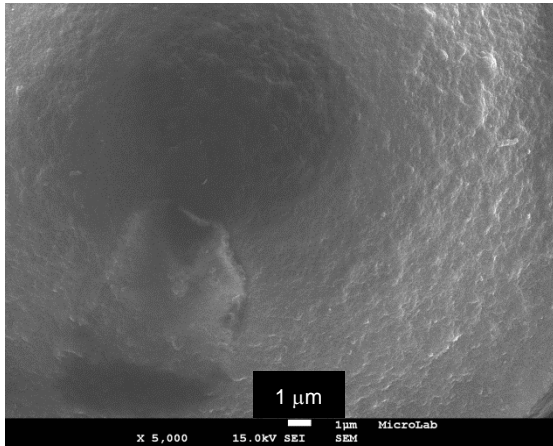
Figura 58: Micrografias do revestimento obtido a $-2,7\text{ V} / 3\text{min}$ (a,b), para uma zona espessa (c) e respectiva análise por EDS desta zona (d).



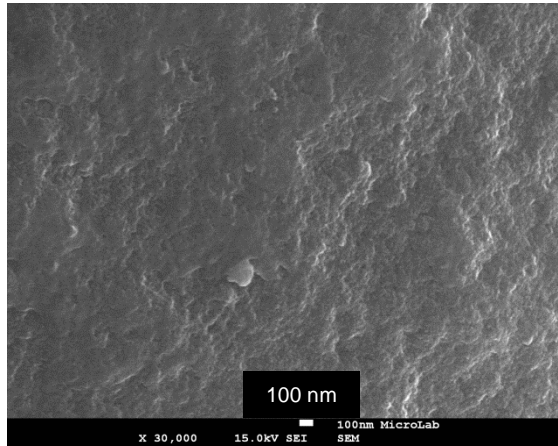
(a)



(b)

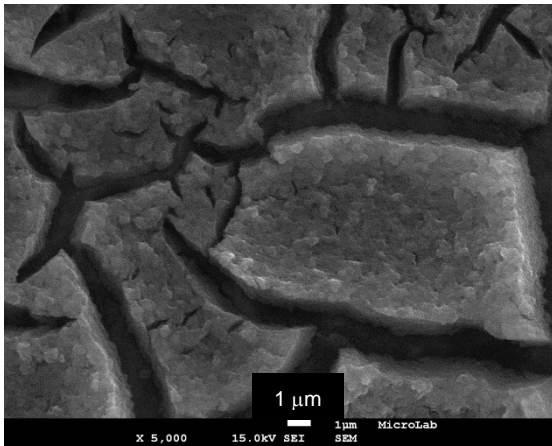


(c)

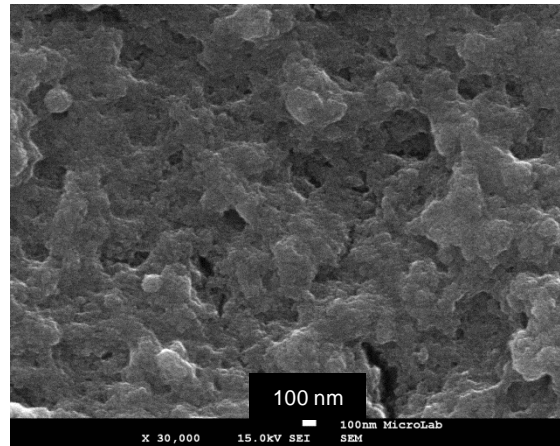


(d)

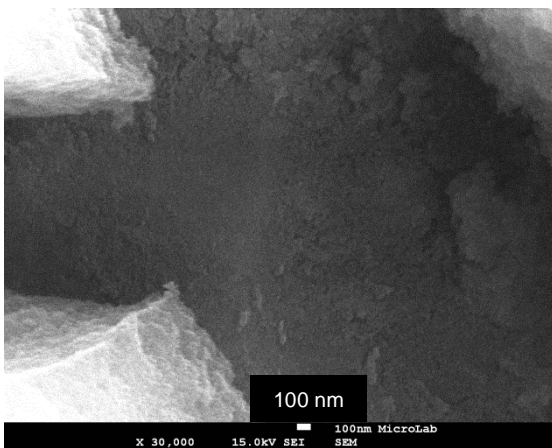
Figura 59: Micrografias do revestimento obtido a -3,0 V / 3 min, evidenciando-se uma zona em que se forma um agregado esférico de silanos, que aparenta ter sido removido (a,b) e a ampliação de uma zona correspondente a um destes agregados esféricos (c,d).



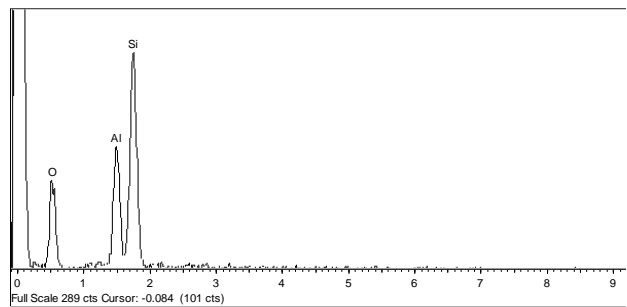
(a)



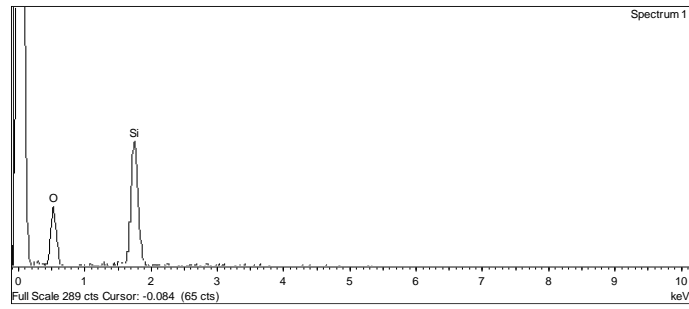
(b)



(c)

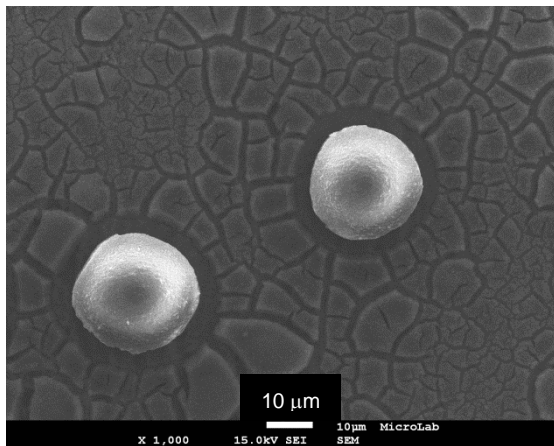


(d)

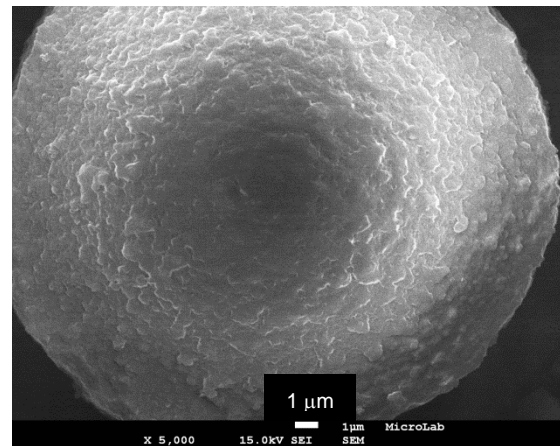


(e)

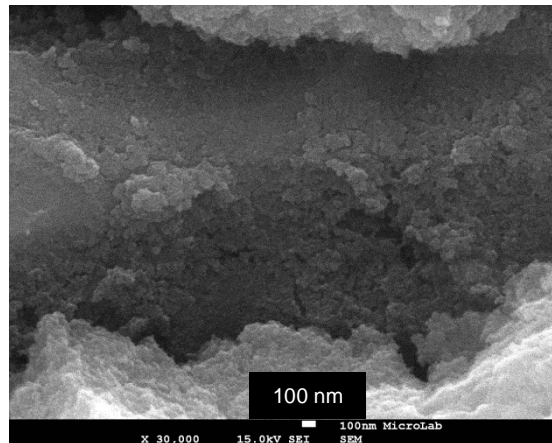
Figura 60: Micrografias e EDS da amostra -3,0 V / 3 min, com ênfase numa zona espessa da camada (a,b) e numa zona de fissura (c). As respectivas análises por EDS correspondem à zona de fissura (d) e à zona espessa (e).



(a)



(b)



(c)

Figura 61: Micrografias do revestimento obtido a -3,0 V / 2 min notando-se a existência das esferas de silanos (a,b,c).

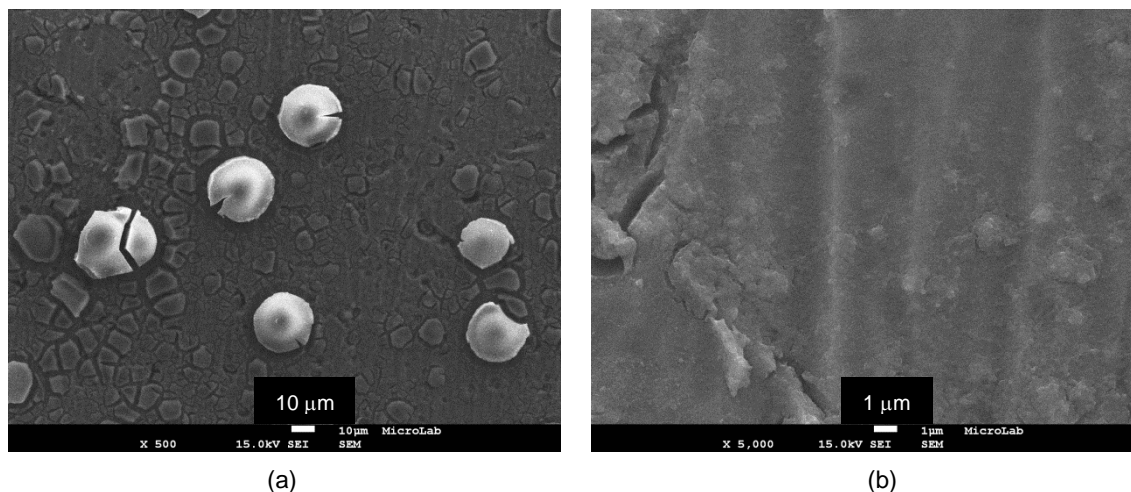


Figura 62: Micrografias do revestimento obtido a -3,0 V / 1 min, notando-se a presença de agregados “desfeitos”.

Tabela VII: Composições mássicas obtidas por EDS em relação aos elementos: Ferro (Fe), Crómio (Cr), Níquel (Ni), Oxigénio (O) e Silício (Si) para a segunda camada depositada em Al.

Tempo de deposição	Amostra	Al / % (m/m)	O / % (m/m)	Si / % (m/m)
3 min	Substrato	96,29	3,71	0
	-2,0 V	16,16	38,87	44,98
	-2,0 V (fissura)	87,62	9,19	3,19
	-2,4 V	21,52	39,90	38,58
	-2,7 V (zona espessa)	0	46,89	53,11
	-2,7 V (fissura)	86,32	8,83	4,85
	-3,0 V (aglomerado)	0	54,80	45,20
1 min	-3,0 V	17,82	42,67	39,52
	-3,0 V (fissura)	11,43	43,86	44,71
	-3,0 V (fissura)	75,39	15,34	9,27

As fissuras deveram-se a uma série de factores, descritos de seguida. O tratamento térmico é o principal, pois parte deste fenómeno teve origem numa secagem demasiado rápida do revestimento dado que a amostra foi inserida no forno após a estabilização da temperatura no seu interior até 190° C. A fim de colmatar esta secagem repentina, diminuir a temperatura do tratamento para um valor inferior aos 190° C seria vantajoso. Consultando um estudo realizado sobre tratamentos térmicos de revestimentos sol-gel [33], retirou-se que uma temperatura de 130° C, um tempo de tratamento de 2 h e um aquecimento de 2° C / min levariam a um grau de conversão próximo de 100% para este processo de secagem.

Por outro lado, as fissuras podem ter sido causadas por não ter sido usado um tempo de envelhecimento suficiente antes de proceder ao transporte das amostras para o forno [10] visto que estas foram imediatamente colocadas no seu interior após deposição. Um envelhecimento de um dia antes de proceder ao tratamento térmico pode revelar-se vantajoso porque a extensão das ligações cruzadas no gel confere maior resistência à rede porosa.

Para testar se os factores anteriores foram responsáveis pelo aspecto de lama seca, procedeu-se a um envelhecimento de um dia após cada uma das deposições e um tratamento de 2 horas às temperaturas de 120° C, 130° C e 150° C. Os melhores resultados foram para a temperatura de 150° C e o aspecto final revelou-se compacto e menos fissurado pelo que, certamente, o impedimento à penetração do líquido no substrato foi melhorado – ver Figura 63.

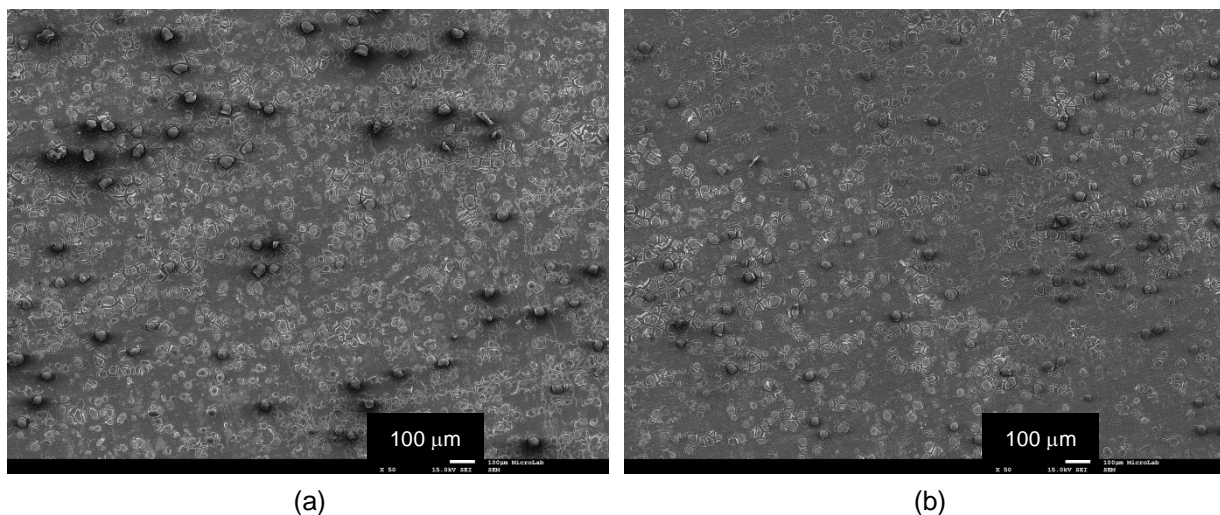


Figura 63: Micrografias dos revestimentos obtidos com o tratamento térmico do procedimento experimental (a) e para o tratamento térmico a 150° C sugerido para eliminar a fissuração (b).

4.3.2. Protecção do substrato

4.3.2.1. Ângulos de contacto

A hidrofobicidade da segunda camada foi confirmada pelas fotografias a olho nú – Figura 64 – e pelo ângulo de contacto, que é sempre superior a 100° - Figura 65. Neste caso, não houve variação do ângulo do contacto em função do tempo, provavelmente porque o líquido não se infiltra nos poros. A deposição electroforética é assim determinante na qualidade do filme obtido por imersão visto que se verificou um aumento dos ângulos de contacto para as amostras em que o potencial aplicado nesta primeira etapa foi mais negativo. Isto sublinha a importância que a camada hidrofílica tem para garantir uma aderência e homogeneidade por parte da hidrofóbica e verificaram-se, para o potencial

de -3,0 V e 3 min de deposição, ângulos de contacto da ordem dos 130°, o que corresponde a um valor bastante próximo da superhidrofobicidade.

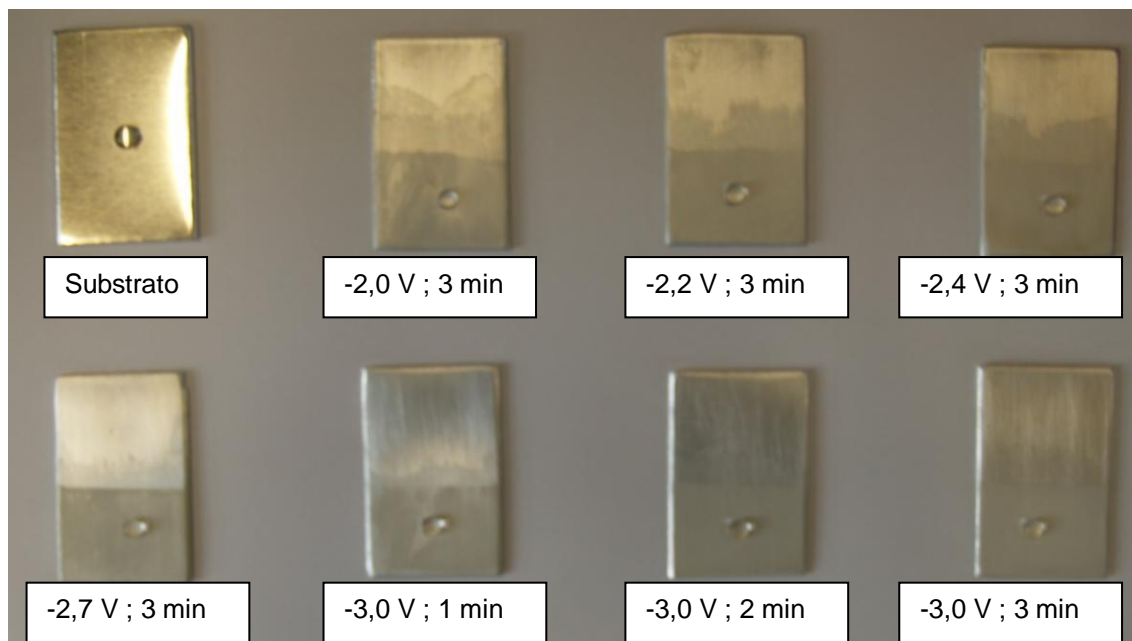


Figura 64: Inspecção visual dos ângulos de contacto para cada amostra ao injectar 20 μL de água na metade inferior da placa (local onde ocorreu a deposição), evidenciando-se o carácter hidrofóbico da segunda camada de PhTMS.

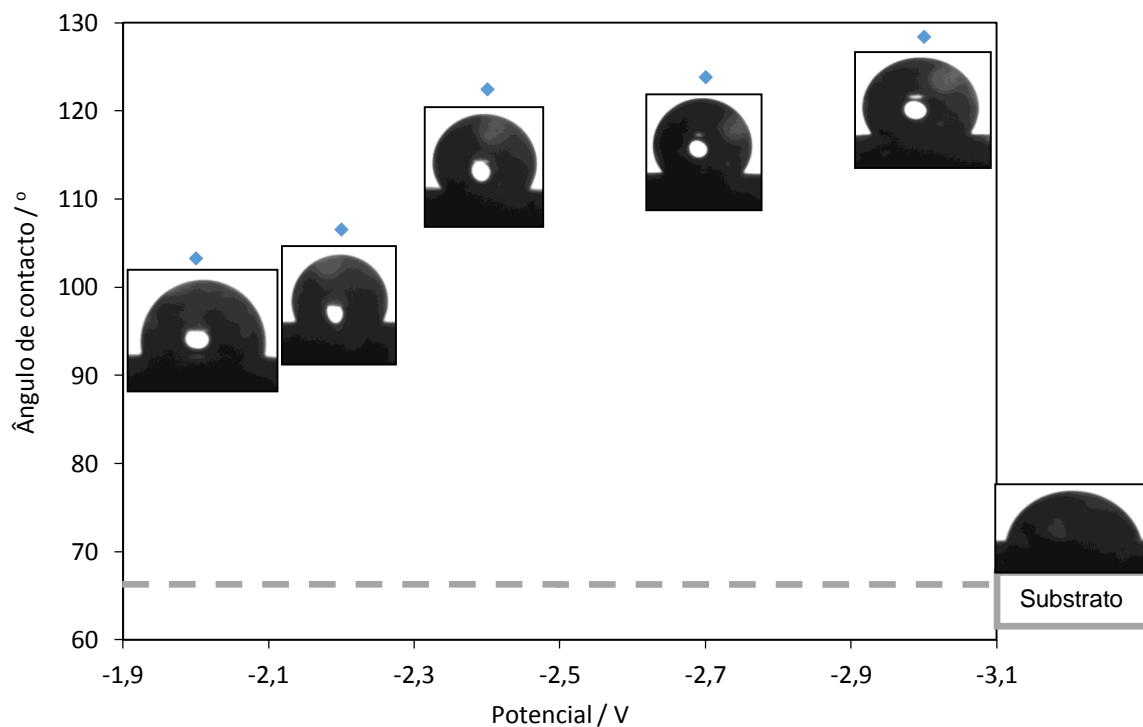


Figura 65: Variação do ângulo de contacto médio em função do potencial aplicado na electrodeposição.

Analisou-se ainda a variação dos ângulos de contacto para diferentes tempos de deposição electroforética, a um potencial de deposição fixo de -3,0 V. Notou-se que a tendência geral é a de um aumento do ângulo com o tempo, o que nem sempre se verificou, mas há uma clara diferença de $\sim 5^\circ$ de 1 minuto para 2 e 3 minutos.

4.3.2.2. Espectroscopia de impedância electroquímica

Para as amostras com bicamada foram observadas duas constantes de tempo, sendo a das altas frequências atribuída à resistência oferecida pelo interior dos poros (R_{por}) e à capacidade do filme em si (C_{filme}) e a das baixas frequências aos processos electroquímicos na superfície do substrato.

O comportamento dos ângulos de fase a frequências elevadas foi caracterizado pelo seu aumento até valores muito negativos de aproximadamente -90° . Para testar a causa para esta instabilidade, colocou-se um condensador (fio de platina) em paralelo com o eléctrodo de referência para melhorar a comunicação entre potencióstato/célula/eléctrodo [29] – ver Figura 66.

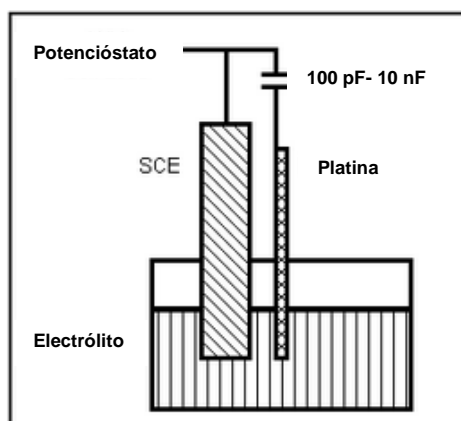


Figura 66: Montagem eléctrodo de referência + fio de platina em paralelo.

Este aumento nos valores do ângulo de fase foi mais visível para as amostras com dupla camada visto que a hidrofobicidade faz com que a comunicação entre o eléctrodo de referência e o substrato seja comprometida. Como é possível observar na Figura 67, o ângulo de fase às frequências mais elevadas já decresce utilizando o condensador pelo que se garantiu, deste modo, que o potencial DC vem do eléctrodo de referência e o potencial AC do fio de platina. No entanto, as medições de impedância foram efectuadas sem recurso a esta ferramenta, pelo que a presença de ângulos de fase perto dos -90° foi observada nos resultados dos subcapítulos seguintes.

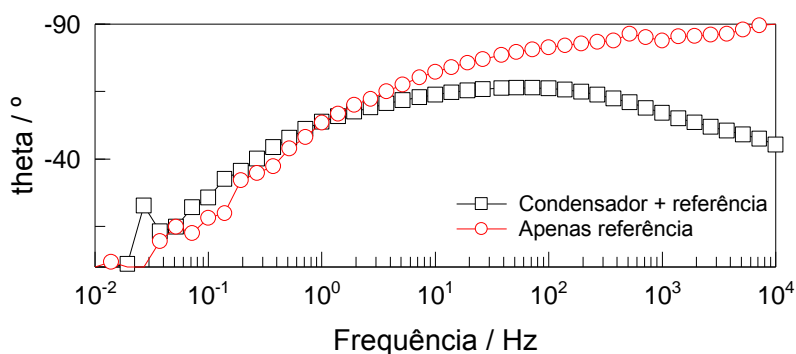


Figura 67: Ângulos de fase para a amostra bicamada $-3,0 \text{ V}_{\text{SCE}}$; 3 min com e sem uso de condensador em paralelo ao eléctrodo de referência.

4.3.2.2.1. Efeito do potencial aplicado na electrodeposição

Este efeito foi abordado novamente para um tempo fixo de deposição electroforética de 3 min, estendendo os tempos de imersão em NaCl até um período de 7 dias para avaliar a durabilidade da camada hidrofóbica visto que era desta que se esperava um maior grau de protecção.

Logo após 1 h de imersão, verificaram-se impedâncias superiores a $10^6 \text{ Ohm}\cdot\text{cm}^2$ por parte das amostras $-2,4 \text{ V}$; $-2,7 \text{ V}$ e $-3,0 \text{ V}$ (Figura 68) e, portanto, mais próximas de uma diferença de duas ordens de grandeza em relação ao substrato nú. Assim, confirmou-se que esta camada é mais eficaz, pois protege mais o substrato até passado um dia de imersão. Contudo, os valores de impedância diminuíram consideravelmente após as 24 horas (passaram da ordem de $10^6 \text{ Ohm}\cdot\text{cm}^2$ para $10^5 \text{ Ohm}\cdot\text{cm}^2$ – Figura 70) mas continuaram a ser maiores do que os relativos à primeira camada (inferiores a $10^5 \text{ Ohm}\cdot\text{cm}^2$). Para os restantes instantes em que se fizeram medições, até mesmo após uma semana, a maioria das amostras revelou impedâncias superiores a $10^5 \text{ Ohm}\cdot\text{cm}^2$. Ou seja, o líquido demorou cerca de um dia a infiltrar-se nos poros tal como para a primeira camada, mas para os restantes dias não há uma diminuição significativa da impedância pois o filme é durável. Esta durabilidade é facilmente identificada observando a Figura 71 e a Figura 72, em que se vê o carácter não oscilatório nos valores da impedância a uma frequência de 1 Hz de 1 a 7 dias. Dos resultados relativos às resistências, quer à transferência de carga (R_p) como para o interior dos poros (R_{por}), retiraram-se exactamente as mesmas ilações em relação à impedância, pois estes são conceitos intrinsecamente relacionados (figuras 75 e 76).

A capacidade da camada dupla eléctrica registou valores na ordem de grandeza de $10^{-8} \text{ F}\cdot\text{cm}^{-2}\cdot\text{s}^{-1}$, muito inferiores aos da primeira camada hidrofílica que rondaram os $10^{-6} \text{ F}\cdot\text{cm}^{-2}\cdot\text{s}^{-1}$. Concluiu-se assim por analogia que foi obtida uma maior cobertura do substrato após a imersão da camada de PhTMS, nomeadamente, para as amostras com potenciais mais negativos de deposição e, conseqüentemente, com maior espessura. Adicionalmente, houve um ligeiro aumento da capacidade da camada dupla eléctrica com o tempo de imersão (Figura 73), ao contrário do que se

tinha verificado para a primeira camada, de onde resulta uma possível remoção de camada em certas zonas, embora de um modo ligeiro, dado que a área exposta aumenta. Os resultados para a capacidade do filme foram em tudo semelhantes (Figura 74).

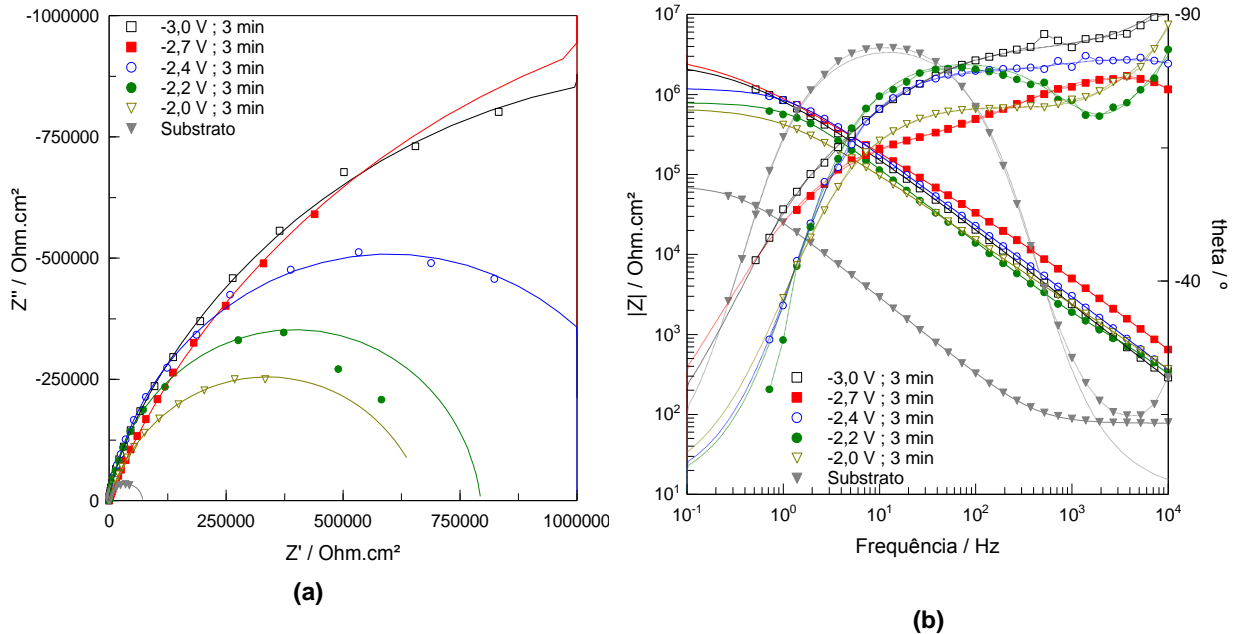


Figura 68: Espectros de impedância das amostras com tempo de electrodeposição de 3 min relativas à camada dupla após 1 h de imersão em NaCl 0,1 M, com rectas de ajuste ao circuito equivalente.

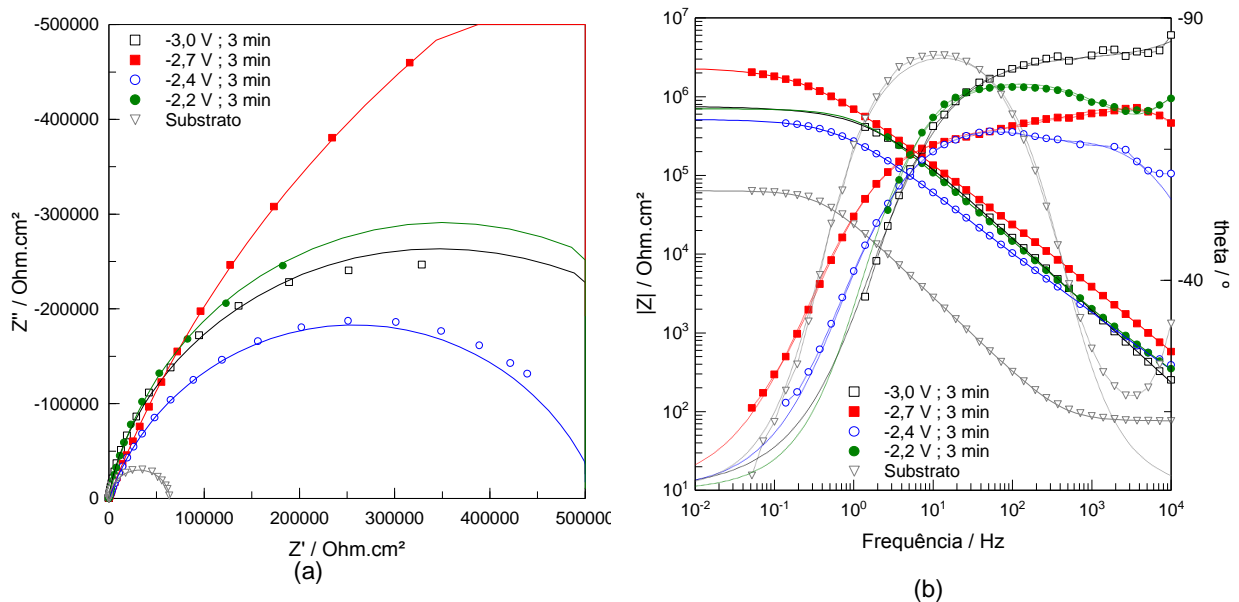


Figura 69: Espectros de impedância das amostras com tempo de electrodeposição de 3 min relativas à camada dupla após 4 h de imersão em NaCl 0,1 M, com rectas de ajuste ao circuito equivalente.

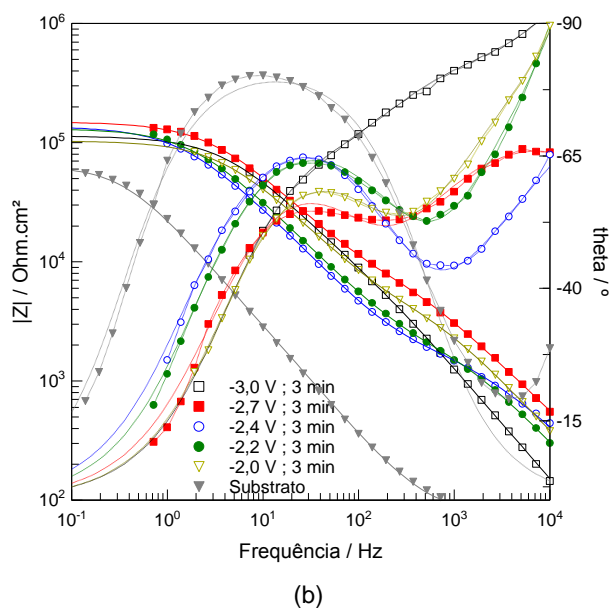
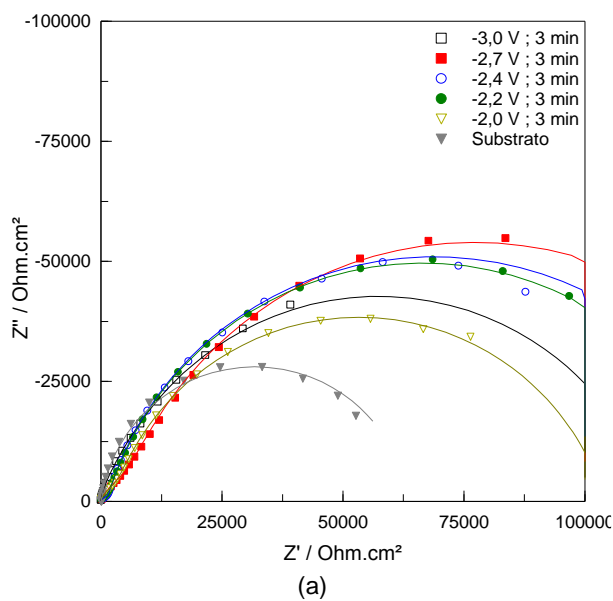


Figura 70: Espectros de impedância das amostras com tempo de electrodeposição de 3 min relativas à camada dupla após 24 h de imersão em NaCl 0,1 M, com rectas de ajuste ao circuito equivalente.

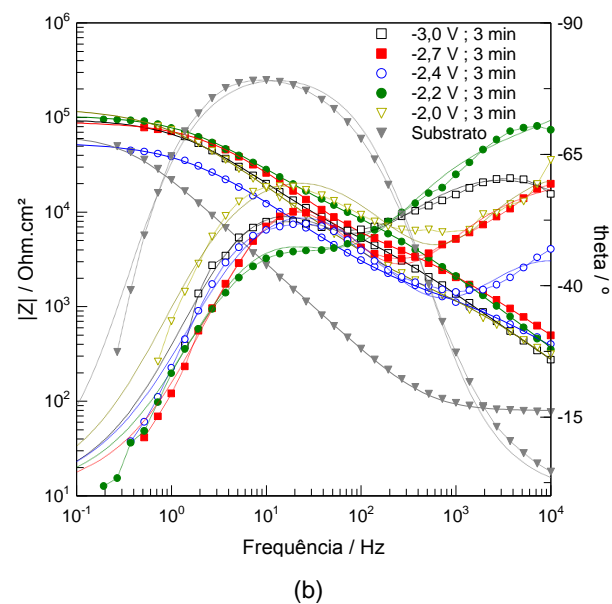
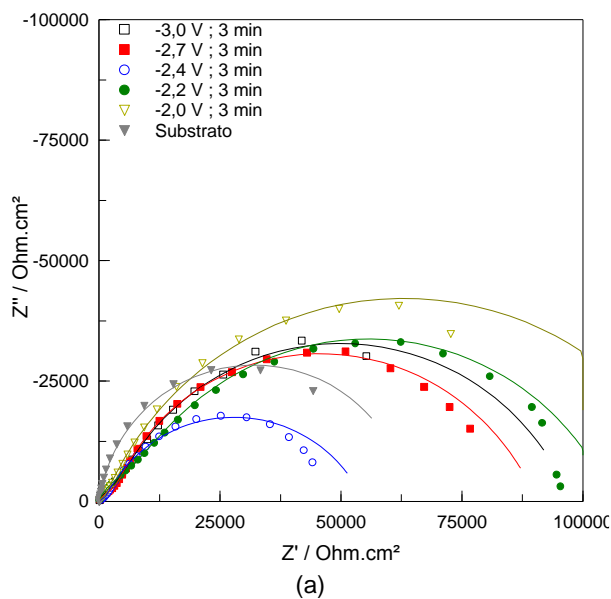


Figura 71: Espectros de impedância das amostras com tempo de electrodeposição de 3 min relativas à camada dupla após 7 dias de imersão em NaCl 0,1 M, com rectas de ajuste ao circuito equivalente.

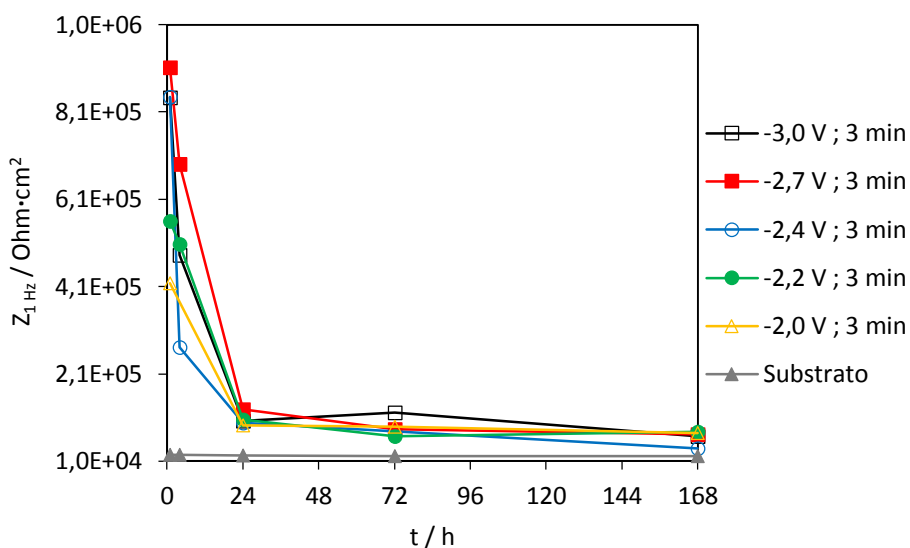


Figura 72: Impedância a 1 Hz ($Z_{1\text{ Hz}}$) em função do tempo de imersão em NaCl 0,1 M para as diferentes amostras com bicamada, a um tempo fixo de deposição de 3 min.

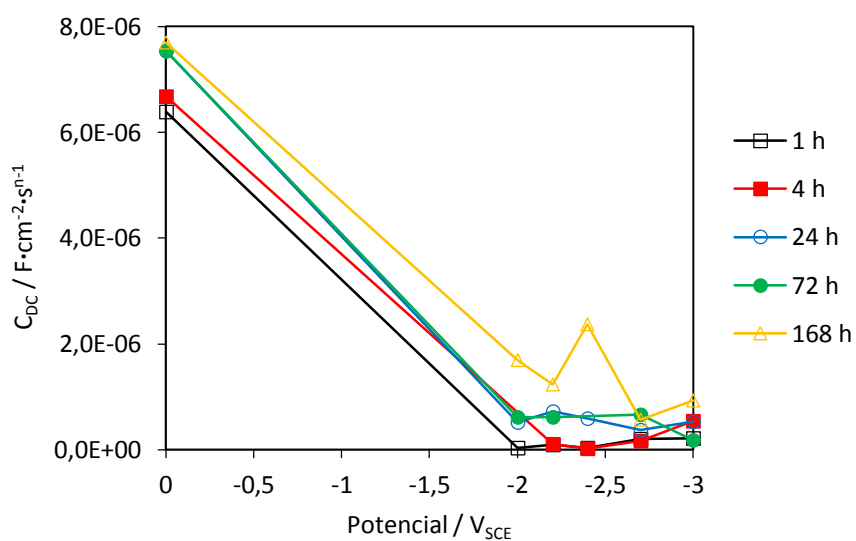


Figura 73: Capacidade da dupla camada eléctrica (C_{DC}) em função do potencial aplicado na electrodeposição para as diversas amostras com bicamada. Rectas para cada instante de imersão em NaCl 0,1 M, a um tempo fixo de deposição de 3 min.

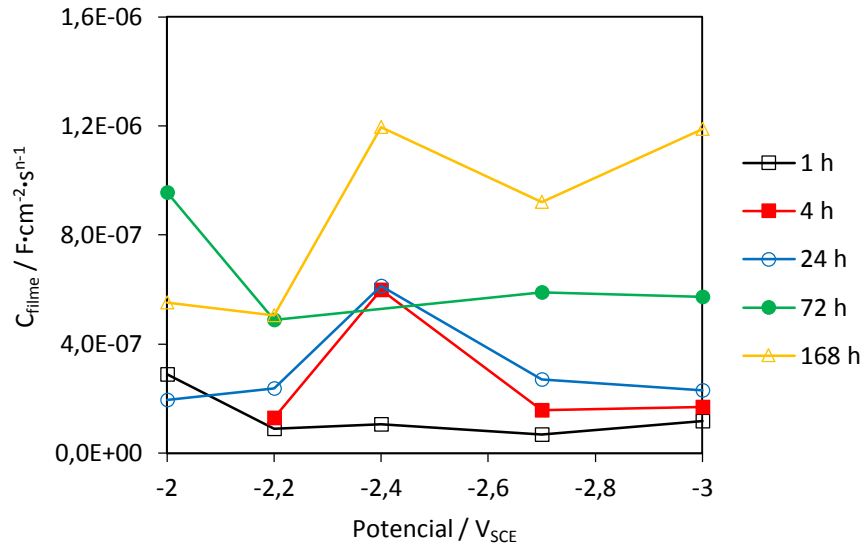


Figura 74: Capacidade do filme (C_{filme}) em função do potencial aplicado na electrodeposição para as diversas amostras com bicamada. Rectas para cada instante de imersão em NaCl 0,1 M, a um tempo fixo de deposição de 3 min.

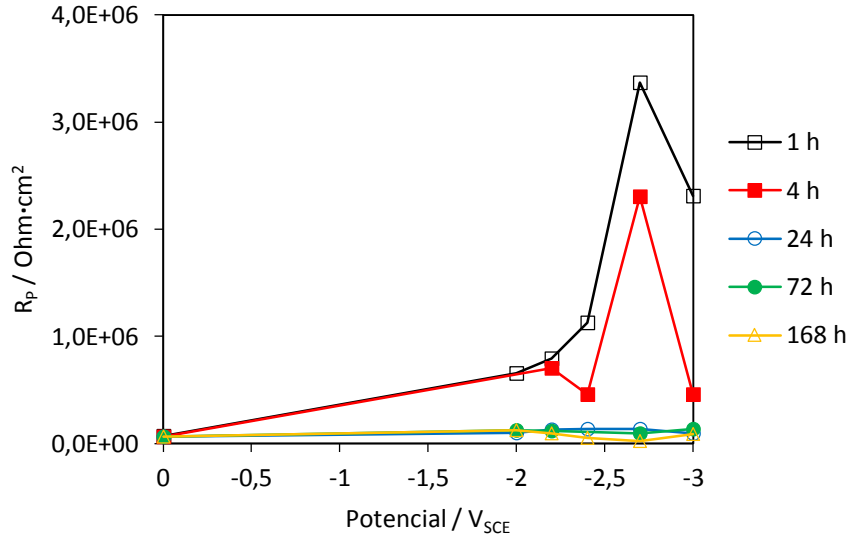


Figura 75: Resistência à transferência de carga (R_p) em função do potencial aplicado na electrodeposição para as diversas amostras com bicamada. Rectas para cada instante de imersão em NaCl 0,1 M, a um tempo fixo de deposição de 3 min.

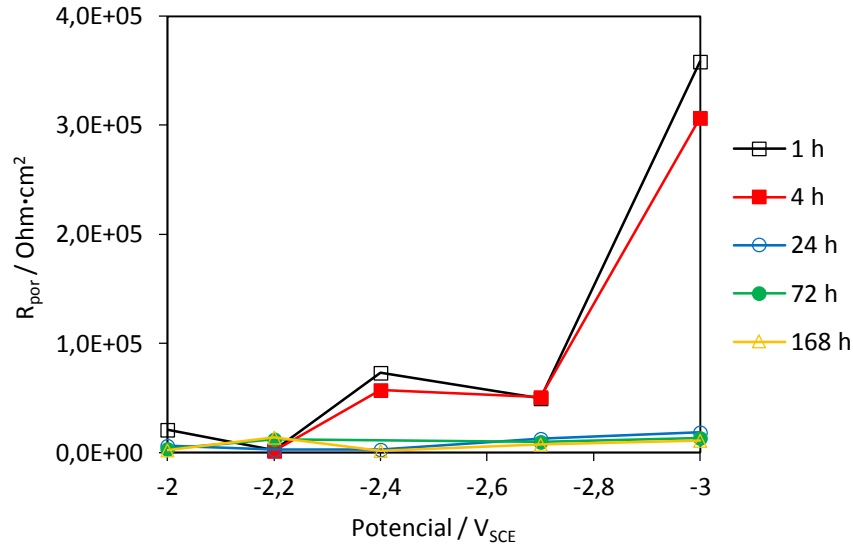


Figura 76: Resistência dos poros (R_{por}) em função do potencial aplicado na electrodeposição para as diversas amostras com bicamada. Rectas para cada instante de imersão em NaCl 0,1 M, a um tempo fixo de deposição de 3 min.

4.3.2.2. Efeito do tempo de electrodeposição

O efeito do tempo de electrodeposição foi o mesmo que o verificado para a primeira camada – ver figuras 77 a 85. Isto justifica-se tendo em conta que a espessura da segunda camada depende directamente da espessura da primeira, pois estas agregam-se por afinidade hidrofílica/hidrofóbica. Assim, a única diferença que foi notada correspondeu a um aumento da capacidade do filme (C_{filme}) para maiores tempos de electrodeposição (Figura 83).

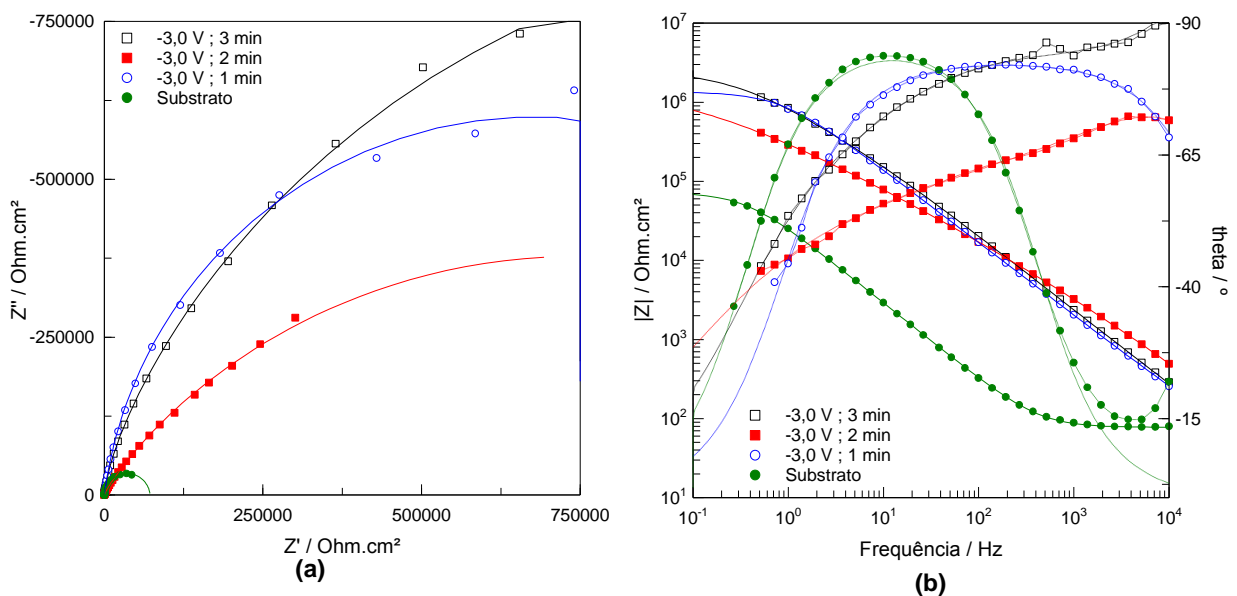


Figura 77: Diagramas de Nyquist (a) e Bode (b) das amostras com um potencial aplicado de electrodeposição de

-3,0 V relativas à camada dupla após 1 h de imersão em NaCl 0,1 M, com rectas de ajuste ao circuito equivalente.

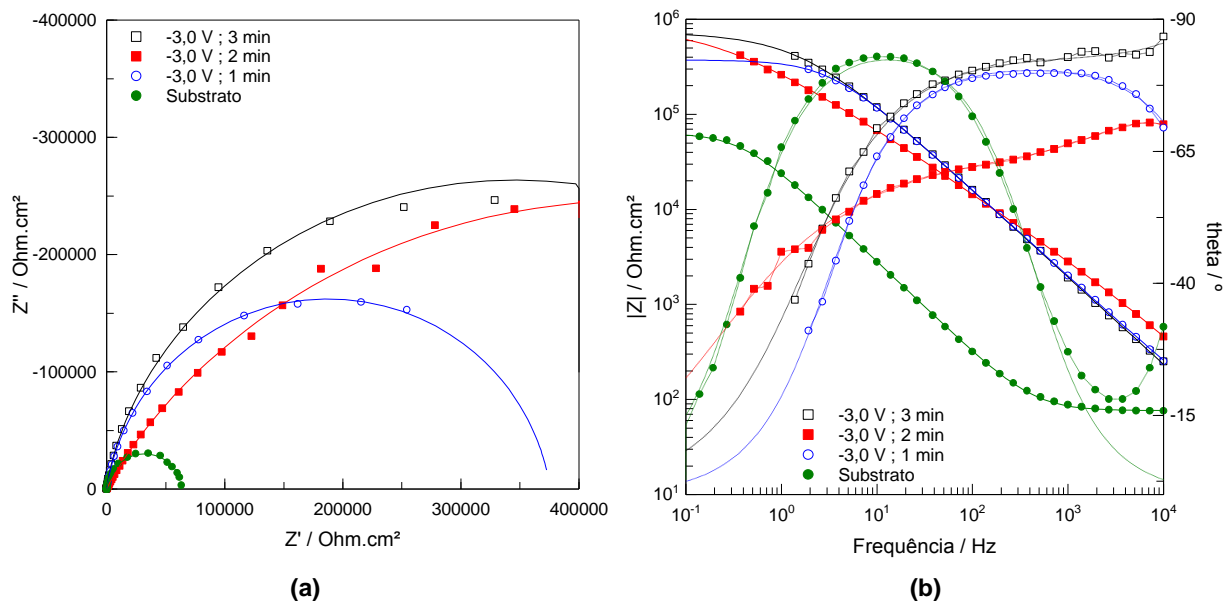


Figura 78: Diagramas de Nyquist (a) e Bode (b) das amostras com um potencial aplicado de electrodeposição de -3,0 V relativas à camada dupla após 4 h de imersão em NaCl 0,1 M, com rectas de ajuste ao circuito equivalente.

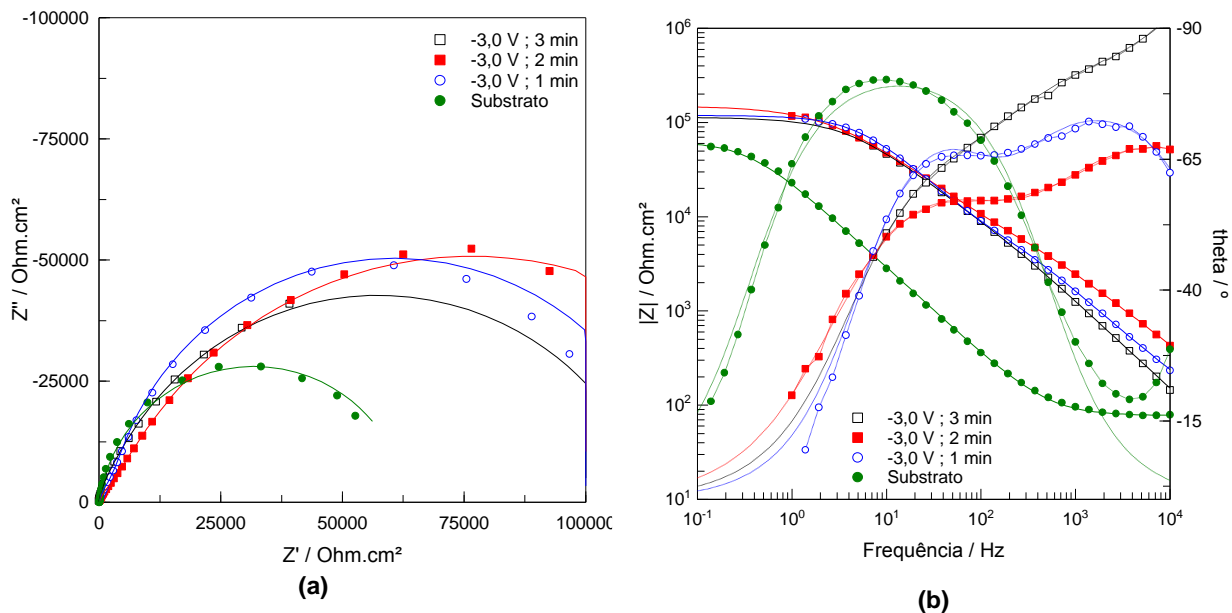


Figura 79: Diagramas de Nyquist (a) e Bode (b) das amostras com um potencial aplicado de electrodeposição de -3,0 V relativas à camada dupla após 24 h de imersão em NaCl 0,1 M, com rectas de ajuste ao circuito equivalente.

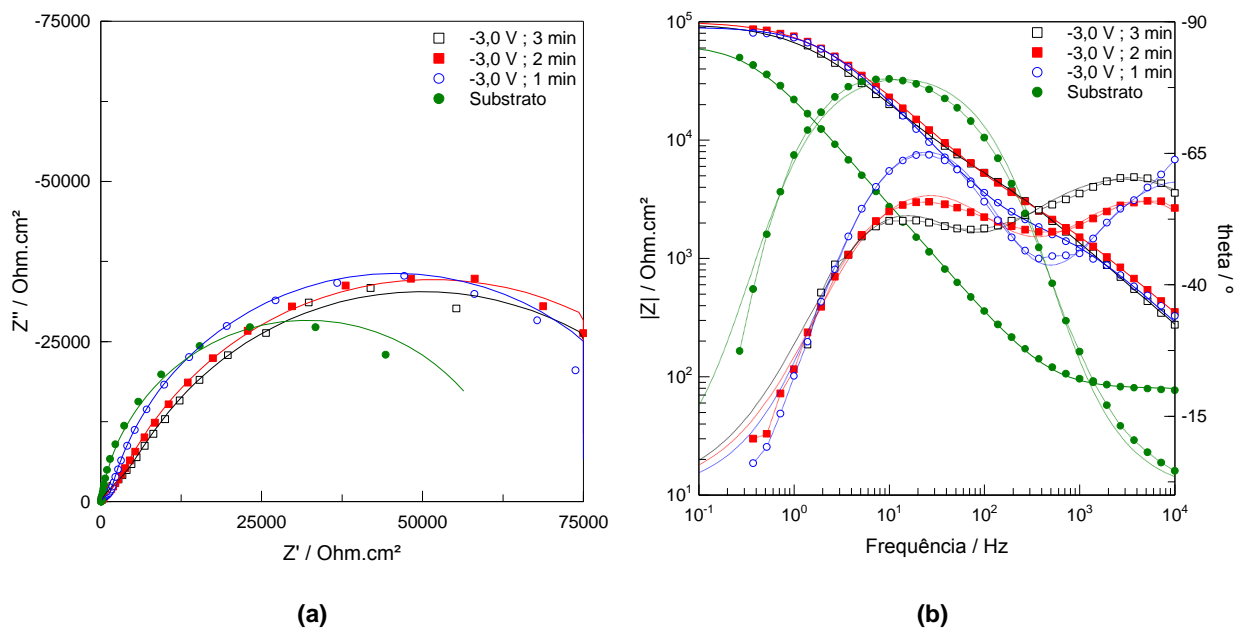


Figura 80: Diagramas de Nyquist (a) e Bode (b) das amostras com um potencial aplicado de electrodeposição de -3,0 V relativas à camada dupla após 7 dias de imersão em NaCl 0,1 M, com rectas de ajuste ao circuito equivalente.

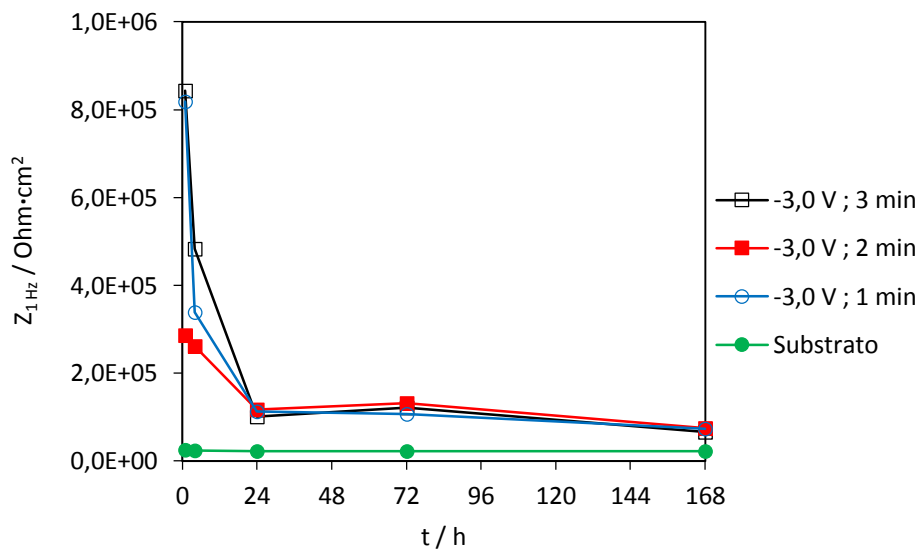


Figura 81: Impedância a 1 Hz ($Z_{1\text{ Hz}}$) em função do tempo de imersão em NaCl 0,1 M para as diferentes amostras com bicamada, a um potencial fixo de deposição de -3,0 V.

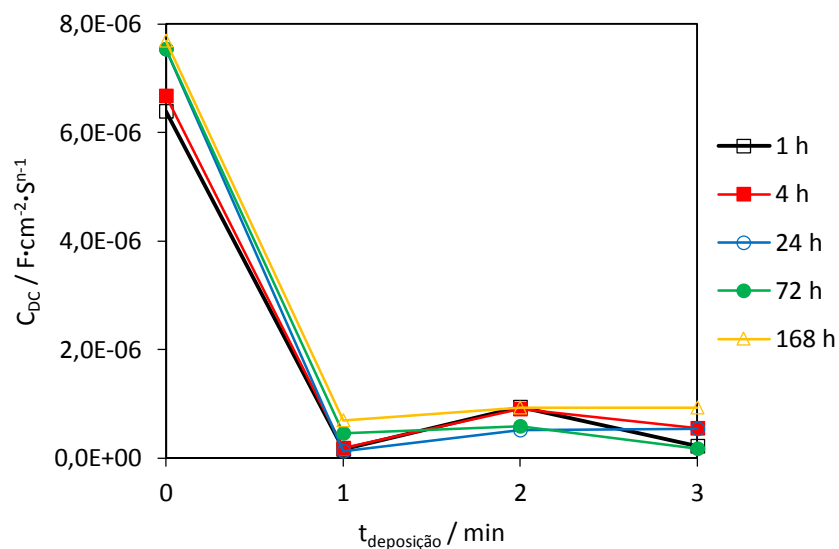


Figura 82: Capacidade da dupla camada eléctrica (C_{DC}) em função do tempo de electrodeposição para as diversas amostras com bicamada. Rectas para cada instante de imersão em NaCl 0,1 M, a um potencial fixo de deposição de $-3,0 V_{SCE}$.

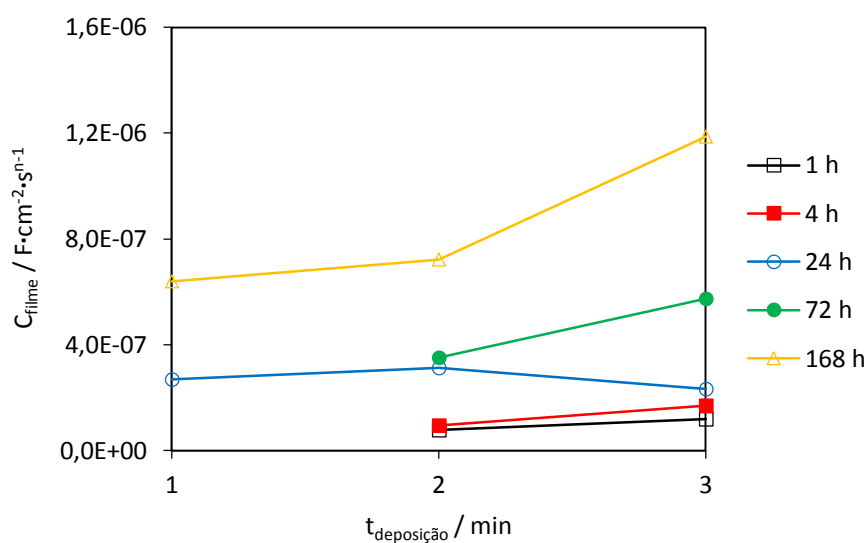


Figura 83: Capacidade do filme (C_{filme}) em função do tempo de electrodeposição para as diversas amostras com bicamada. Rectas para cada instante de imersão em NaCl 0,1 M, a um potencial fixo de deposição de $-3,0 V_{SCE}$.

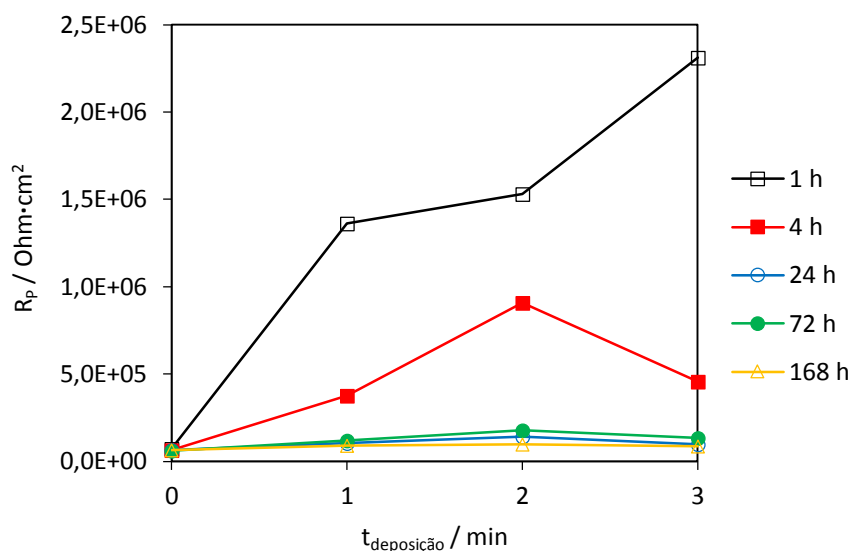


Figura 84: Resistência à transferência de carga (R_p) em função do tempo de electrodeposição para as diversas amostras com bicamada. Rectas para cada instante de imersão em NaCl 0,1 M, a um potencial fixo de deposição de $-3,0 V_{\text{SCE}}$.

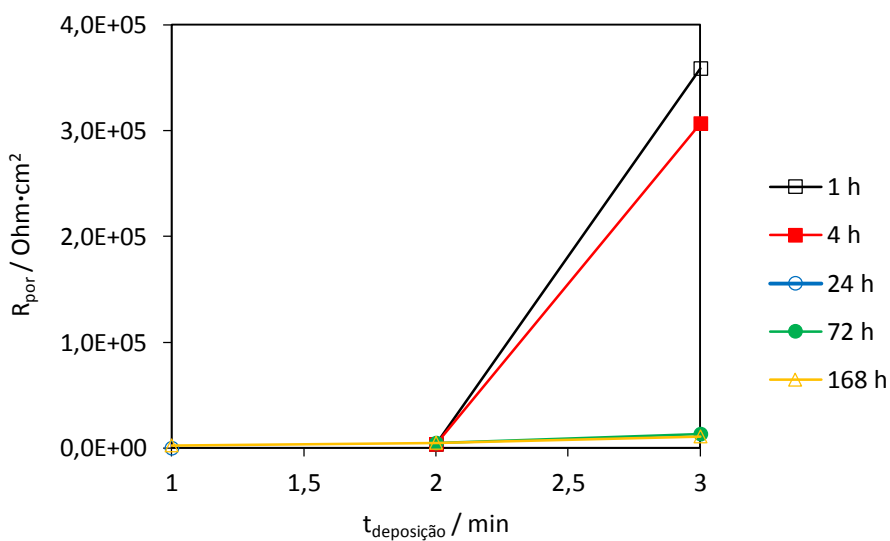


Figura 85: Resistência no interior dos poros (R_{por}) em função do tempo de electrodeposição para as diversas amostras com bicamada. Rectas para cada instante de imersão em NaCl 0,1 M, a um potencial fixo de deposição de $-3,0 V_{\text{SCE}}$.

5. Discussão

O precursor detentor da propriedade hidrofóbica e, por consequência, o que conferiu protecção efectiva ao substrato foi o PhTMS, mas este não se revelou directamente aderente ao alumínio, demonstrando oleosidade e fácil remoção até ao lavar com o uso de água desionizada. O recurso a uma camada dupla, devido à falta de aderência referida, pode ser interpretado em termos de efeitos estereoquímicos dado que os silanóis da primeira camada estabelecem pontes de hidrogénio com os grupos hidroxilo da camada de óxidos da superfície metálica. Especificamente, o PhTMS possui grupos fenilo que foram responsáveis pelo impedimento estereoquímico verificado e pela consequente falta de aderência e oleosidade da camada obtida [34]. As características de fraca aderência e oleosidade não se verificam para o caso do TEOS e APTES, pois são moléculas que possuem grupos de menores dimensões tais como o metilo e amina, pelo que o acesso ao átomo de oxigénio é facilitado (Figura 86). Detalhadamente, as proporções utilizadas de TEOS/APTES de 90/10 % v/v tiveram base no facto do TEOS ter sido o principal responsável por conferir rigidez e incrementar as propriedades mecânicas da camada. Quanto às quantidades diminutas do APTES, foram devidas ao papel deste precursor, que garantiu ligações covalentes entre os componentes orgânicos e inorgânicos pela maior afinidade entre os grupos hidroxilo e os radicais amino [35,36].

Não foram realizados testes de aderência padrão para quantificar o nível de aderência das camadas depositadas no substrato, porém uma análise qualitativa recorrendo a fita adesiva e raspando com o dedo/unha permitiram deduzir que não havia remoção dos silanos e a aderência inicial, mesmo antes do tratamento térmico, já era elevada.

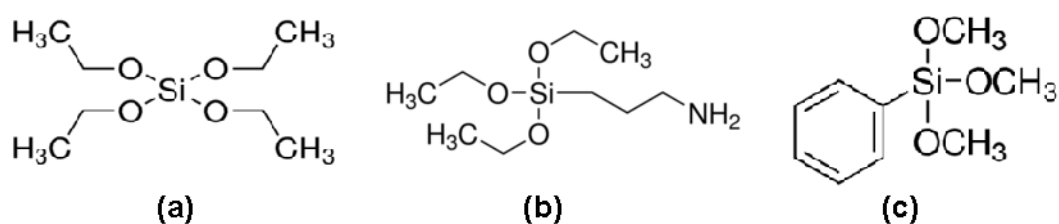


Figura 86: Estruturas dos silanos utilizados: TEOS (a), APTES (b) e PhTMS (c).

Os filmes formados a potenciais mais negativos foram os que apresentaram maior homogeneidade e espessura, reflectindo-se nitidamente nas imagens obtidas pela microscopia electrónica de varrimento ou até mesmo da lupa. A melhoria destas propriedades deveu-se a um maior grau de deposição de silanos, cobrindo totalmente a superfície metálica. Isto é facilmente justificável dado que o aumento de pH na superfície do metal, provocado pelo potencial aplicado mais negativo, foi maior e favoreceu ainda mais a reacção de condensação.

Dentro da morfologia da camada, verificou-se que o tratamento químico alcalino seguido de uma passivação do substrato foi determinante no aspecto final obtido e, recorrendo apenas ao uso

das lixas, o grau de deposição não era de todo o desejado e a própria aderência foi comprometida. As imagens por SEM deram a entender que as amostras com potenciais aplicados mais negativos, nomeadamente, -2,7 e -3,0 V formaram estruturas com a forma de empacotamento de alvéolos ou “couve-flor”. Estas estruturas apresentaram poros de maiores dimensões visto que a redução da água foi mais intensa ($E_{red}^0 = -0,83 \text{ V}$) e resultou num aumento do borbulhamento de hidrogénio no electrólito durante a deposição. Deste modo, entendeu-se que estas amostras eram dotadas de uma maior área superficial, o que foi um benefício no caso da imersão da segunda camada. Houve ainda a formação de agregados esféricos de silanos para as amostras formadas ao potencial de -3,0 V. Estas esferas foram devidas à imersão, onde a evaporação tardia de solução em certas áreas deu origem a gradientes de concentração elevados e ao acumular de silanos nestas áreas. As análises composicionais por EDS foram uma ferramenta útil para confirmar que houve deposição por ser possível detectar os elementos atómicos dos silanos (Si e O) para além do alumínio contido no substrato.

Quanto ao poder protector, verificou-se que a primeira camada não exerceu protecção a longo prazo sobre o substrato. Os ângulos de contacto muito baixos (característica hidrofílica) permitiram deduzir que a estrutura porosa funciona como uma “esponja” e que o líquido demora cerca de um dia até se infiltrar e atingir o substrato, pois foram necessárias 24 horas para os valores de impedância igualarem os do substrato nú.

Dentro dos resultados da segunda camada, o aspecto visual das amostras permitiu, regra geral, inferir sobre o poder protector de cada uma, pois a imersão foi mais eficaz nos casos em que já existia uma base de TEOS e APTES homogénea e espessa. Isto reflectiu-se nos valores elevados dos ângulos de contacto ($\sim 130^\circ$) para as amostras sujeitas a potenciais de deposição mais negativos, como seria espectável dada a área superficial superior nestes casos. Estes ângulos de contacto estão dentro dos limites usuais associados a este tipo de revestimentos, cuja gama de valores ronda os 75° e 140° [16,37]. Valores de impedância de praticamente duas ordens de grandeza superiores aos do substrato ($10^6 \text{ Ohm}\cdot\text{cm}^2$) foram a prova de que o acesso por parte do líquido ao alumínio foi mitigado, pelo menos até ao prazo de um dia de imersão em NaCl. Decorrida uma semana, os valores de impedância continuaram a ser superiores a $10^5 \text{ Ohm}\cdot\text{cm}^2$, pelo que houve uma melhoria considerável em relação à primeira camada. Houve, porém, uma degradação desta segunda camada em uma ordem de grandeza de impedância, devida principalmente ao carácter fissurado que os filmes apresentaram.

Como foi referido no capítulo dos resultados, as fissuras deveram-se a uma combinação de diversos factores. O tratamento térmico foi um deles porque uma secagem demasiado rápida do revestimento resultou na danificação da estrutura porosa. A fim de colmatar esta secagem repentina, diminuiu-se a temperatura do tratamento para um valor 150° C durante 2 horas e a uma taxa de aquecimento de $2^\circ \text{ C} / \text{minuto}$ [33]. Outro factor foi não ter sido usado um tempo de envelhecimento suficiente antes de proceder ao transporte das amostras para o forno, pois estas foram imediatamente colocadas no seu interior após deposição. Um envelhecimento de um dia antes de proceder ao

tratamento térmico foi utilizado para garantir a extensão das ligações de *cross-linking* no gel e uma maior resistência por parte da rede porosa.

No entanto, algumas fissuras e zonas mais espessas persistiram, ou seja, causas adicionais podem ter estado na sua origem. Assim, a razão para este fenómeno poderá prender-se com o substrato em si e os métodos de deposição aplicados. Como foi observado, o alumínio requer potenciais de deposição mais negativos na electrodeposição em relação a outros substratos como o aço AISI 316. O borbulhamento acentuado de hidrogénio no electrólito e, conseqüentemente, a formação de poros de maiores dimensões poderá ter enfraquecido a estrutura tridimensional do filme. Por outro lado, a repetição da secagem de solvente orgânico (etanol) causada pela utilização de dois passos de deposição (electroforése e imersão) no processo levou a um enfraquecimento nas ligações entre os filmes [38]. Portanto, uma possível solução seria limitar o processo a uma única deposição como foi sugerido no artigo referido.

Os filmes mais protectores foram os correspondentes ao potencial de -3,0 V para qualquer tempo de deposição e ao potencial de -2,7 V para 3 min de electrodeposição. Não só foram os que exibiram maior impedância em todas as instâncias como também demonstraram homogeneidade e os maiores ângulos de contacto. As capacidades dos filmes com menor tempo de deposição foram semelhantes às amostras com 3 min de deposição pelo que, apesar da espessura do filme ser afectada, a área exposta de substrato foi basicamente a mesma. Este comportamento deveu-se ao tempo que a corrente demorou a estabilizar para o potencial aplicado de -3,0 V ser relativamente baixo. Praticamente decorrido 1 min esta já se encontrava estável e a deposição a potenciais menos negativos foi mais lenta, ou seja, o tempo até o substrato se encontrar coberto é maior, o que esteve de acordo com a cinética da electrodeposição. Estas amostras foram duráveis na medida em que os valores de impedância continuaram a ser superiores a $10^5 \text{ Ohm}\cdot\text{cm}^2$ após uma semana de imersão e houve uma mitigação clara da taxa de degradação nos últimos seis dias. Caso tivessem sido realizados testes de impedância durante períodos de tempo mais longos, a amostra -3,0 V / 3 min seria, provavelmente, a que maior durabilidade ofereceria devido à maior quantidade de silanos depositados e resultante espessura, contudo não se realizaram ensaios prolongados para verificar esta teoria.

6. Conclusões

Os resultados confirmaram a possibilidade de desenvolver um revestimento hidrofóbico para ligas de alumínio composto por duas camadas, sendo a primeira de TEOS+APTES e a segunda de PhTMS depositadas respectivamente por deposição electroforética e imersão. As amostras com melhores propriedades foram as obtidas aos potenciais de -2,7 V e -3,0 V. Estes revestimentos apresentaram homogeneidade, hidrofobicidade e durabilidade até uma semana de imersão em NaCl 0,1 M.

A primeira camada apresentou um aspecto esbranquiçado a olho nú, sendo facilmente identificada a região que separa a fronteira entre camada/substrato. Em relação ao revestimento bicamada, não se observaram mudanças, mantendo-se a cor esbranquiçada dado que a segunda camada era transparente. A sua estrutura aparentou a forma de alvéolos com poros e ainda a formação de agregados esféricos de silanos para o potencial mais negativo de -3,0 V. Houve alguma fissuração devida a um conjunto de factores apresentados de seguida. O tratamento térmico a temperaturas muito elevadas e demasiado repentino poderá ter fracturado os filmes. Outro motivo resulta das elevadas polarizações aplicadas, que resultaram em borbulhamento de hidrogénio considerável e eventual fragilização da estrutura porosa. Por fim, o processo baseado em dois passos de deposição também afectou as ligações entre camadas pelas repetidas secagens. De entre as razões referidas para estas fissuras, a mais relevante correspondeu ao tratamento térmico, pois um afinamento do mesmo resultou num filme menos fracturado.

Os resultados dos ângulos de contacto para a primeira camada foram próximos de zero, denotando elevada afinidade com a água, ou seja, um comportamento hidrofílico. Por outro, lado as amostras com camada dupla possuíam ângulos até 130°, praticamente no limite da superhidrofobicidade (150°) e repelindo totalmente a água.

Os espectros de impedância electroquímica revelaram um aumento de praticamente uma ordem de grandeza por parte das amostras com TEOS e APTES relativamente ao substrato. Os valores da impedância para os filmes bicamada foram sempre mais de uma ordem de grandeza superiores aos do substrato, revelando menos acessibilidade por parte da solução de NaCl ao alumínio. As mesmas conclusões foram retiradas dos resultados para a resistência do circuito eléctrico equivalente e também quanto às capacidades, verificando-se o inverso, estas decresceram pela diminuição da área exposta.

Finalizando, a técnica sol-gel revelou-se como uma alternativa viável e ecológica ao ser aplicada a este substrato. Esta técnica pode vir a ser utilizada em praticamente todas as ligas metálicas, sendo apenas necessário ter em conta os objectivos quanto ao tipo de protecção a exercer porque é necessário adequar os tipos de precursores e seleccionar os mais indicados para cada situação. Os inúmeros tipos de silanos existentes, com as mais diversas propriedades químicas e mecânicas, conferem uma liberdade quase infinito na produção de revestimentos que podem ser simples ou bastante complexos (multicamadas), dependendo apenas das necessidades impostas.

7.Trabalhos futuros

No seguimento deste estudo, recomenda-se aprofundar os seguintes temas:

- Utilizar um método de polimento mais refinado do substrato para obtenção de uma maior aderência por parte das suspensões de silanos na electrodeposição, recorrendo a lixas com granulometria superior a 600 antes do tratamento químico de remoção e repassivação da camada óxidos. Deste modo, evita-se a formação de riscos profundos no metal, não se alterando significativamente o aspecto visual das amostras.
- Utilizar suspensões com concentrações mais elevadas de silanos, dando origem a camadas mais espessas e verificar se a aderência por parte da primeira camada é comprometida.
- Adicionar nanopartículas à suspensão de silanos tendo em conta que se comprova na literatura que aumentam a capacidade anti-corrosiva do revestimento, sem alterarem o processo sol-gel.
- Realizar análises de impedância durante períodos de tempo prolongados como, por exemplo, imersão durante um mês em NaCl 0,1 M. Alternativamente, experimentar com concentrações mais elevadas ou utilizar soluções mais corrosivas (por exemplo KCl) para o mesmo intervalo de tempo de 7 dias.
- Experimentar com uma deposição num único passo, diminuindo o risco de aparecimento de fissuras pela secagem excessiva de solventes orgânicos e tratamentos térmicos repetidos.

8.Referências

-
- ¹ Corrosion doctors. Disponível: www.corrosion-doctors.org [Data de acesso: 10/04/2017]
- ² The aluminum association. Disponível: www.aluminum.org [Data de acesso: 07/10/2016]
- ³ M. Sheffer, A. Groysman, D. Mandler, "Electrodeposition of sol-gel films on Al for corrosion protection", *Corrosion Science*, **45** (2003), 2893-2904
- ⁴ M. Sheffer, A. Groysman, D. Starosvetsky, N. Savchenko, D. Mandler, "Anion embedded sol-gel films on Al for corrosion protection", *Corrosion Science*, **46** (2004), 2975-2985
- ⁵ R. B. Vignesh, M. G. Sethuraman, "Corrosion protection behaviour of sol-gel derived N,N-dimethylthiourea doped 3-glycidoxypropyltrimethoxysilane on aluminium", *Progress in Organic Coatings*, **77** (2014), 136-141
- ⁶ S. E. Frers, M. M. Stefenel, C. Mayer, T. Chierchie, "AC-Impedance measurements on aluminium in chloride containing solutions and below pitting potential", *Journal of Applied Electrochemistry*, **20** (1990), 996-999
- ⁷ C. M. A. Brett, "The application of electrochemical impedance techniques to aluminium corrosion in acidic chloride solution", *Journal of Applied Electrochemistry*, **20** (1990), 1000-1003
- ⁸ X.-H. Wang, J.-H. Wang, C.-W. Fu, "Characterization of pitting corrosion of 7A60 aluminum alloy by EN and EIS techniques", *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, **24** (2014), 3907-3916
- ⁹ John D. Wright, Nico A.J.M. Sommerdijk, "Sol-Gel Materials - Chemistry and Applications", CRC Press, Boca Raton, FL (2000)
- ¹⁰ C. Jeffrey Brinker, George W. Scherer, "Sol-Gel Science - The Physics and Chemistry of Sol-Gel Processing", Academic Press Inc., San Diego, CA (1990)
- ¹¹ A. Altube, E. García-Lecina, N. Imaz, J.A. Díez, J.A. Ferrón, J.M. Aizpurua, "Influence of deposition conditions on the protective behavior of tetraethyl orthosilicate sol-gel films on AA5754 aluminum alloy", *Progress in Organic Coatings*, **74** (2012), 281-287
- ¹² L. Liu, J.-M. Hu, J.-Q. Zhang, C.-N. Cao, "Improving the formation and protective properties of silane films by the combined use of electrodeposition and nanoparticles incorporation", *Electrochimica Acta*, **52** (2006), 538-545
- ¹³ "Silanes as Primers and Adhesion Promoters for Metal Substrates", *Metalfinishing Julho/Agosto*, **105** (2007), 85-93

-
- ¹⁴ Y. Castro, A. Duran, J.J. Damborenea, A. Conde, "Electrochemical behaviour of silica basic hybrid coatings deposited on stainless steel by dipping and EPD", *Electrochimica Acta*, **53** (2008), 6008-6017
- ¹⁵ R. Okner, G. Favaro, A. Radko, A. J. Domb, D. Mandler, "Electrochemical codeposition of sol-gel films on stainless steel: controlling the chemical and physical coating properties of biomedical implants", *Physical Chemistry Chemical Physics*, **12** (2010), 15265-15273
- ¹⁶ M. M. Lourenço, Dissertação de Mestrado "Desenvolvimento de um revestimento sol-gel por deposição electroforética para substratos de aço inoxidável", Instituto Superior Técnico, Lisboa, Novembro 2013
- ¹⁷ W.J. van Ooij, D. Zhu, M. Stacy, A. Seth, T. Mugada, J. Gandhi, P. Puomi, "Corrosion Protection Properties of Organofunctional Silanes – An Overview", *Tshingua Science and Technology*, **10** (2005), 639-664
- ¹⁸ E. Sibottier, S. Sayen, F. Gaboriaud, A. Walcarius, "Factors Affecting the Preparation and Properties of Electrodeposited Silica Thin Films Functionalized with Amine or Thiol Groups", *Langmuir*, **22** (2006), 8366-8373
- ¹⁹ L. Besra, M. Liu, "A review on fundamentals and applications of electrophoretic deposition (EPD)", *Progress in Materials Science*, **52** (2007), 1-61
- ²⁰ A. Vital, M. Vayer, T. Tillocher, R. Dussart, M. Boufnichel, C. Sinturel, "Morphology control in thin films of PS:PLA homopolymer blends by dip-coating deposition", *Applied Surface Science*, **393** (2017), 127-133
- ²¹ M. Faustini, D. Grosso, "Self-assembled inorganic nanopatterns (INPs) made by sol-gel dip-coating: Applications in nanotechnology and nanofabrication", *Comptes Rendus Chimie*, **19** (2016), 248-265
- ²² D. Grosso, "How to exploit the full potential of the dip-coating process to better control film formation", *Journal of Materials Chemistry*, **21** (2011), 17033-17038
- ²³ J. Schäfer, K. Fricke, F. Mika, Z. Pokorná, L. Zajícková, R. Foest, "Liquid assisted plasma enhanced chemical vapour deposition with a non-thermal plasma jet at atmospheric pressure", *Thin Solid Films*, **630** (2016), 71-78
- ²⁴ D. Batory, A. Jedrzejczak, W. Szymanski, P. Niedzielski, M. Fijalkowski, P. Louda, I. Kotela, M. Hromadka, J. Musil, "Mechanical characterization of a-C:H:SiO_x coatings synthesized using radio-frequency plasma-assisted chemical vapor deposition method", *Thin Solid Films*, **590** (2015), 299-305
- ²⁵ M. Winnicki, A. Malachowska, T. Piwowarczyk, M. Rutkowska-Gorczyca, A. Ambroziak, "The bond strength of Al+Al₂O₃ cermet coatings deposited by low-pressure cold spraying", *Archives of civil and mechanical engineering*, **16** (2016), 743-752
- ²⁶ P. T. Kissinger, W. R. Heineman, "Cyclic Voltammetry", *J. Chem. Educ.*, **60** (1983), 702-706

-
- ²⁷ K. D. Vernon-Parry, "Scanning Electron Microscopy: an introduction", *III-Vs Review*, **13** (2000), 40-44
- ²⁸ H. Yan, W. Yuanhao, Y. Hongxing, "TEOS/silane coupling agent composed double layers structure: A novel super-hydrophilic coating with controllable water contact angle value", *Applied Energy*, **185** (2017), 2209-2216
- ²⁹ "Basics of electrochemical Impedance Spectroscopy", Gamry Instruments. Disponível: www.gamry.com [Data de acesso: 11/01/2017]
- ³⁰ D. Zhu, W. J. Van Ooij, "Structural characterization of bis-[triethoxysilylpropyl]tetrasulfide and bis-[trimethoxysilylpropyl]amine silanes by Fourier-transform infrared spectroscopy and electrochemical impedance spectroscopy", *Journal of Adhesion Science and Technology*, **16** (2002), 1235-1260
- ³¹ C.A. Patricio Magalhaes, F. Ansart, P.L. Taberna, J.P. Bonino, "Electrophoretic deposition of hybrid film on aluminium 2024 using sol-gel boehmite nanoparticles", *Surface & Coatings Technology*, **289** (2016), 165-171
- ³² C. Gouveia-Caridade, M. I. S. Pereira, C. M. A. Brett, "Electrochemical noise and impedance study of aluminium in weakly chloride solution", *Electrochimica Acta*, **49** (2004), 785-793
- ³³ A. C. Fernández, "Adición de partículas inhibidoras como estrategia para la mejora de la resistencia a la corrosión de recubrimientos sol-gel híbridos", Universidade de Vigo 2012
- ³⁴ A. M. Cabral, R. G. Duarte, M. F. Montemor, M. G. S. Ferreira, "A comparative study on the corrosion resistance of AA2024-T3 substrates pre-treated with different silane solutions Composition of the films formed", *Progress in Organic Coatings*, **54** (2005), 322-331
- ³⁵ C. Sanchez, B. Julián, P. Belleville, M. Popall, "Applications of hybrid organic-inorganic nanocomposites", *Journal of Materials Chemistry*, **15** (2005), 3559-3592
- ³⁶ D. M. Bechi, M. A. de Luca, M. Martinelli, S. Mitidieri, "Organic-inorganic coatings based on epoxidized castor oil with APTES/TIP and TEOS/TIP", *Progress in Organic Coatings*, **76** (2013), 736-742
- ³⁷ J. Wojciechowski, K. Szubert, R. Peipmann, M. Fritz, U. Schmidt, A. Bund, G. Lota, "Anti-corrosive properties of silane coatings deposited on anodised aluminium", *Electrochimica Acta*, **220** (2016), 1-10
- ³⁸ L. Li, J. He, J. Lei, W. Xu, X. Jing, X. Ou, S. Wu, N. Li, S. Zhang, "A sol-bath-gel approach to prepare hybrid coating for corrosion protection of aluminium alloy", *Surface & Coatings Technology*, **279** (2015), 72-78