

UNIVERSIDADE FEDERAL DO PAMPA

ANA PAULA JARDIM ROQUETE

**AVALIAÇÃO DAS PROPRIEDADES CAPACITIVAS DE RECOBRIMENTOS DE
SOL-GEL APLICADOS SOBRE ALUMÍNIO ANODIZADO**

**Bagé
2015**

ANA PAULA JARDIM ROQUETE

**AVALIAÇÃO DAS PROPRIEDADES CAPACITIVAS DE RECOBRIMENTOS DE
SOL-GEL APLICADOS SOBRE ALUMÍNIO ANODIZADO**

Dissertação apresentada ao programa de Pós-Graduação *Stricto sensu* em Engenharia da Universidade Federal do Pampa, como requisito parcial para obtenção do Título de Mestre em Engenharia.

Orientador: Professor Dr. Alexandre F. Galio

**Bagé
2015**

ANA PAULA JARDIM ROQUETE

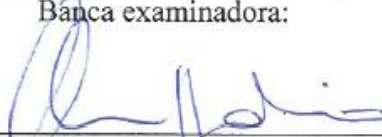
**AVALIAÇÃO DAS PROPRIEDADES CAPACITIVAS DE RECOBRIMENTOS DE
SOL-GEL APLICADOS SOBRE ALUMÍNIO ANODIZADO**

Dissertação apresentada ao programa de Pós-Graduação *Stricto sensu* em Engenharia da Universidade Federal do Pampa, como requisito parcial para obtenção do Título de Mestre em Engenharia.

Área de concentração: Tecnologia de Materiais.

Dissertação apresentada em: 27 de março de 2015.

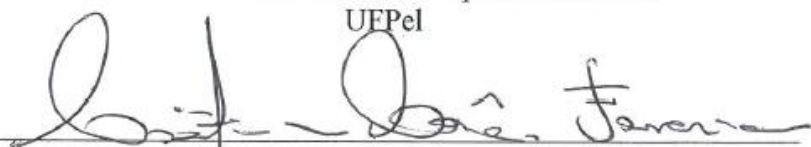
Banca examinadora:



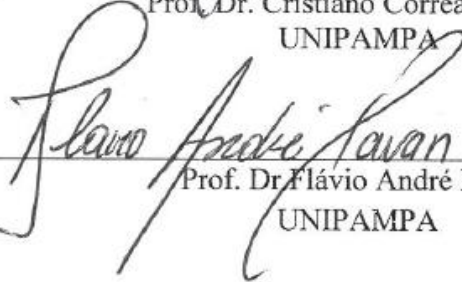
Prof. Dr. Alexandre Ferreira Galio
Orientador
UNIPAMPA



Prof. Dr. César Antônio Oropesa Avellaneda
UEPel



Prof. Dr. Cristiano Corrêa Ferreira
UNIPAMPA



Prof. Dr. Flávio André Pavan
UNIPAMPA

Dedico esta dissertação a minha família, meus maiores incentivadores, principalmente aos meus pais.

AGRADECIMENTOS

Durante o tempo de estudo aprendi que nada somos sozinhos, que são a família, os amigos e colegas que estão sempre correndo lado a lado que completam nossa vida. Às vezes na correria diária não aproveitamos ao máximo e nem agradecemos as amizades, os carinhos e também os conselhos dados.

Na finalização deste trabalho lembro-me dos sorrisos trocados, das viagens divididas, dos almoços regados a muita conversa, dos fins de semana intermináveis de estudos em casa ou na própria UNIPAMPA, das dúvidas discutidas, do “lab. 1104”, das nossas voluntárias, e é com imenso carinho que venho deixar registrado esse agradecimento a todos que estiveram comigo, me apoiaram, incentivaram e acima de tudo me aturaram.

Aos familiares agradeço ao amor ofertado, e a disponibilidade que sempre tiveram em me auxiliar. À minha mãe a eterna gratidão por sempre estar ao meu lado e me apoiar em tudo, seja qual fosse a decisão tomada, foi contigo e com o pai que aprendi grande parte do que hoje sou. À minha irmã Amandinha obrigada pelas risadas, almoços deliciosos, e a paciência interminável comigo. Ao meu irmão Fernando, o que dizer a não ser o que seria de mim sem tuas arrumações no note. Agradeço ao tio Cezar as inúmeras caronas dadas e as palavras de carinho. A prima Carla e sua família que me receberam com todo o carinho em Alegrete.

Ao meu orientador, Alexandre F. Galio, que ao longo destes anos me acompanhou, ensinou, e apoiou, e que também se tornou um amigo. Agradeço também aos professores do PPEng que me mostram novos caminhos através do ensino. A CAPES pela bolsa fornecida (Proc. n° 1276248).

Agradeço aos professores da Universidade Federal do Pampa que me auxiliaram na realização das técnicas de caracterização, professor André Gündel na técnica de Microscopia de Força Atômica, e Wladimir Hernandez Flores na técnica de Difração de Raios-X.

Aos meus colegas de laboratório reafirmo minha amizade e carinho, foi junto a vocês que aprendi tanta coisa, que dividi dores e alegrias em um laboratório, e foi assim que acabei amando cada um. Valeska Roque, minha companheira desde o início, dividindo trabalhos, apresentações, viagens, congressos, cervejadas, aquela que me fez ir de um extremo a outro, que me ensinou, me apoiou e acompanhou até o fim desta dissertação. À Laura, que chegou no segundo semestre e veio ensinar sobre seus filmes de amido de batata, sempre com os últimos filmes, séries e boa música, que sempre nos auxiliavam nas horas de stress. As meninas “voluntárias”, Angélica Henkes, super dedicada e empenhada, sem sua ajuda e paciência jamais terminaria esse trabalho; Carla Cordeiro, que abdicou de suas férias na

graduação para auxiliar-me nos ajustes deste trabalho; Anelise Mossmann que inúmeras vezes ficou a meu lado explicando as mil e uma utilidades do Excel e do software Statistica; Lorena Viana e sua agilidade na realização dos experimentos. Também aos colegas de mestrado, especialmente ao Akel Kanaan, Marilice Bretanha, Blenda Bortoluzzi, Rodrigo Bortoluzzi, Lucas Carvalho, Artur Moura, Naiane Stochero, Priscila Lemes, Gregory Avrella, Bruno Giacomolli e Camila Dariva.

Não posso deixar de agradecer aos técnicos que sempre me apoiaram dentro desta universidade, Jakson Kamphorst, Enilton Goulart, Rodrigo Costa, Cíntia Boldt, Leandro Peter, Cássio Lopes, Aline Arim, João Barcellos, Mozer Cardoso, Rui Morais e Renato Dias. Ainda gostaria de agradecer aos funcionários da portaria, e aos motoristas Danilo Barcelos e Bruno Costa.

“Que vossos esforços desafiem as impossibilidades, lembrai-vos de que as grandes coisas do homem foram conquistadas do que parecia impossível.”

Charles Chaplin

RESUMO

O desenvolvimento da indústria de eletrônicos junto à miniaturização dos seus dispositivos gera uma demanda de novos sistemas de armazenamento de energia, como os capacitores. Na busca por esses novos sistemas, o estudo de materiais para uso como capacitores tem papel fundamental. O presente trabalho tem por objetivo o desenvolvimento de um recobrimento com propriedades capacitivas em liga de alumínio, tendo como pré-tratamento o processo de anodização, o qual devido à rugosidade formada sobre a amostra pode auxiliar na aderência do recobrimento. Os recobrimentos foram produzidos a partir do processo sol-gel, o qual forma recobrimentos finos de forma consideravelmente simples e econômica. As amostras de alumínio, obtidas de latas de refrigerante, foram lixadas, para a retirada de seus recobrimentos interno e externo, após passaram por um tratamento superficial, por meio do processo de anodização, o qual foi realizado em três diferentes tempos (15, 20 e 30 minutos). Este tratamento superficial foi avaliado pela técnica de Polarização Potenciostática (PP), indicando as melhores condições de anodização para a deposição de sol-gel. A capacitância para este tratamento superficial foi avaliada por meio de Espectroscopia de Impedância Eletroquímica (EIE) ao longo de um período de seis dias em solução de NaCl 3% p/v em pH 2,7. Ambas as análises identificaram a anodização de 15 min como a melhor condição para a realização do tratamento. Amostras com e sem anodização foram então recobertas por oito composições diferentes de sol-gel, e a partir das avaliações de capacitância de cada recobrimento por EIE foi determinada a melhor composição para a adição de um novo óxido, o óxido de rutênio (RuO_2), com o objetivo de aumentar a capacitância do recobrimento. As amostras com a última composição foram avaliadas por EIE, determinando a capacitância do recobrimento, Cronocoulometria, para identificação do comportamento quanto ao carregamento, Difração de Raios-X (DRX) e Microscopia de Força Atômica (MFA), avaliando a superfície das amostras. Obteve-se com as medidas de EIE uma menor capacitância para as amostras recobertas com o último sol-gel em relação às amostras anodizadas, porém por Cronocoulometria foi possível verificar carregamento e descarregamento da superfície, o que indicou um comportamento dielétrico do sol-gel, pois manteve a carga de carregamento após a imposição de um potencial contrário ao aplicado. As análises de DRX e MFA comprovaram a ação da anodização devido à presença de pseudo-boemita e rugosidade da amostra, e a indicação de uma região amorfa para amostras com sol-gel, as quais apresentaram superfícies mais planas.

Palavras Chave: Capacitância, Ligas de alumínio, Sol-gel, Eletroquímica, Espectroscopia de impedância eletroquímica.

ABSTRACT

The development of the electronics industry with the miniaturization of devices creates a demand for new energy storage systems, such as capacitors. In the search for these new systems, the study of materials for use as capacitors has a fundamental role. This work aims at the development of a coating with capacitive properties on aluminum alloy, using as pre-treatment the anodizing process, which roughness formed on the sample can assist in coating adhesion. Coatings were produced from the sol-gel process, which forms thin coatings in a simple and economical way. The aluminum samples obtained from soft drinks cans were sanded for the removal of its internal and external coatings after undergone a surface treatment by means of anodizing process, which was conducted at three different times (15, 20, and 30 minutes). This surface treatment was evaluated by the technique of Potentiostatic Polarization (PP), indicating the best conditions of anodizing process for the deposition of sol-gel. The capacitance for this surface treatment was assessed using Electrochemical Impedance Spectroscopy (EIS) over a period of six days in 3,0 % NaCl solution at pH 2.7. Both analyzes identified the anodizing 15 min as the best condition for the treatment. Samples with and without anodization were then coated with eight different sol-gel compositions, and from the capacitance ratings of each coating was determined by EIA the best composition for adding a new oxide, ruthenium oxide (RuO_2), in order to increase the capacitance of the coating. Samples with this final composition was evaluated by EIA, determining the capacitance of the coating, chronocoulometry, to identify the behavior and loading, X-ray Diffraction (XRD) and Atomic Force Microscopy (AFM) evaluating the sample surface. EIS measurements indicating a smaller capacitance for samples coated with the sol-gel in relation to the anodized samples, however chronocoulometry was verified by loading and unloading surface, which indicated a dielectric behavior of the sol-gel, cause it kept the charging load on the establishment of a potential opposite to that applied. The analysis of XRD and AFM confirmed the anodizing action due to the presence of pseudo-boehmite and roughness of the sample, and the appointment of an amorphous region for samples with sol-gel, which had more flat surfaces.

Key words: Capacitance, Aluminum alloys, Sol-gel, Electrochemistry, Electrochemical impedance spectroscopy.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1.1 - Representação do substrato e dos diferentes tratamentos realizados para a obtenção do recobrimento com propriedades capacitivas.	20
Figura 2.1 - Diagrama de Pourbaix do alumínio.	24
Figura 2.2 - Esquematização da célula eletroquímica.	26
Figura 2.3 - Esquema do processo de anodização.	27
Figura 2.4 - Comportamento da densidade de corrente e da tensão durante a anodização.	29
Figura 2.5 - Etapas para a formação do sol-gel.	31
Figura 2.6 - Processo de deposição da solução de sol-gel por imersão.	34
Figura 2.7- Relação entre quantidade de carga e diferença de potencial em um capacitor.	36
Figura 2.8 - Representação de um capacitor de placas planas e paralelas.	36
Figura 2.9 - Campo elétrico em um capacitor de placas paralelas.	37
Figura 2.10 - Modelo do alinhamento de carga em capacitores eletroquímicos na interface metal / solução.	40
Figura 2.11 - Onda senoidal de potencial e a resposta senoidal da corrente.	44
Figura 2.12 - Diagramas de Nyquist (a) e Bode (b), para o circuito com um resistor.	46
Figura 2.13 - Diagramas de Nyquist (a) e Bode (b) para um circuito com um capacitor.	47
Figura 2.14 - Representação das impedâncias associadas em série (a) e em paralelo (b).	47
Figura 2.15 - Diagrama de Nyquist (a) e Bode (b), para o circuito um resistor e um capacitor em série.	48
Figura 2.16 - Diagrama de Nyquist (a) e Bode (b), para o circuito um resistor e um capacitor em série.	49
Figura 2.17 - Modelo de um circuito equivalente para metais com recobrimento.	49
Figura 2.18 – Representação esquemática da (a) aplicação de um potencial (b) resposta do experimento de Cronocoulometria de um passo; (c) Aplicação de potencial (d) resposta do experimento de Cronocoulometria de dois passos; (e) resposta da corrente para o experimento em dois passos de potencial de onda quadrada.	52
Figura 2.19 - Difração de raios X por um cristal.	53
Figura 3.1 - Diagrama da metodologia de preparação das amostras.	57
Figura 3.2 - Representação da colagem das placas de Al em nas placas de policarbonato.	58
Figura 3.3 - Diagrama da metodologia do processo de anodização.	58
Figura 3.4 - Diagrama da metodologia do processo sol-gel.	60

Figura 4.1 - Curvas típicas de PP para os três tempos de anodização.	65
Figura 4.2 - Diagrama típico de Bode com as curvas para as amostras anodizadas em 15, 20 e 30 min em relação ao branco nas primeiras 0,5 h de imersão.	67
Figura 4.3 - Diagrama típico de Nyquist com as curvas para as amostras anodizadas em 15, 20 e 30 min em relação ao branco nas primeiras 0,5 h de imersão.	68
Figura 4.4 - Circuito elétrico equivalente 1.	69
Figura 4.5 - Comportamento da capacitância ao longo de 120 h para os três tempos de anodização.	70
Figura 4.6 - Diagrama de Bode contendo as curvas típicas para os substratos anodizado e branco recobertos com Sg4 e Sg5 nas primeiras 0,5 h de imersão.	72
Figura 4.7 - Diagrama de Nyquist contendo as curvas típicas para os substratos anodizado e branco recobertos com Sg4 e Sg5 nas primeiras 0,5 h de imersão.	73
Figura 4.8 - Circuito elétrico equivalente.	74
Figura 4.9 - Comportamento da capacitância ao longo de 120 h para as amostras anodizadas e branco recobertas com Sg4 e Sg5.	74
Figura 4.10 - Diagrama de Bode contendo as curvas típicas para os substratos anodizado e ..	76
Figura 4.11 - Diagrama de Nyquist contendo as curvas típicas para os substratos anodizado e branco recobertos com Sg1, Sg6 e Sg7 nas primeiras 0,5 h de imersão.	77
Figura 4.12 - Comportamento da capacitância ao longo de 120 h para os substratos anodizado e branco recobertos com Sg1, Sg6 e Sg7.	78
Figura 4.13 - Diagrama de Bode contendo as curvas típicas para os substratos anodizado e branco recobertos com Sg2, Sg3 e Sg8 nas primeiras 0,5 h de imersão.	79
Figura 4.14 - Diagrama de Nyquist contendo as curvas típicas para os substratos anodizado e branco recobertos com Sg2, Sg3 e Sg8 nas primeiras 0,5 h de imersão.	80
Figura 4.15 - Comportamento da capacitância ao longo de 120 h para os substratos anodizado e branco recobertos com Sg2, Sg3 e Sg8.	81
Figura 4.16 - Comportamento da capacitância ao longo de 120 h para os substratos anodizados e recobertos com as oito composições de sol-gel e amostra apenas anodizada. ...	82
Figura 4.17 - Diagrama de Bode contendo as curvas típicas para os substratos anodizado e branco recobertos com Sg9 nas primeiras 0,5 h de imersão.	83
Figura 4.18 - Diagrama de Nyquist contendo as curvas típicas para os substratos anodizado e branco com Sg9 nas primeiras 0,5 h de imersão.	84
Figura 4.19 - Comportamento da capacitância ao longo de 120 h para os substratos anodizado e branco recobertos com Sg9, Sg8 e amostra apenas anodizada.	85

Figura 4.20 - Curvas típicas de cronocoulometria em passo duplo das amostras branco para os ciclos 1, 25 e 50.	87
Figura 4.21 - Curvas típicas de cronocoulometria em passo duplo das amostras anodizadas para os ciclos 1, 25 e 50.	88
Figura 4.22 - Curvas típicas de cronocoulometria em passo duplo das amostras branco recobertas com Sg9 para os ciclos 1, 25 e 50.	89
Figura 4.23 - Curvas típicas de cronocoulometria em passo duplo das amostras anodizadas recobertas com Sg9 para os ciclos 1, 25 e 50.	90
Figura 4.24 - Difrátogramas típicos obtidos por análises de DRX para as amostras branco e anodizadas	91
Figura 4.25 - Difrátogramas típicos obtidos por análises de DRX para as amostras branco e anodizadas com aproximação para identificação de picos.	92
Figura 4.26 - Difrátogramas típicos obtidos por análises de DRX para as amostras recobertas com Sg9.	93
Figura 4.27 - Difrátogramas típicos obtidos por análises de DRX para as amostras anodizada e branco recobertas com Sg9, com uma aproximação para a visualização de outros picos.....	94
Figura 4.28 – Imagens de topo da morfologia das amostras típica de alumínio (branco) com ampliação (a) de 5,0 x 5,0 µm e (b) de 2,0 x 2,0 µm obtidas por MFA.	95
Figura 4.29 - Imagens de topo da morfologia das amostras típica de alumínio anodizado com ampliações (a) 5,0 x 5,0 µm e (b) de 2,0 x 2,0 µm obtidas por MFA.	95
Figura 4.30 – Imagens de topo da morfologia da amostra apenas recoberta com Sg9 (a) ampliação 5,0 x 5,0 µm (b) ampliação 2,0 x 2,0 µm obtidas por MFA.	96
Figura 4.31 – Imagens de topo da morfologia da amostra anodizada e recoberta com Sg9 (a) ampliação 5,0 x 5,0 µm (b) ampliação 2,0 x 2,0 µm (c) 3D obtidas por MFA.	97

LISTA DE TABELAS

Tabela 2.1 - Influência dos elementos nas propriedades da liga de alumínio.	22
Tabela 2.2 - Elementos de circuito mais comuns e suas respectivas impedâncias.....	46
Tabela 3.1 - Composição química do substrato.....	56
Tabela 3.2 - Fatores e níveis do planejamento.	60
Tabela 3.3 - Matriz de planejamento sol-gel, segundo Dariva, 2014.....	60

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

ANOVA	-	Análise de Variância (do inglês <i>Analysis of variance</i>)
CPE	-	Elemento fase constante (<i>do inglês Constant phase element</i>)
DCCAs	-	Aditivos químicos que controlam a secagem do sol-gel (da língua inglesa, “ <i>drying control chemical additive</i> ”)
DRX	-	Difração de Raios-X
EDS	-	Espectrômetro de Raios-X por dispersão (do inglês <i>Energy Dispersive X-ray Spectrometer</i>)
EIE	-	Espectroscopia de Impedância Eletroquímica
GPTMS	-	3-glicidoxipropiltrimetoxissilano
MFA	-	Microscopia de Força Atômica
PP	-	Polarização Potenciostática
Sg1	-	Sol-gel 1
Sg2	-	Sol-gel 2
Sg3	-	Sol-gel 3
Sg4	-	Sol-gel 4
Sg5	-	Sol-gel 5
Sg6	-	Sol-gel 6
Sg7	-	Sol-gel 7
Sg8	-	Sol-gel 8
Sg9	-	Sol-gel 9
TMOS	-	Tetrametoxissilano
TEOS	-	Tetraetilortossilicato

LISTA DE SÍMBOLOS

<u>Símbolo</u>	<u>Nome</u>	<u>Unidade</u>
C	Capacitância	[F]
Q	Carga	[C]
V	Diferença de potencial	[V]
E_c	Campo elétrico	[N/C]
A	Área	[m ²]
D	Distância	[m ²]
σ	Densidade superficial de carga	[C/m]
ϵ_0	Permissividade do meio	[F/m]
K	Constante dielétrica do meio	-
C_0	Capacitância no vácuo	[F]
Z	Impedância	[Ω]
f	Frequência	[Hz]
E	Potencial	[V]
I	Corrente	[A]
ϕ	Ângulo de fase	[°]
R	Resistor	[Ω]
L	Indutor	[H]
Z_{imag}	Componente imaginária da impedância	[Ω]
Z_{real}	Componente real da impedância	[Ω]
Z_{eq}	Impedância equivalente	[Ω]
ω	Frequência angular	[rad/seg]
C_C	Capacitância do recobrimento	[F]
R_{po}	Resistência dos poros	[Ω]
Z_{CPE}	Impedância do CPE	[Ω]
Y_0	Pseudo capacitância do CPE	[Ss ^a]
a_0	Coefficiente de força do CPE	-
ω_{max}	Frequência máxima	[Hz]
Q_t	Carga total	[C]
Q_{dc}	Carga da dupla camada	[C]
Q_{ads}	Carga das espécies adsorvidas	[C]

Q_d	Carga das espécies em difusão	[C]
n	Numero de elétrons	-
F	Constante de Faraday	[C/mol]
Γ_o	Espécies adsorvidas na interface	[]
D	Coefficiente de difusão	[mol/cm ²]
c	Concentração de espécies no eletrólito	[mol/cm ³]
t	Tempo	[s]
λ	Comprimento de onda	[m]
Θ	Ângulo de incidência	[°]
E_{corr}	Potencial de corrosão	[V]
i_0	Densidade de corrente	[A/cm ²]
I_{corr}	Corrente de corrosão	[A]
R_{sol}	Resistência da solução	[Ω]
R_{ct}	Resistência da camada de transferência	[Ω]
Y_0CPEc	Pseudo capacitância do CPE do revestimento	[Ss ^a]
a_0CPEc	Coefficiente de força de CPE do revestimento	-
Y_0CPEdl	Pseudo capacitância do CPE da dupla camada formada com revestimento	[Ss ^a]
a_0CPEdl	Coefficiente de força do CPE da dupla camada formada com revestimento	-
R_a	Rugosidade média	[m]

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO.....	19
2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	21
2.1 Alumínio.....	21
2.2 Tratamentos de superfície.....	25
2.2.1 Anodização.....	25
2.3 Recobrimentos.....	30
2.3.1 Sol-gel.....	31
2.4 Capacitores.....	35
2.4.1 Capacitores Eletrolíticos e Eletroquímicos.....	39
2.4.2 A dupla-camada elétrica.....	41
2.5 Técnicas Eletroquímicas.....	42
2.5.1 Polarização Potenciostática (PP).....	42
2.5.2 Espectroscopia de Impedância Eletroquímica (EIE).....	43
2.5.3 Cronocoulometria.....	51
2.6 Técnicas de caracterização morfológica e estrutural.....	52
2.6.1 Difração de Raios X (DRX).....	52
2.6.2 Microscopia.....	54
2.6.2.1 Microscopia de Força Atômica (MFA).....	54
3. METODOLOGIA.....	56
3.1 Preparação das amostras.....	56
3.2 Processo de anodização.....	58
3.3 Processo sol-gel.....	59
3.4 Ensaio de PP.....	61
3.5 Ensaio de EIE.....	62
3.6 Cronocoulometria.....	62
3.7 DRX.....	63

3.8 MFA.....	63
4. RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	64
4.1 PP.....	64
4.2 EIE.....	66
4.3 Cronocoulometria.....	86
4.4 DRX.....	91
4.5 MFA.....	94
5. CONCLUSÕES.....	99
6. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS.....	101
REFERÊNCIAS.....	102
APÊNDICE A.....	111
APÊNDICE B.....	113

1 INTRODUÇÃO

A produção, estocagem e distribuição de energia são algumas das maiores preocupações da sociedade contemporânea. O desenvolvimento de novos materiais elétricos e a diversificação dos tipos de estocagem de energia (SILVA et al., 2005) pode vir a contribuir de forma decisiva para o desenvolvimento da eletrônica, já que são componentes chave em todas as formas de dispositivos elétricos (BRAY et al., 2009). Junto a isto, o progresso das tecnologias tem como um de seus resultados a geração de equipamentos eletrônicos de pequeno porte, levando a miniaturização dos dispositivos (LIU et al., 2014; PAN et al., 2014; OLIVEIRA, C. 2009), os quais buscam sofisticação, alta eficiência, confiabilidade e que, além disso, tenham um baixo consumo de energia para sua fabricação (LUCE, 2008; MICELE, 2012). Estes dispositivos requerem materiais com uma combinação de propriedades, as quais muitas vezes não são encontradas nos convencionais, ou ainda mesmo sendo encontradas não possuem a mesma qualidade. Assim, estudos vêm sendo realizados na área de materiais, permitindo a evolução dos já existentes e o desenvolvimento de novos. Dentre estes estudos, destacam-se os de materiais híbridos orgânico-inorgânicos que constituem um tipo de material multifuncional, com uma combinação de características e assim, com diversos tipos de aplicações (JOSÉ, 2005).

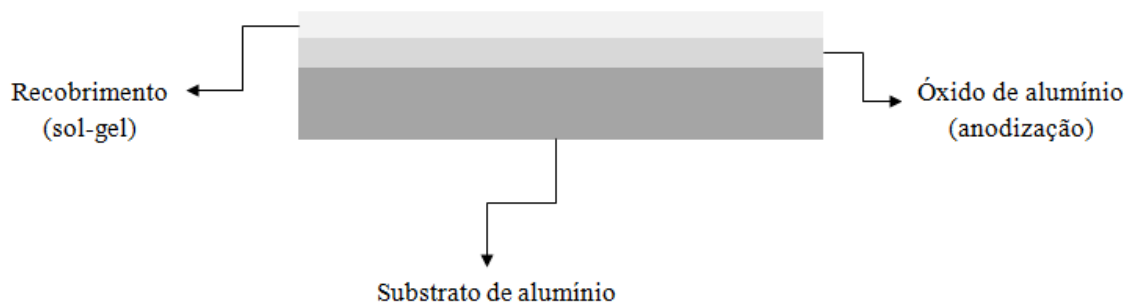
Uma das técnicas que permite a combinação de materiais orgânico-inorgânicos em um único material é o processo de sol-gel, o qual levou a uma nova área da ciência de materiais cujo desenvolvimento gera materiais inovadores e avançados, com aplicações nos campos da ótica, mecânica, eletrônica, membranas, sensores, entre outros (DONATO, 2008). O processo sol-gel consiste na formação de um revestimento fino que pode possuir propriedades elétricas desejáveis, dentre outras características, por isso também são chamados de materiais “inteligentes”. Uma destas propriedades é a capacitância, propriedade fundamental dos capacitores, dispositivos que tem como função o armazenamento de energia quando na presença de um campo elétrico.

Recentemente, o uso de óxido de titânio (TiO_2) em recobrimentos finos vem sendo estudado devido a suas propriedades elétricas e eletroquímicas (CALDERON-MORENO et al., 2014; NUNES, 2008). O uso do óxido de rutênio (RuO_2) também contempla boas características elétricas, principalmente no que diz respeito à capacitância, exibindo altos valores (CHEN et al., 2004; EGASHIRA et al., 2010; HU C. et al., 2007; PANÍĆ et al., 2010; PARK et al., 2004). Ambos os óxidos são promissores para o uso como capacitores e a utilização da integração de óxidos em substratos metálicos oferece grandes vantagens de custo

e redução de peso em dispositivos miniaturizados (HU Z. et al., 2014), como o caso de capacitores em pequenos circuitos.

Este trabalho visa o desenvolvimento de um recobrimento com propriedades capacitivas em substrato de alumínio, contendo três tipos de óxidos: de alumínio, de titânio e de rutênio. O primeiro é obtido através de anodização, processo no qual se aplica um potencial para modificar o óxido na superfície metálica (BONATTO, 2009). E os seguintes a partir da formação de um recobrimento pelo processo de sol-gel. A Figura 1.1 apresenta um diagrama esquemático do substrato com os tratamentos realizados.

Figura 1.1 - Representação do substrato e dos diferentes tratamentos realizados para a obtenção do recobrimento com propriedades capacitivas.



Fonte: O autor, 2015.

O Capítulo 2 apresenta a revisão bibliográfica necessária para a elaboração deste trabalho, seguido pelo Capítulo 3 com a metodologia do trabalho. No Capítulo 4 são apresentados resultados para técnicas propostas e suas discussões, e finalmente os Capítulos 5 e 6, com as conclusões deste trabalho e trabalhos futuros, respectivamente.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Este Capítulo apresenta uma revisão bibliográfica partindo do substrato utilizado, alumínio, e das técnicas empregadas no desenvolvimento do recobrimento. Bem como de capacitores e sua característica principal, a capacitância, a qual é esperada no recobrimento formado sobre a superfície metálica. Ainda trata das técnicas de caracterização propostas no trabalho.

2.1 Alumínio

O alumínio é o segundo elemento metálico mais abundante na terra. O mesmo começou a ser produzido comercialmente há aproximadamente 160 anos. Atualmente é o metal não-ferroso mais consumido no mundo devido a suas características físico-químicas, como baixo peso específico, resistência à corrosão e condutividade térmica e elétrica (OLIVEIRA, C., 2009; SHREIR et al., 1993).

Em 1809 o metal foi descoberto por Humprey Davy e, em 1825, foi isolado por Hans Christian Oester. Mas somente em 1886 foi desenvolvido o processo industrial (OLIVEIRA, J., 2004). Foi no final do século XIX, que passou a ser usado em maior quantidade, sendo aplicado a utensílios de cozinha e automóveis (CASTAGNO, 2007; OLIVEIRA, C., 2009). Já as ligas de alumínio começaram a ser desenvolvidas no início do século XX.

O alumínio puro ($Al > 99,0\%$) é leve, macio, apresenta cor prateada e tem uma baixa temperatura de fusão de $660\text{ }^{\circ}\text{C}$. Os elementos que formam as ligas de alumínio são principalmente: cobre (Cu), silício (Si), magnésio (Mg), manganês (Mn) e zinco (Zn). A formação de ligas tem como finalidade melhorar as propriedades dos materiais, como resistência mecânica e a corrosão, condutividade elétrica, entre outras (MOREIRA, 2012). A Tabela 2.1 mostra os impactos da adição de cada um dos elementos citados no alumínio.

A bauxita é o mineral mais importante na produção do alumínio, constituindo cerca de 35% a 55% de óxido de Al (CASTAGNO, 2007; OLIVEIRA, C., 2009). O Brasil tem a terceira maior jazida de bauxita do mundo, a qual está localizada na Amazônia, sendo precedida pelas da Austrália e Guiné (OLIVEIRA, C., 2009). Em relação à produção de alumínio primário o Brasil se encontra na sexta colocação, sendo precedido pela China, Rússia, Canadá, Estados Unidos e Austrália e quanto às ligas, está em quinto lugar (CASTAGNO, 2007).

Tabela 2.1 - Influência dos elementos nas propriedades da liga de alumínio.

ELEMENTO	FUNÇÃO NA LIGA COM ALUMÍNIO
Cobre	Eleva a resistência mecânica
Manganês	Aumenta a resistência mecânica e a resistência à corrosão
Silício	Aumenta a resistência à corrosão e melhora a característica de fundição
Magnésio	Aumenta a resistência mecânica e resistência à corrosão em geral e proporciona maior facilidade de soldagem
Zinco	Aumenta a resistência mecânica e a resistência à corrosão em meios alcalinos e maior facilidade de soldagem

Fonte: (MOREIRA, 2012).

No nosso país, a maior parte do Al e suas ligas são aplicadas em embalagens e no setor de transporte, seguido por mercados de bens de consumo, eletricidade, construção civil, máquinas e equipamentos, entre outros (CASTAGNO, 2007; OLIVEIRA, C., 2009). Os semimanufaturados (chapas, folhas, cabos, entre outros) são produzidos principalmente em Minas Gerais, Rio de Janeiro e São Paulo, ainda nos estados da Bahia, Paraná, Rio Grande do Sul, Pará, Ceará e Pernambuco (OLIVEIRA, C., 2009).

A vasta gama de aplicações do Al se deve a algumas de suas características, como cita Oliveira C. apud Davis, 2009:

- ✓ Leveza: uma de suas principais características, a qual é muito útil na indústria automobilística, diminuindo o consumo de combustíveis e desgaste, e na indústria de alimentos com o uso de embalagens mais leves;
- ✓ condutibilidade elétrica e térmica: é um bom condutor elétrico e térmico, conduzindo bem a corrente elétrica é usado em fios e cabos. Tem boas qualidades de aquecimento e resfriamento, sendo usado em trocadores e dissipadores de calor, os quais são empregados em diversos tipos de indústrias;
- ✓ impermeabilidade e opacidade: o que é importante na indústria de alimentos e de medicamentos, já que impede a passagem de luz, oxigênio e umidade, evitando a deterioração dos materiais embalados;
- ✓ aspecto estético: tem um ótimo aspecto, é nobre, limpo e não se deteriora facilmente, além de permitir aplicações de diversas tintas e acabamentos;
- ✓ durabilidade: tem boa resistência a agentes externos;

- ✓ moldabilidade e soldabilidade: assim pode ser utilizado de diversas formas, as propriedades mecânicas do alumínio permitem sua conformação e torna possível o seu uso nas mais diferentes formas;
- ✓ resistência à corrosão, outra característica marcante, já que o alumínio possui uma camada protetora natural que só pode ser destruída em ambientes muito agressivos;
- ✓ dureza: apesar de ser maleável, pode ser trabalhado para o aumento de sua dureza, e assim é usado em estruturas;
- ✓ possibilidade de muitos acabamentos: por anodização ou pintura, o alumínio pode assumir a aparência necessária para varias aplicações;
- ✓ reciclabilidade: pode ser reaproveitado com recuperação de boa parte do investimento e energia aplicados. Reduzindo resíduos e o uso de matérias-primas.

O fator da reciclagem auxilia na estabilidade do preço do metal. Sua prática existe desde o início do século XX, porém foi na década de 1960 que seu uso se tornou popular, devido à preocupação ambiental e econômica (CASTAGNO, 2007).

Mesmo o alumínio sendo bastante reativo (CASTAGNO, 2007; TIAN LIAN-PENG et al., 2006), ele possui grande resistência à corrosão. Essa resistência se deve a formação de um filme protetor, passivo, o qual é fino e compacto, de óxido de alumínio (Al_2O_3), sobre a superfície do metal, o óxido anidro é conhecido como alumina (CASTAGNO, 2007; HOLZLE, 2005; MOREIRA, 2012; TIAN LIAN-PENG et al., 2006; TROMBETTA, 2010). Este filme se forma espontaneamente no ar, por meio do movimento de vacâncias (TROMBETTA, 2010).

As condições de equilíbrio e as reações químicas do alumínio em solução aquosa são apresentadas no diagrama de Pourbaix, o qual é mostrado na Figura 2.1. Em pH entre 4 e 8, ou seja, em meios levemente acidose alcalinos, o óxido formado é estável, porém fora destes limites este está sujeito a corrosão. Quando o meio é ácido ocorre uma dissolução do óxido protetor.

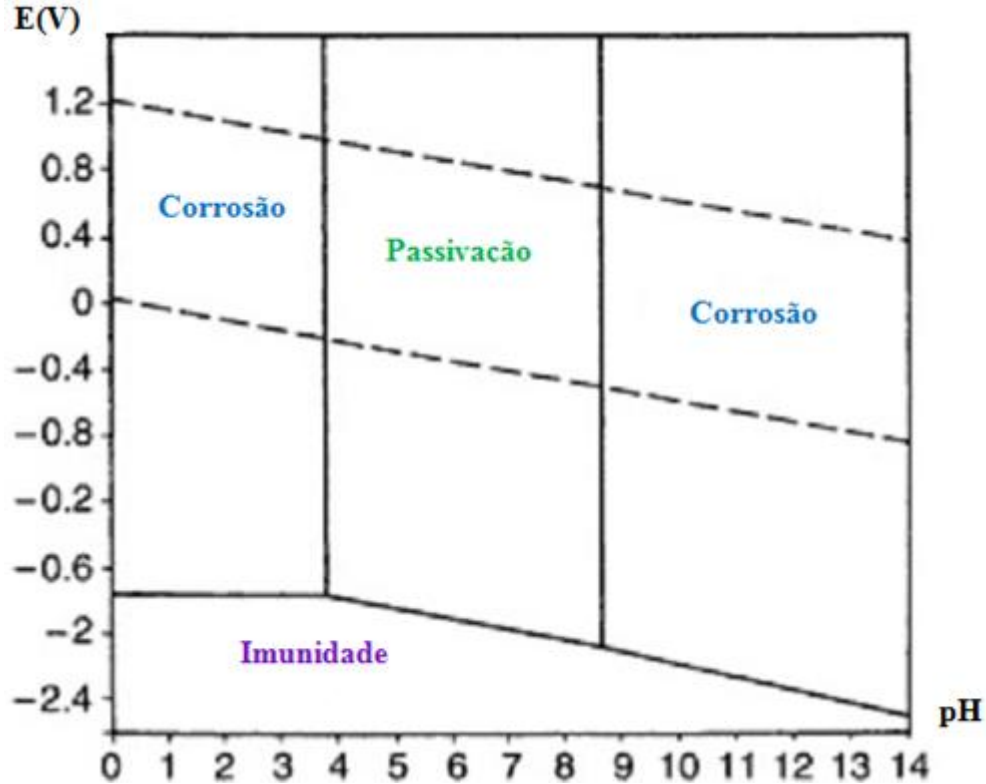
A Equação 1 mostra o processo de oxidação do alumínio quando em contato com a água (HOLZLE, 2005).



Em soluções alcalinas forma-se o íon aluminato (HOLZLE, 2005), as equações químicas são apresentadas nas Equações 2 e 3:



Figura 2.1 - Diagrama de Pourbaix do alumínio.



Fonte: adaptado de VARGEL, 2004.

O diagrama de Pourbaix, mostra a estabilidade do alumínio em função do pH, a região de imunidade é aquela em que o alumínio é termodinamicamente estável, ou seja, não ocorre corrosão, a região de passivação é aquela em que ocorre a formação do óxido na superfície do alumínio; e a região de corrosão ativa, é onde o alumínio é termodinamicamente instável, na qual ele se dissolve e forma íons.

Cabe salientar que em valores de pH em que o óxido é estável (4 a 8), a presença de ânions agressores pode resultar em corrosões localizadas, chamadas de pites. E que em soluções alcalinas, onde o óxido vai se dissolvendo, sempre existe uma camada superficial do mesmo (HOLZLE, 2005).

Porém essa camada de óxido natural pode ser modificada por meio de processos eletroquímicos como a anodização, alterando suas propriedades físicas e mecânicas (TROMBETTA, 2010).

2.2 Tratamentos de superfície

Atualmente, diversos tipos de recobrimentos são utilizados para fins de proteção de materiais, decoração, engenharia, medicina e outros. As ligas de alumínio recobertas possuem diversas aplicações, para cada uma das aplicações são necessárias propriedades diferentes, as quais podem ser obtidas através de tratamentos de superfície diversos. Um destes tratamentos é a anodização (ALI; RAJ, 2013; OLIVEIRA, C., 2009; TROMBETTA, 2010), que consiste em aplicar um potencial ou densidade de corrente fixa com propósito de modificar o óxido na superfície do metal (JÚNIOR, 2007).

2.2.1 Anodização

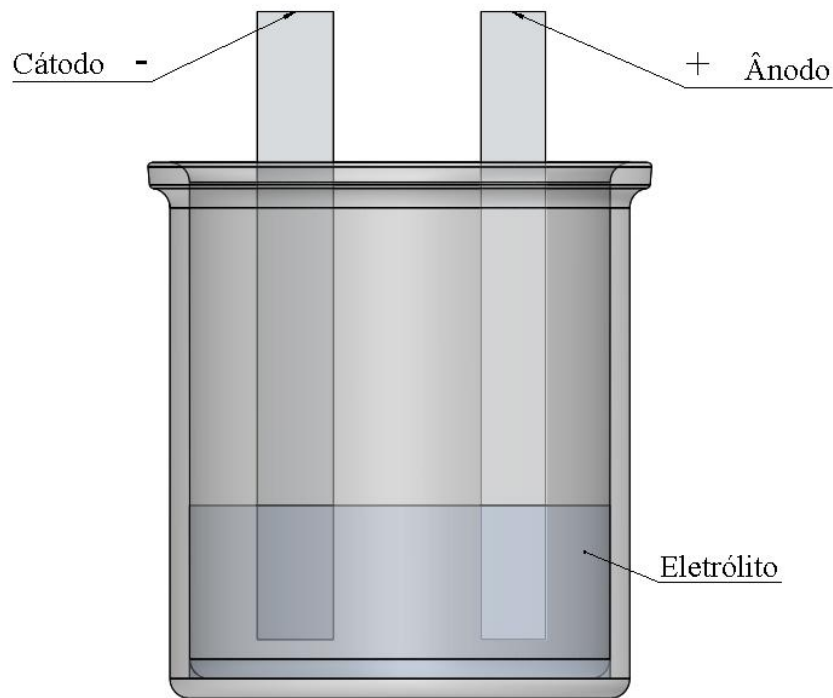
Os metais, como o alumínio, formam uma camada de óxido metálico em sua superfície quando expostos ao ar atmosférico. Esse óxido impede que o oxigênio reaja com o metal abaixo desta camada e é chamado de “óxido nativo”, possuindo uma espessura de poucos nanômetros (GONÇALVES, 2012; SANTOS, 2011). Além disto, possui características como alta aderência e resistência elétrica (GENTIL, 2003).

Com o intuito de melhorar as características deste óxido faz-se uso da eletroquímica, a qual deu os primeiros passos na indústria de eletrônicos a mais de 50 anos. Dentre os processos eletroquímicos podem-se citar os anódicos, entre eles a anodização, que basicamente é o crescimento de um filme óxido por polarização. No processo é possível o controle da espessura do óxido chegando a valores acima de 200 μm (GENTIL, 2003; OLIVEIRA, C., 2009; SHREIR et al., 1993b). As melhorias no óxido nativo dependem das condições em que esta anodização ocorre como a tensão aplicada, a densidade de corrente, a temperatura, a composição da solução eletrolítica e o pH do meio (ACKERMANS et al., 1992; TROMBETTA, 2010). Estas variações acarretam mudanças na aderência, coloração, resistência e elasticidade do óxido (ACKERMANS et al., 1992; GENTIL, 2003).

A anodização ou oxidação anódica ocorre em uma cuba eletroquímica que contém uma solução condutora. Em um dos lados tem-se o polo positivo da fonte de tensão conectado ao ânodo, onde é disposto o metal a ser anodizado, de outro, tem-se o polo negativo da fonte ligado ao cátodo, onde é colocado o material de referência. Logo um campo elétrico é aplicado entre os eletrodos, como mostra a Figura 2.2, produzindo uma reação na superfície do ânodo, e a conseqüente formação do óxido (BONATTO, 2009; CERNIAK, 2011; JÚNIOR, 2007). Com este processo é possível a formação de camadas finas, homogêneas, e

com boas propriedades dielétricas e semicondutoras. Sendo um processo considerado simples, e de baixo custo, além de pouco agressivo ao meio ambiente (CERNIAK, 2011).

Figura 2.2 - Esquematização da célula eletroquímica.



Fonte: O autor, 2015.

Esse processo de anodização possui diferentes concentrações e soluções, o eletrólito, mostrado na Figura 2.2, pode ser uma solução aquosa, não-aquosa ou um sal fundido. Quando a solução é aquosa os parâmetros que influenciam nas propriedades dos óxidos são a tensão de anodização, a corrente de anodização e o tipo e concentração do eletrólito, os quais podem ser controlados (CERNIAK, 2011).

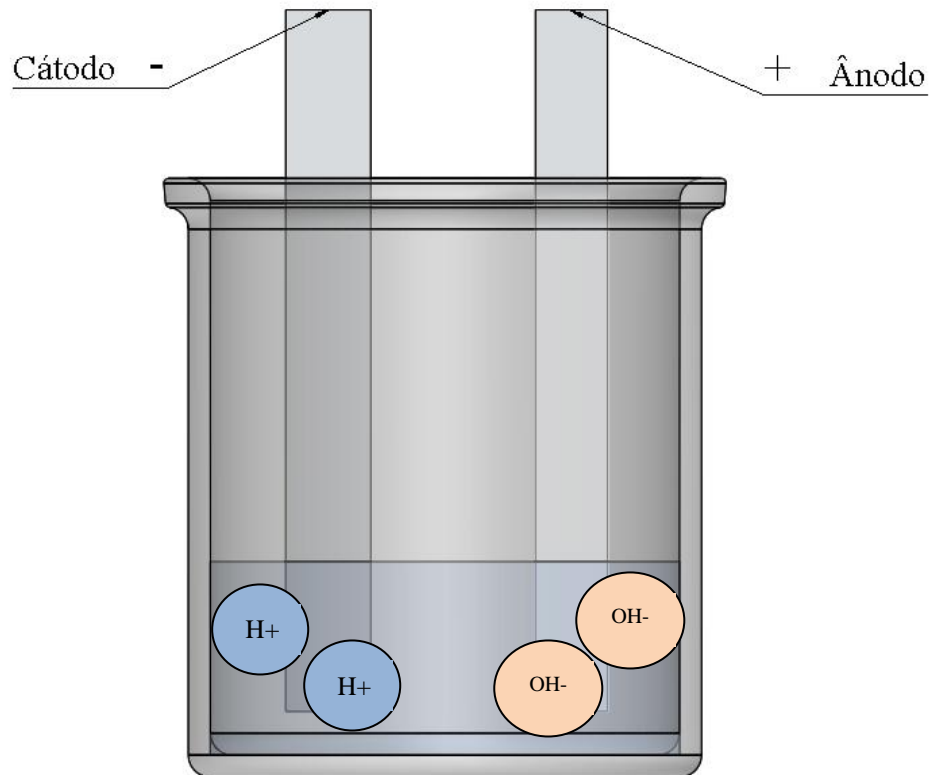
No processo existem duas reações simultâneas:

- ✓ Oxidação do ânodo;
- ✓ redução do cátodo.

Com o potencial aplicado forma-se um campo elétrico entre os eletrodos, levando ao crescimento anódico. A formação do filme anódico sobre a superfície metálica ocorre devido às reações eletroquímicas entre os íons do eletrólito e o metal. No caso do alumínio essa

camada é um óxido poroso, chamada alumina anódica porosa (GONÇALVES, 2012; JÚNIOR, 2007). O processo é apresentado na Figura 2.3.

Figura 2.3 - Esquema do processo de anodização.



Fonte: O autor, 2015.

O crescimento do óxido na superfície metálica se dá em duas etapas distintas. A primeira é a formação do óxido anódico. Essa primeira camada é compacta e ocorre devido à reação do metal com os íons de oxigênio da solução. Essa etapa de formação do óxido é controlada pelo campo elétrico que está sendo aplicado à célula eletroquímica. A segunda etapa é a dissolução do óxido anódico, que ocorre quando o eletrólito contém íons que dissolvam o óxido formado, entretanto esta taxa de dissolução química do óxido tem uma ordem de grandeza muito menor do que a taxa de formação do óxido (CERNIAK, 2011; OH; THOMPSON, 2011). Os processos químicos que dominam a anodização do alumínio (JÚNIOR, 2007), são apresentados a seguir nas equações 4, 5, 6 e 7:

- ✓ A formação dos íons de Al^{3+} na interface do metal/óxido e a distribuição na camada do óxido perto da interface do óxido/metal.



- ✓ A eletrólise da água na interface eletrólito/óxido.



- ✓ Devido ao campo elétrico, os íons de O^{2-} migram da interface do óxido/eletrólito para a interface óxido/metal, e reagem com os íons de Al^{3+}

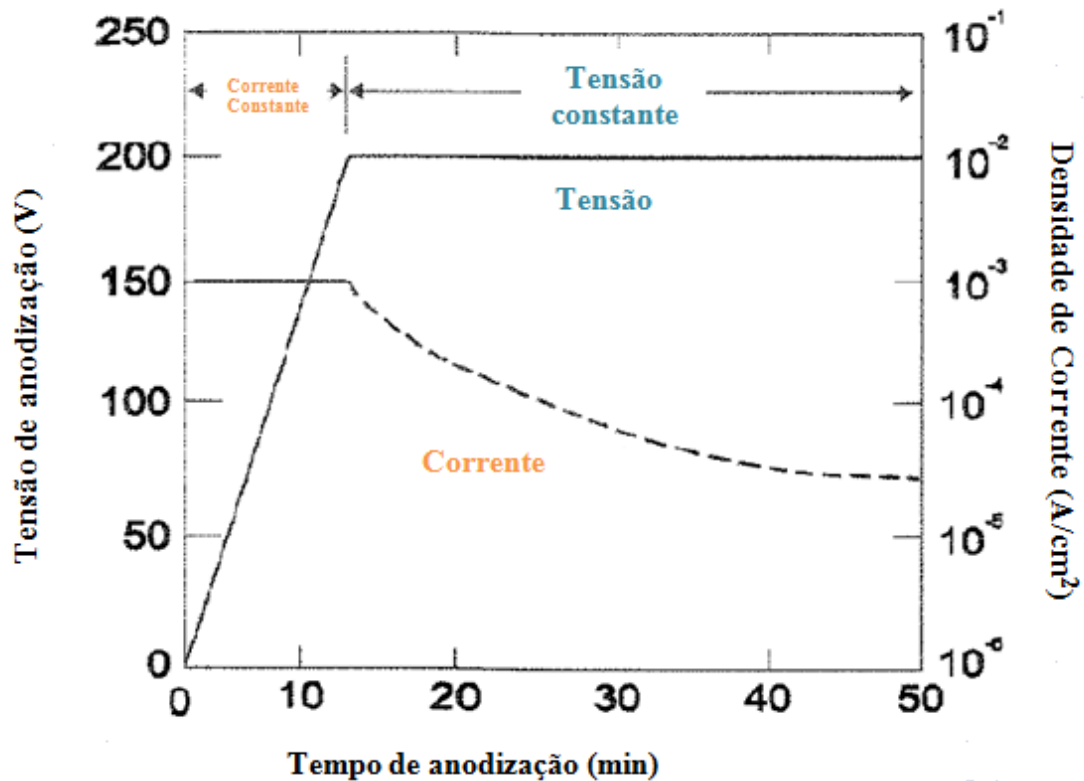


- ✓ Há uma dissolução do óxido na interface eletrólito/óxido:



O processo de anodização também pode ocorrer de duas formas: um com variação de tensão e corrente constante, e outra com variação de corrente e tensão constante. Quando a tensão varia o crescimento do óxido é constante, já que este está relacionado à corrente que é constante, até que a tensão chegue a um valor final. Quando a corrente passa a variar, o crescimento do óxido tende a diminuir conforme a corrente diminui, portanto, a taxa de crescimento é alta em um primeiro momento e após esta começa a diminuir. Isto é observado na Figura 2.4. O que ocorre é que o óxido formado cria uma barreira a qual diminui a taxa de formação do filme caso a tensão seja constante, pois esta não pode manter a corrente. Porém essa tensão tem um limite, chamado de tensão de ruptura elétrica do óxido (CERNIAK, 2011).

Figura 2.4 - Comportamento da densidade de corrente e da tensão durante a anodização.



Fonte: adaptado de CERNIAK, 2011.

O tipo de eletrólito utilizado pode variar a forma do filme. Eletrólitos solventes produzem filmes porosos, entre eles destacam-se os ácidos sulfúrico, fosfórico, crômico e oxálico. A anodização que gera filmes porosos tem a espessura dependente da temperatura, da voltagem, da densidade de corrente e do tempo de anodização. Quanto mais alta a temperatura menos resistente e mais delgado é o filme. A relação corrente x tempo ditará a formação do filme conforme citado no parágrafo anterior, modificando a espessura do mesmo (JÚNIOR, 2007).

A anodização é um processo útil na formação de filmes de pequena espessura e homogêneos, com boas propriedades semicondutoras e dielétricas. É considerado simples, pouco agressivo ao meio ambiente, além de possuir um baixo custo (CERNIAK, 2011). Possui diversas aplicações como em capacitores, preparação de camadas de passivação, camadas de proteção e decoração, entre outras (CERNIAK, 2011). Sua utilização e pesquisa vêm sendo amplamente realizadas nos últimos 20 anos devido à nanociência e nanotecnologia (GONÇALVES, 2012).

2.3 Recobrimentos

Filmes finos de óxido são utilizados em diversos tipos de tecnologias e para uma ampla gama de aplicações, como semicondutores e proteção química (WANG et al., 2013). Existem diversas formas de fabricação destes filmes como recobrimento (AKSOY; CAGLAR, 2014; KUMAR et al., 2010), entre as técnicas pode-se citar evaporação por feixe de elétrons (do inglês *e-beam*) (ALTIN et al., 2014; MOHANTY et al., 2014), deposição física por vapor (do inglês *sputtering*) (AGNARSSON et al., 2013), deposição química por vapor (KARTOPU et al., 2014; MERRITT et al., 2014), processo de sol-gel, entre outras (BARATI et al., 2009; WANG; BIERWAGEN, 2009; WANG et al., 2013). Dentre estas, o método de sol-gel é considerado um dos mais simples e econômicos na fabricação de filmes (BARATI et al., 2009; MECHIAKH et al., 2011; WANG et al., 2013), o qual consiste na transformação progressiva de precursores líquidos num sol dando origem a uma rede tridimensional geralmente seca (gel) (DONATO, 2008; GOUVEIA, 2013). Os métodos de deposição deste tipo de recobrimento são secagem por atomização ou pulverização, do inglês *spray-drying*, recobrimento por centrifugação, do inglês *spin-coating*, e por imersão (do inglês *dip-coating*) (NASSAR et al., 2003; WANG et al., 2013), o último será utilizado neste trabalho.

Recentemente, o óxido de titânio (TiO_2) em recobrimentos vem sendo amplamente investigado devido as suas características químicas, óticas, elétricas e eletroquímicas, como alta constante dielétrica sendo utilizados em capacitores. Vários trabalhos discutem a fabricação destes por sol-gel utilizando o processo de imersão com diversos tipos de alcóxidos de titânio (AIROLDI; FARIAS, 2004; BARATI et al., 2009; BENVENUTTI et al., 2009; KUMAR et al., 2010; MECHIAKH et al., 2011; MOHANTY et al., 2014; NASSAR et al., 2003; STROPPA et al., 2008).

Outro óxido que vem sendo bastante pesquisado na área de materiais é o óxido de rutênio (RuO_2), podendo ser preparado por diferentes métodos. Estes estudos estão principalmente relacionados ao uso em capacitores, devido a sua alta capacitância. Estes investigam o desempenho capacitivo de compósitos a base de RuO_2 e a sua utilização em processos de sol-gel (CHEN et al., 2004; EGASHIRA et al., 2010; PANIĆ et al., 2010; PARK et al., 2004; KIM et al., 2010).

Entretanto ao longo da pesquisa não foram encontrados na literatura estudos referentes ao uso de TiO_2 e RuO_2 em recobrimentos de sol-gel e sua variação na capacitância.

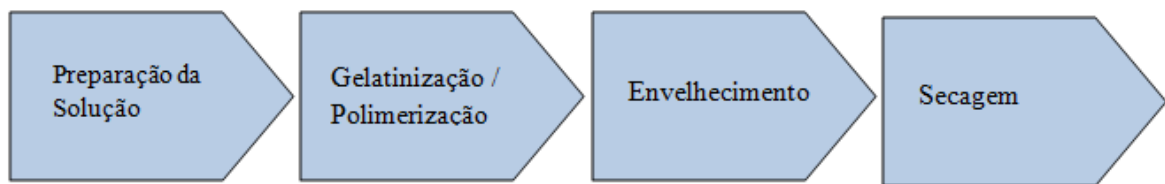
2.3.1 Sol-gel

As novas tecnologias precisam de materiais que tenham certa combinação de propriedades, assim os materiais híbridos orgânico-inorgânicos e seus compostos são uma alternativa na produção de novos materiais multifuncionais (AIROLDI; FARIAS, 2004; PAVAN, 2003; JOSÉ, 2005). Nos últimos anos têm sido extensivamente estudados os revestimentos híbridos de sol-gel, este tipo de revestimento combina as propriedades dos revestimentos orgânicos como: hidrofobicidade e flexibilidade com as propriedades dos revestimentos inorgânicos como: resistência mecânica e dureza (GOUVEIA, 2013; MOREIRA, 2012).

O processo de produção de recobrimentos por sol-gel pode ser descrito como a transição de um líquido (partículas coloidais dispersas- dimensões ente 1 e 1000 nm), sol, em um estado gel, por meio de reações químicas que envolvem a síntese de uma rede polimérica inorgânica em solução, a temperaturas próximas a ambiente, variando até 140 °C (DARIVA, 2014; JOSÉ, 2005; MELO, 2001; MOREIRA, 2012; PAVAN, 2003). O gel formado pode ser modificado com o uso de aditivos para possuir propriedades únicas (NUNES, 2008).

Basicamente o processo de formação do sol-gel consiste nas etapas apresentadas na Figura 2.5.

Figura 2.5 - Etapas para a formação do sol-gel.



Fonte: O autor, 2015.

Inicialmente é realizada a mistura dos componentes da solução em agitação, a uma temperatura ambiente. Posteriormente tem-se a formação do gel (gelatinização / polimerização), nesta etapa as partículas coloidais se unem, formando uma rede tridimensional porosa (DARIVA, 2014), esse ponto de gel pode ser notado pelo aumento da viscosidade do sol, porém não pode ser medido com precisão, além disso, salienta-se que o período de gelatinização pode durar de segundos a meses, dependendo das condições da síntese (PAVAN, 2003). As reações químicas presentes nesta etapa são:

- ✓ Hidrólise do precursor, onde os precursores podem ser sais ou alcóxidos, geralmente são usados alcóxidos metálicos, tendo como fórmula geral $M(OR)_n$, sendo M o metal, que é o elemento estrutural da rede de óxido, são eles, alcóxidos de silício ou metais como titânio, zircônio, alumínio, ente outros (JOSÉ, 2005; MACHADO, 2014; MELO, 2001; MOREIRA, 2012). A Equação 8, mostra uma reação:

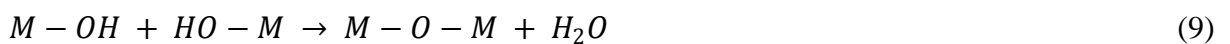


Na equação os grupos alcóxidos são substituídos por grupos hidroxila, este processo ocorre até que todos os grupos ligados ao metal sejam substituídos. Pela alta reatividade dos grupos hidroxila ocorrerão reações de condensação (MELO, 2001).

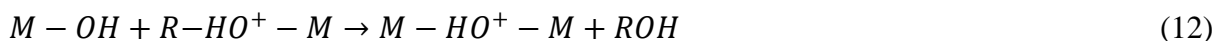
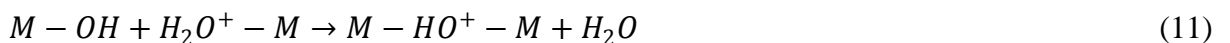
Na formação do sol-gel apenas a etapa de hidrólise é bem conhecida, já que as reações de condensação começam antes que as de hidrólise terminem, assim estas reações ocorrem simultaneamente (MACHADO, 2014).

- ✓ Condensação, a qual pode ocorrer por oxolação ou olação, segundo as Equações 9, 10, 11 e 12, respectivamente, conforme (MELO, 2001):

OXOLAÇÃO:



OLAÇÃO:



As reações apresentadas nas Equações 9, 10, 11 e 12, levam a um complexo polinuclear de M através de redes metálicas $M - O$. A condensação pode ocorrer por oxolação (Equações 9 e 10) ou olação (Equações 11 e 12). Na primeira as espécies hidrolisadas reagem e dão origem a ligações $M - O - M$, liberando água ou álcool, na

segunda onde uma das espécies hidrolisadas está protonada e da origem a ligações $M - OHM$ (MELO, 2001; MOREIRA, 2012).

Em seguida passa-se a etapa de envelhecimento, é aquela em que o gel permanece em repouso antes da secagem, nesta etapa ocorrem mecanismos de polimerização, espaçamentos e transformações de fase, alterando propriedades físicas do gel (ALVES, 2005).

Finalizando, tem-se a etapa de secagem, onde o líquido intersticial é removido (PAVAN, 2003), essa remoção gera uma contração, assim tem-se uma variação de volume e conseqüentemente tensões elevadas, as quais podem levar a formação de trincas (ALVES, 2005; PAVAN, 2003). Esse problema pode ser evitado com uma remoção lenta de líquido, o que seria possível utilizando a evaporação hipercrítica, porém esta técnica pode durar meses, desta forma sugere-se a utilização de álcool para redução do tempo de secagem (ALVES, 2005), também através do uso de aditivos químicos que controlam a secagem DCCAs (da língua inglesa, “*drying control chemical additive*”). Estes reduzem a taxa de evaporação e assim a tensão intersticial e ajudam no aumento do tamanho de poro (ALVES, 2005; PAVAN, 2003).

A secagem é uma etapa muito importante, pois ela define o produto que será formado. A evaporação do solvente pode ocorrer em condições supercríticas ou a temperatura ambiente. No primeiro caso os materiais obtidos são chamados de aerogéis e tem propriedades como baixa densidade, alta porosidade e grandes áreas superficiais. Já em temperatura e pressão normais, o material é chamado de xerogel ou ambigel, e apresenta características como pouca porosidade e alta densidade (PAVAN, 2003).

A utilização de tetrametoxissilano (TMOS), tetraetilortossilicato (TEOS) e alcóxidos como titanatos, aluminatos são amplamente estudados e utilizados no processo sol-gel. Um dos alcóxidos bastante estudado é o isopropóxido de titânio ($Ti(OCH(CH_3)_2)_4$), um ácido de Lewis, usado em sínteses orgânicas, que consiste em uma cadeia orgânica ligada a um oxigênio negativamente carregado, que está ligado covalentemente ao átomo de Ti^{4+} . É uma molécula tetraédrica diamagnética muito reativa, quando em temperatura ambiente é um líquido transparente. Sua utilização é vasta, pois se hidrolisa formando vários precipitados de óxido de titânio e reage fortemente com água o que colabora para a eliminação de água de um meio reacional (BRANDÃO, 2008; DARIVA, 2014).

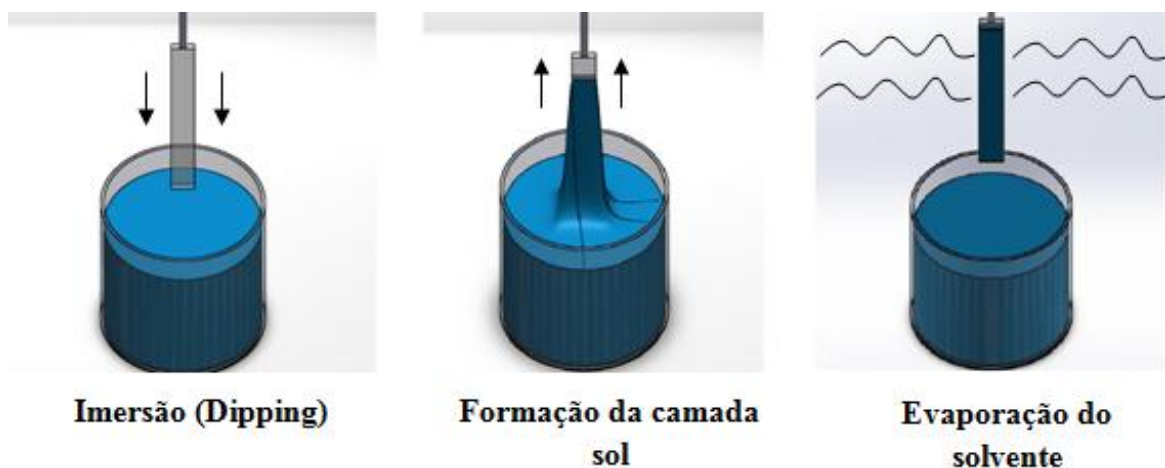
O GPTMS (3- glicidoxipropiltrimetoxissilano), $C_{11}H_{24}O_4Si$, é muito utilizado como precursor químico no processo sol-gel, já que é capaz de formar redes orgânicas pela polimerização do grupo glicidox e simultaneamente redes inorgânicas e pela hidrólise e condensação do grupo alcóxido (DARIVA, 2014).

O processo sol-gel é considerado complexo por envolver diversas variáveis, as propriedades dos revestimentos formados dependerão do controle destas variáveis, como: pH, temperatura de síntese, razão molar entre precursores e água, tipo de solvente, cinética de hidrólise e condensação, tempo de envelhecimento dos sóis e tempo e temperatura de secagem (GOUVEIA, 2013; JOSÉ, 2005). O uso de um catalisador, ácido ou básico, influencia a cinética de reação e assim altera a estrutura final do gel. Caso seja básico, ocorre uma substituição nucleofílica, aumentando a velocidade da hidrólise em relação a velocidade de condensação o que forma cadeias mais ramificadas. Caso o catalisador seja ácido, ocorre uma reação eletrofílica e a velocidade da condensação é maior que a da hidrólise, formando cadeias mais longas e menos ramificadas (JOSÉ, 2005).

Para a deposição da solução sol-gel nos substratos são utilizados diferentes métodos, como: imersão, pulverização, centrifugação e mais recentemente a eletrodeposição. O método mais antigo, pesquisado e utilizado em pesquisas e nas indústrias é o de imersão, pois é considerado simples, eficiente e de baixo custo além de poder ser utilizado em diversos substratos com formas e tamanhos diferentes (GOUVEIA, 2013; MELO, 2001).

A imersão ocorre nas etapas mostradas na Figura 2.6, logo após a preparação da solução. Neste tipo de deposição têm-se as etapas de imersão, emersão, deposição, drenagem e evaporação. Primeiramente o substrato é imerso na solução a velocidade constante e controlada, lá permanece por um tempo pré-estabelecido, após este período ele é retirado da solução também a uma velocidade controlada. A etapa da evaporação ocorre junto à deposição e drenagem do recobrimento (GOUVEIA, 2013; MELO, 2001).

Figura 2.6 - Processo de deposição da solução de sol-gel por imersão.



Fonte: O autor, 2015.

2.4 Capacitores

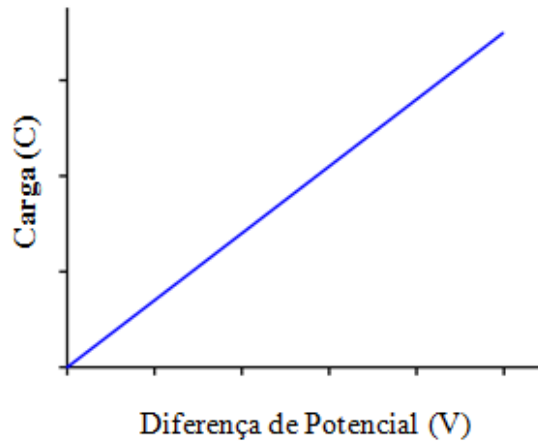
Capacitores são elementos de circuito utilizados em diversos tipos de dispositivos eletrônicos, eles têm como principal função armazenar energia quando estão na presença de um campo elétrico, assim se tornam responsáveis por uniformizar a tensão nos dispositivos, pois atenuam ondulações de tensão (corrente alternada), ou ainda quando temos alguma queda brusca de potencial o capacitor libera sua energia armazenada, evitando que o dispositivo seja danificado, e assim faz com que a rede retorne ao equilíbrio e o mesmo volte a carregar (MUSSOI; VILLAÇA, 2000; TROMBETTA, 2010; WU et al., 2012).

Suas aplicações se dão em dispositivos eletrônicos comumente utilizados, e também em áreas mais específicas como em *no-breaks*, fontes temporárias de força, filtro de ruídos, etc. São empregados em diferentes tipos de indústrias, como médica, automotiva, de informática, de eletrodomésticos, entre outras. Para cada uma destas aplicações existem diferentes tipos de capacitores (HOLZLE, 2005; TROMBETTA, 2010; WU et al., 2012). Sendo divididos conforme sua capacidade de armazenamento de energia, chamada de capacitância (C) (HALLIDAY et al., 2011; YOUNG; FREEDMAN, 2009).

Quando um objeto metálico é carregado com uma quantidade de carga (Q) ele terá uma diferença de potencial (V), as quais crescem e decrescem proporcionalmente, como pode ser notado na Figura 2.7. Se dividirmos a quantidade de carga pela diferença de potencial, teremos a capacitância, dada pela Equação 13. A capacitância também é representada como o coeficiente angular da reta da Figura 2.7 (CERNIAK, 2011; NUSSENZVEIG, 1997; SERWAY; JR., 2011).

$$C = Q/V \tag{13}$$

Figura 2.7- Relação entre quantidade de carga e diferença de potencial em um capacitor.



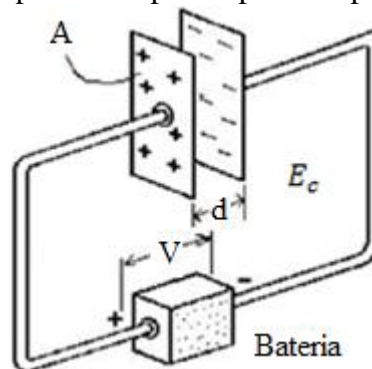
Fonte: adaptado de CERNIAK, 2011.

O valor da capacitância pode variar de poucos picoFarads até muitos microFarads, isso depende de dois fatores:

- ✓ Dimensões do condutor;
- ✓ Meio em que está imerso.

Basicamente um capacitor é formado por dois eletrodos de cargas iguais e opostas, como as cargas são contrárias, entre os eletrodos é criada uma diferença de potencial (V) e um campo elétrico (E_c). Considerando que os eletrodos tenham uma área (A) e estejam afastados em uma distância (d). A Figura 2.8 mostra o uma representação de um capacitor.

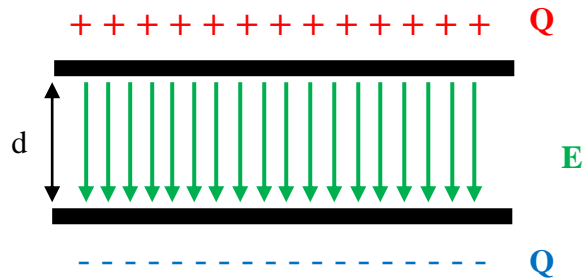
Figura 2.8 - Representação de um capacitor de placas planas e paralelas.



Fonte: adaptado de (CERNIAK, 2011).

O campo elétrico entre as placas pode ser representado pela Figura 2.9, quando desprezamos os efeitos de borda:

Figura 2.9 - Campo elétrico em um capacitor de placas paralelas.



Fonte: O autor, 2015.

A aproximação feita, desprezando-se os efeitos de borda, é válida quando a distância d entre as placas é menor do que as dimensões das placas. Assim a diferença de potencial entre as placas pode ser representada pela Equação 14.

$$V = Ed \quad (14)$$

Como as placas podem ser consideradas infinitas, já que seu tamanho é infinitamente maior que a sua espessura, sabe-se, pela Lei de Gauss, que o campo elétrico de uma placa é:

$$E = \sigma / 2\epsilon_0 \quad (15)$$

Como se tratam de duas placas, carregadas com sinais contrários, cada uma delas terá a Equação 15, assim:

$$E = \sigma / \epsilon_0 \quad (16)$$

Onde, σ é a densidade superficial de carga e ϵ_0 é a permissividade do meio em que a placa esta imersa.

A densidade superficial de carga é dada pela Equação 17. Quando substitui-se a Equação 17 na 16, temos o campo elétrico pela Equação 18.

$$\sigma = Q/A \quad (17)$$

$$E = Q/A\varepsilon_0 \quad (18)$$

Isolando Q na Equação 18, como mostrado na Equação 19, utilizando a Equação 13 da diferença de potencial V , pode-se determinar a Equação 20 para capacitância de um capacitor de placas planas:

$$Q = EA\varepsilon_0 \quad (19)$$

$$C = Q/V = A\varepsilon_0/Ed = A\varepsilon_0/d \quad (20)$$

Existem outras configurações de capacitores, e cada uma delas possui uma equação diferencial para a capacitância, mas estas equações sempre dependem das dimensões do capacitor e do meio existente entre seus eletrodos. No caso da Equação 19, o meio entre os eletrodos é o vácuo, por isso utiliza-se ε_0 (CERNIAK, 2011; HALLIDAY et al., 2011; NUSSENZVEIG, 1997; YOUNG; FREEDMAN, 2009; SERWAY; JR., 2011).

Em 1773 Cavendish e em 1837 Faraday, por meio de seus estudos determinaram que ao colocar-se um isolante entre as placas do capacitor a capacitância deste seria alterada para maiores valores (CERNIAK, 2011). Os capacitores comerciais possuem essa camada isolante e devido a isso sua capacitância é aumentada em um fator K (Constante dielétrica do meio), que depende inteiramente do material do dielétrico (SERWAY; JR., 2011; YOUNG; FREEDMAN, 2009). Assim a capacitância é dada pela Equação 21.

$$C = KC_0 \quad (21)$$

Onde C_0 é a capacitância quando entre as placas tem-se o vácuo. Portanto, a equação geral para a capacitância é dada por meio da Equação 22:

$$C = AK\varepsilon_0/d \quad (22)$$

2.4.1 Capacitores Eletrolíticos e Eletroquímicos

De forma geral todo capacitor é construído a partir de duas armaduras e um dielétrico. No caso capacitores eletrolíticos e eletroquímicos, um dos eletrodos (armadura) é um eletrólito condutor. A principal diferença entre eles está relacionada à existência ou não de um material dielétrico (MUSSOI; VILLAÇA, 2000; TROMBETTA, 2010)

Em capacitores o dielétrico é formado a partir do processo de oxidação do eletrodo (ânodo), material condutor elétrico, na solução eletrolítica, já que proporciona o crescimento de um óxido em sua superfície (PANNO, 2010). Existem dois tipos de capacitores eletrolíticos, os sólidos e os líquidos, os quais comercialmente são produzidos com alumínio e tântalo (CERNIAK, 2011). Dentre os capacitores eletrolíticos, os capacitores eletrolíticos de alumínio são considerados um dos mais importantes dispositivos eletroquímicos de armazenamento de energia (TROMBETTA, 2010). Eles usam o óxido de alumínio como camada dielétrica e são bastante usados em dispositivos móveis, como celulares e *notebooks* (CERNIAK, 2011; DU; XU, 2008; HOLZLE, 2005; XU, 2004; YAO et al., 2010). Sua importância se deve a características como alta capacitância por unidade de volume, devido a sua área eletródica e a fina camada de óxido formada, estabilidade do óxido formado, grande quantidade de matéria prima e tecnologia de manufatura do alumínio dominada, o que gera um baixo custo de produção (HU, C. et al., 2007; HU, Z. et al., 2014; OLIVEIRA, J., 2004; PANIĆ et al., 2010).

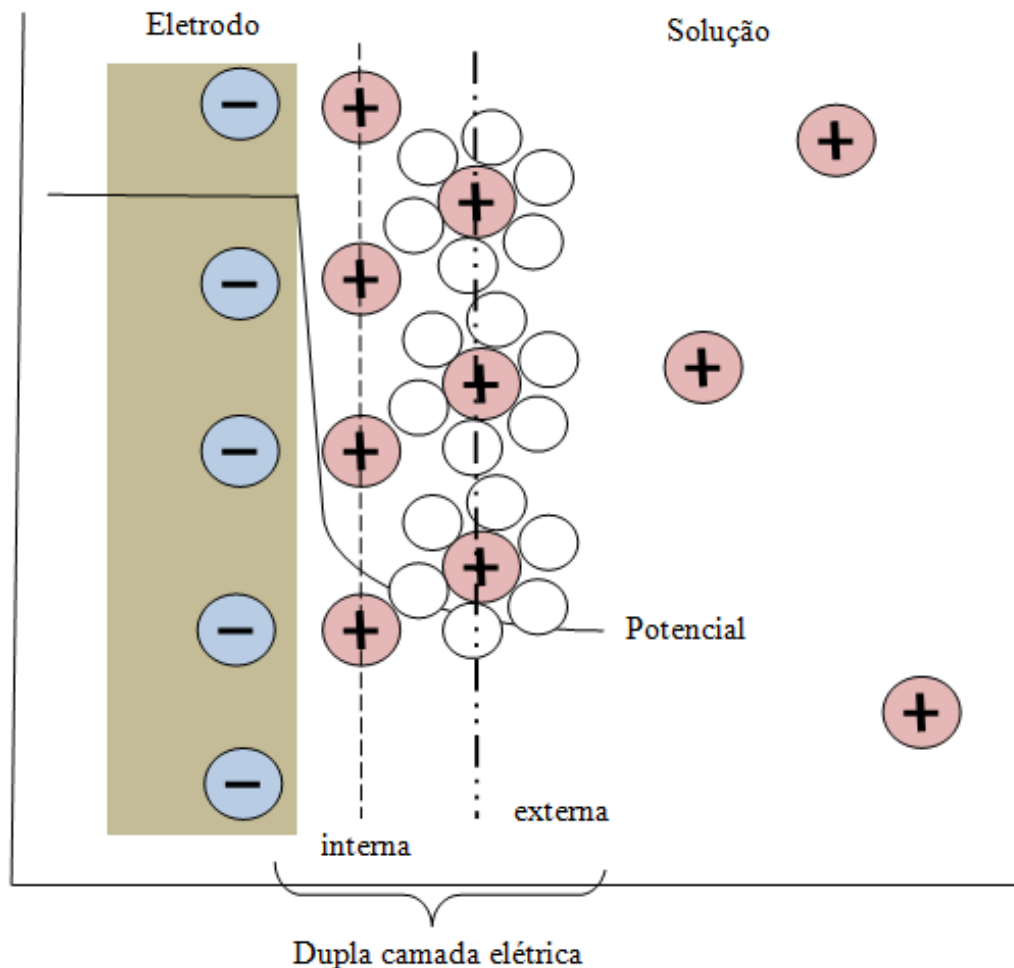
Já os eletroquímicos são conhecidos como capacitores de dupla-camada, já que não possuem o dielétrico, assim, o armazenamento de energia ocorre na dupla-camada, formada entre o metal (eletrodo) e a solução (eletrólito) (PANNO, 2010; WANG; PILON, 2013), onde o eletrodo pode ser polarizável ou não. No caso do polarizável, quando o capacitor é submetido a uma variação de potencial, ocorre um aumento na carga armazenada na dupla-camada, caso contrário, quando o eletrodo não é polarizável, há a transferência de cargas, ocorrendo uma oxidação quando o capacitor é carregado e uma reação de redução quando descarrega, a qual se dá de forma rápida e eficiente (KONG et al., 2014; TROMBETTA, 2010). Os capacitores polarizáveis são divididos em dois tipos, os de dupla-camada ou supercapacitores, e os *redox* também chamados de ultracapacitores (TROMBETTA, 2010)

As principais características dos capacitores eletroquímicos são a alta capacidade energética, excelente reversibilidade e seu longo ciclo de vida (LEONARD et al., 2011; LU et al., 2012; PANNO, 2010; SHIMAMOTO et al., 2013). Suas aplicações se dão em diversas áreas (CHON et al., 2013; LEONARD et al., 2011; LU et al., 2012; PANNO, 2010;

SHIMAMOTO et al., 2013), como alimentação de computadores, células solares, veículos elétricos, entre outros. Para o melhor desempenho desse tipo de capacitor as pesquisas se focam no melhoramento dos eletrodos, principalmente no desenvolvimento de novos materiais (LEONARD et al., 2011; LU et al., 2012; PANNON, 2010; SHIMAMOTO et al., 2013; WANG; PILON, 2013).

A Figura 2.10 mostra o alinhamento de cargas nos capacitores eletroquímicos, onde se percebe a formação da dupla-camada elétrica. A mesma formação ocorre em capacitores eletrolíticos, porém tem-se a presença do dielétrico entre a solução e o eletrodo.

Figura 2.10 - Modelo do alinhamento de carga em capacitores eletroquímicos na interface metal / solução.



Fonte: O autor, 2015.

2.4.2 A dupla-camada elétrica

Na interface eletrodo/solução ocorrem reações que dependem da estrutura desta região. A região interfacial da solução é chamada de região da dupla-camada elétrica, e a região interfacial do eletrodo é dita região de carga espacial. Quando tratamos de metais esta camada é bastante pequena (LEVINE, 2012; PANNO, 2010).

Segundo Castellan (CASTELLAN, 2007), quando duas fases de constituições químicas diferentes estão em contato, e se estabelece uma diferença de potencial elétrico entre as duas fases, esta diferença de potencial será acompanhada por uma separação de cargas, em que um dos lados da interface é carregado positivamente e o outro negativamente.

O que ocorre na interface é que sempre que duas fases estão em contato temos um fluxo de cargas entre elas, o que gera a diferença de potencial, que é compensada pela diferença de potencial químico entre as fases. Estas fases não possuem o mesmo potencial eletroquímico antes de serem colocadas em contato, assim, tem-se um fluxo de corrente até o equilíbrio, gerando a diferença de potencial. A região da dupla-camada elétrica na solução é aquela em que o potencial eletrostático difere do que existe na solução (CASTELLAN, 2007; PANNO, 2010).

O primeiro modelo que fez a descrição dessa região chamada de dupla-camada elétrica foi conceituado como a região em que se tem um ordenamento de cargas positivas ou negativas superficialmente no eletrodo e o ordenamento de cargas em mesma quantidade e opostas na solução, o que neutraliza a carga do eletrodo. Desta forma, o eletrodo fornecia ou removia elétrons da interface, e a carga da interface dependeria do potencial aplicado (CASTELLAN, 2007; MOORE, 1976).

Quando temos uma interface eletrodo/solução eletrolítica a diferença de potencial entre o eletrodo e a solução pode ser controlada por um circuito externo. O que ocorre é o acúmulo ou carência de espécies na interface em relação ao meio da solução eletrolítica, conhecido como o fenômeno de adsorção, que envolve tanto íons quanto dipolos e pode ser controlado por este circuito externo (TICIANELLI; GONZALES, 2005).

Existem vários modelos que descrevem a dupla-camada, porém o mais antigo foi elaborado por Helmholtz em 1879 (MOORE, 1976), onde em uma superfície sólida existia uma camada carregada por íons e uma camada de íons de carga oposta na solução, alinhados a certa distância fixa. No entanto, este modelo tem um defeito, em que os valores de capacitância calculada não dependem da concentração e nem do potencial. Outro modelo

proposto posteriormente é o de Gouy-Chapman, que diz que as distâncias não são fixas, formando então uma camada de distribuição difusa dos íons em excesso sobre eletrodo (BAGOTSKY, 2005; TICIANELLI; GONZALES, 2005).

Combinando as ideias de Helmholtz e os de Gouy-Chapman, Stern propôs em 1924, a noção de um plano de aproximação máxima dos íons a superfície, conhecido como plano de Helmholtz em que as cargas do lado da solução da dupla camada elétrica poderiam ser divididas em duas partes, uma compacta, e outra difusa. Anos depois, Grahame determinou que os íons de uma solução eletrolítica podem se aproximar do eletrodo de duas formas distintas. A primeira quando interação de forma mais fraca, e distância de aproximação é a soma do diâmetro das moléculas com o raio do íon, chamada de adsorção superficial. E a segunda forma, onde se tem interações mais fortes dos íons com o eletrodo, de forma que possam deslocar as moléculas na superfície e exista o contato direto destes íons com o eletrodo, a adsorção é dita específica e a distância de aproximação é o raio do íon. Estas duas formas podem ser vistas na Figura 2.10, a primeira na região mais externa e a segunda na parte interna da dupla camada (BAGOTSKY, 2005; TICIANELLI; GONZALES, 2005).

Quando não existe transferência de carga na interface, tem-se o equilíbrio termodinâmico e esta deve ser neutra, assim, se tem um alinhamento paralelo de cargas positivas e negativas, pode-se então comparar esta região a um capacitor de placas paralelas, este dispositivo já foi apresentado na Seção 2.4. A avaliação da capacitância para diferentes potenciais pode ser determinada pela técnica de Espectroscopia de Impedância Eletroquímica (EIE). Em sistemas eletroquímicos não se tem um capacitor perfeito e a capacitância pode ser obtida a partir de um elemento de constante de fase, CPE, do inglês *constant-phase element* (HIRSCHORN et al., 2010; JOVIC, 2003; PANNON, 2010).

2.5 Técnicas Eletroquímicas

As técnicas eletroquímicas utilizadas foram Polarização Potenciostática, Espectroscopia de Impedância Eletroquímica (EIE) (GAMRY INSTRUMENTS INC., 2014a), e Cronocoulometria determinando a quantidade de carga acumulada.

2.5.1 Polarização Potenciostática (PP)

É uma técnica eletroquímica que fornece dados sobre o comportamento da corrosão em metais. Consiste basicamente no estudo da interação do metal com o meio (eletrodo e

eletrólito), a partir de medidas de corrente em função de um potencial aplicado, devido a reações nesta superfície. Se o potencial de um eletrodo está deslocado em relação a seu potencial de equilíbrio, este eletrodo está polarizado. Quando o potencial for menor que o potencial de equilíbrio, diz-se que a polarização é catódica, caso contrário a polarização é chamada anódica (GENTIL, 2003; MORONA, 2007; VAZ, 2007; WOLYNEC, 2002).

Para impor um potencial fora do equilíbrio em um metal, experimentalmente, usa-se um potenciostato. Com ele se impõe um potencial desejado no eletrodo em relação a um eletrodo de referência em um meio condutivo e mede-se a corrente. Na PP a tensão é aplicada com um intervalo de tempo e a corrente é registrada imediatamente, ponto a ponto, gerando um gráfico de corrente em função de um potencial aplicado, denominado curva de polarização. Estas curvas apresentam o efeito global das reações que ocorrem sobre o eletrodo (ALVES, 2012).

O valor do potencial de corrosão é dado pela intersecção da curva de polarização anódica com a curva de polarização catódica, é neste potencial que a velocidade das reações catódicas é a mesma das reações anódicas mostrando o equilíbrio cinético onde a corrente total do sistema é igual a zero (GENTIL, 2003; MORONA, 2007; VAZ, 2007; WOLYNEC, 2002).

A polarização pode ser classificada de três formas (GENTIL, 2003; MORONA, 2007):

- ✓ Por concentração;
- ✓ por ativação;
- ✓ por resistência ôhmica.

A polarização por concentração é causada pela variação de concentração entre a área do eletrólito que está diretamente em contato com o metal e o restante da solução. Quando por ativação ocorre devido à existência de uma barreira à transferência de elétrons, e a polarização ôhmica está relacionada à queda de densidade de corrente em relação a uma resistência entre o eletrodo de referência e o metal polarizado, ela pode ser causada pelo eletrólito, pela superfície do eletrodo de trabalho ou formação de produtos sólidos. Quando há a influência dos três tipos de polarização, a total será a soma da contribuição de cada tipo (GENTIL, 2003).

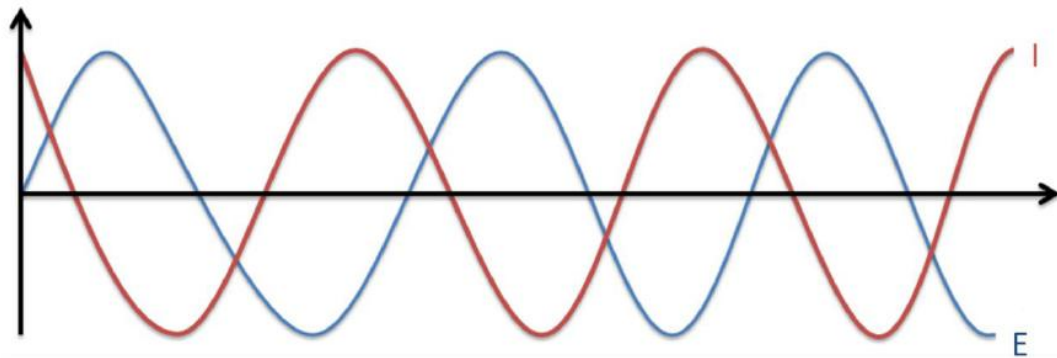
2.5.2 Espectroscopia de Impedância Eletroquímica (EIE)

A EIE é uma técnica de análise de processos eletroquímicos (VAZ, 2007), a qual fornece características elétricas da interface eletrodo/solução. É uma técnica de caracterização

elétrica aplicada em vários tipos de estudos, como no transporte eletrônico em dispositivos semicondutores e no estudo de processos cinéticos eletroquímicos de diferentes tipos (CARVALHO et al., 2006; CUNHA, 2010).

Consiste na aplicação de uma perturbação a um sistema eletroquímico, através da aplicação de um potencial de corrente alternada com diferentes valores de frequência no sistema (LAVALL, 2008; MICELE, 2012; RAMOS, 2009; TARÔCO et al., 2009). Tem-se como resposta a corrente, que terá a mesma frequência, porém diferente amplitude e ângulo de fase, isto pode ser notado na Figura 2.11. A perturbação também pode ser aplicação de uma corrente, porém são mais comumente utilizadas as de potencial por serem mais rápidas (DAMOS et al., 2004; RAMOS, 2009).

Figura 2.11 - Onda senoidal de potencial e a resposta senoidal da corrente.



Fonte: MICELE, 2012.

A impedância (Z) deste sistema é representada pela Equação 23, como sendo a razão entre o potencial aplicado e corrente resposta.

$$Z = E/I \quad (23)$$

Potencial elétrico variante no tempo para um circuito de corrente alternada é dado pela equação 24.

$$E(t) = E_0 \text{sen}(\omega t) \quad (24)$$

Sendo E_0 a amplitude do sinal e ω é a frequência angular, dada por $\omega = 2\pi f$, onde f é a frequência. A resposta da corrente é dada pela equação 25:

$$I(t) = I_0 \text{sen}(\omega t + \varphi) \quad (25)$$

Onde φ , representa a defasagem da corrente denominado de ângulo de fase.

Quando se substitui as Equações 24 e 25 na Equação 23, a impedância será dada pela Equação 26:

$$Z = \frac{E(t)}{I(t)} = Z_0 \left[\frac{\text{sen}(\omega t)}{\text{sen}(\omega t + \varphi)} \right] \quad (26)$$

A impedância é a capacidade que um circuito tem de resistir a uma passagem de corrente, dependendo da frequência. Se a resposta da corrente não está em fase com o potencial aplicado, o sistema apresentará características capacitivas ou indutivas, e a impedância terá um componente imaginário, caso contrário, apresentará características resistivas e terá apenas o componente real (RAMOS, 2009).

Ela pode ser representada em coordenadas polares e cartesianas, Equações 27 e 28, respectivamente.

$$Z(\omega) = |Z(\omega)|e^{j\varphi} \quad (27)$$

$$Z(\omega) = Z_{real} + jZ_{imag} \quad (28)$$

Na análise por EIE, é realizada uma analogia entre o sistema eletroquímico e circuitos elétricos, já que cada componente de um circuito elétrico pode representar processos físicos do sistema eletroquímico, como transporte de cargas, condutividade de filmes, entre outros (DAMOS et al., 2004; DARIVA, 2014; MACDONALD et al., 2005; GAMRY INSTRUMENTS INC., 2012). A Tabela 2.2 apresenta os elementos mais comuns de circuito, a sua equação em relação a potencial e corrente, e impedância. Analisando as equações apresentadas na Tabela 2.2, percebe-se que a impedância de um resistor não possui parte imaginária, portanto, não depende da frequência, desta forma a corrente de um resistor sempre está em fase com o potencial (tensão) aplicado. No caso do indutor, a impedância é diretamente proporcional à frequência, assim quando a frequência aumenta a impedância também aumentará. Ela possui apenas um componente imaginário com a corrente defasada

em 90° em relação à tensão. Já no capacitor, a impedância é inversamente proporcional à frequência, logo a mesma diminui quando a frequência é aumentada, a corrente é defasada em -90° em relação à tensão (GAMRY INSTRUMENTS INC., 2012; LAVALL, 2008).

Tabela 2.2 - Elementos de circuito mais comuns e suas respectivas impedâncias.

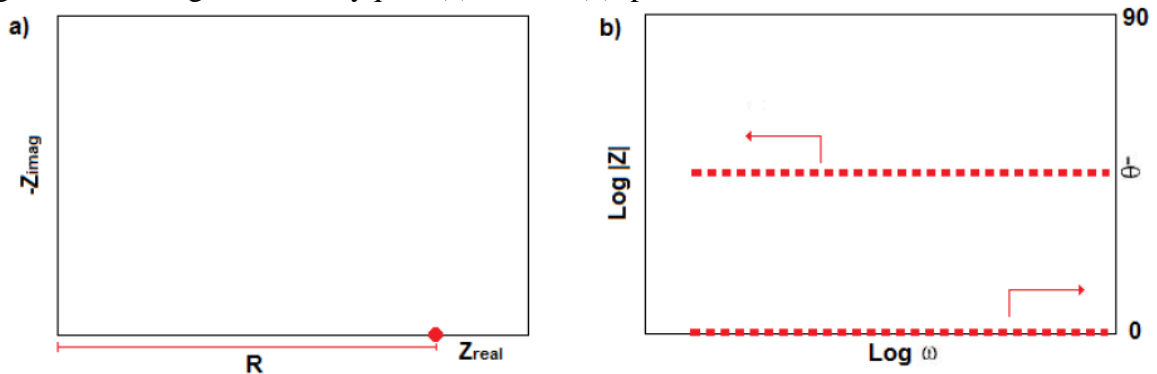
ELEMENTO DE CIRCUITO	POTENCIAL <i>versus</i> CORRENTE	IMPEDÂNCIA
Resistor	$E = I R$	$Z = R$
Indutor	$E = L \frac{di}{dt}$	$Z = j\omega L$
Capacitor	$I = C \frac{dE}{dt}$	$z = 1/j\omega C$

Fonte: adaptado de GAMRY INSTRUMENTS INC., 2012.

As medidas de impedância são apresentadas na forma de dois diagramas, o de Nyquist e o de Bode. O diagrama de Nyquist traz informações da impedância, sendo a impedância real *versus* a impedância e imaginária, o eixo y é negativo e cada ponto do gráfico é uma impedância em uma dada frequência. Já no diagrama de Bode é possível visualizar o módulo da impedância e o ângulo de fase da impedância *versus* a frequência (DARIVA, 2014; RAMOS, 2009; WOLYNEC, 2002).

Ao observarmos a parte (a) da Figura 2.12 (Nyquist) notamos apenas um ponto, o que mostra que estamos falando de um resistor já que este possui apenas a parte real, portanto, a distância que existe entre o ponto e a origem representa o valor da resistência ($Z = R$). Já na parte (b), que apresenta o diagrama de Bode, a curva de fase tem ângulo zero (eixo direito) e a curva da impedância (eixo esquerdo) mostra o valor em módulo da impedância.

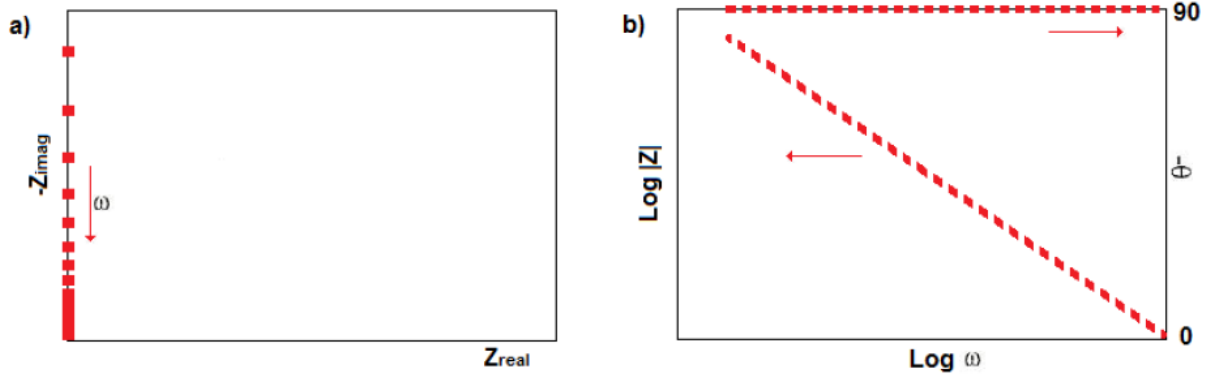
Figura 2.12 - Diagramas de Nyquist (a) e Bode (b), para o circuito com um resistor.



Fonte: adaptado de DARIVA, 2014.

Na Figura 2.13 (a), diagrama de Nyquist, para um circuito com somente um capacitor, existem apenas variações no eixo y, característica de um circuito puramente capacitivo, já na Figura 2.13 (b), o diagrama de Bode apresenta um ângulo de curvatura de -90° .

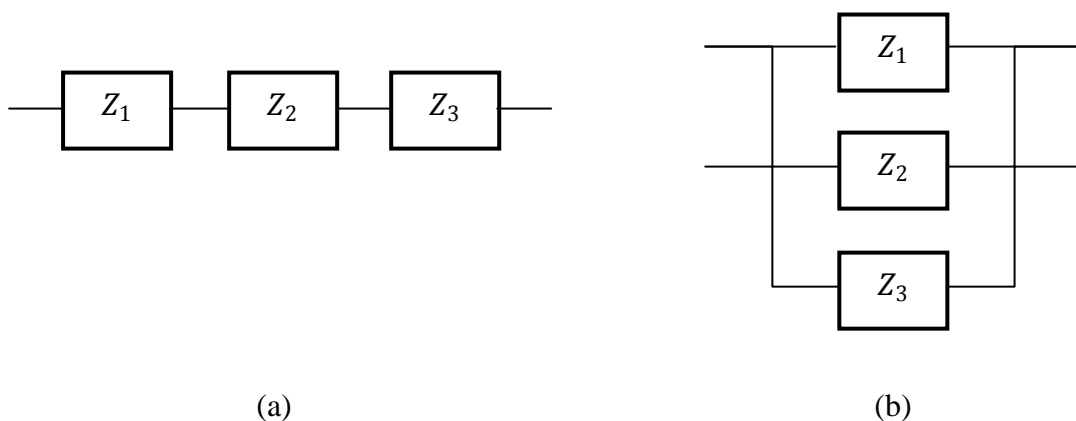
Figura 2. 13 - Diagramas de Nyquist (a) e Bode (b) para um circuito com um capacitor.



Fonte: adaptado de DARIVA, 2014.

Poucas células eletroquímicas podem ser descritas eletricamente utilizando apenas um elemento de circuito quando se faz a analogia da célula eletroquímica com circuitos elétricos. Assim, precisamos de vários elementos conectados em série e/ou paralelo para representá-la (Figura 2.14) (GAMRY INSTRUMENTS INC., 2014b).

Figura 2.14 - Representação das impedâncias associadas em série (a) e em paralelo (b).



Fonte: O autor, 2015.

A impedância equivalente para o circuito (a), da Figura 2.14, é dada pela Equação 29.

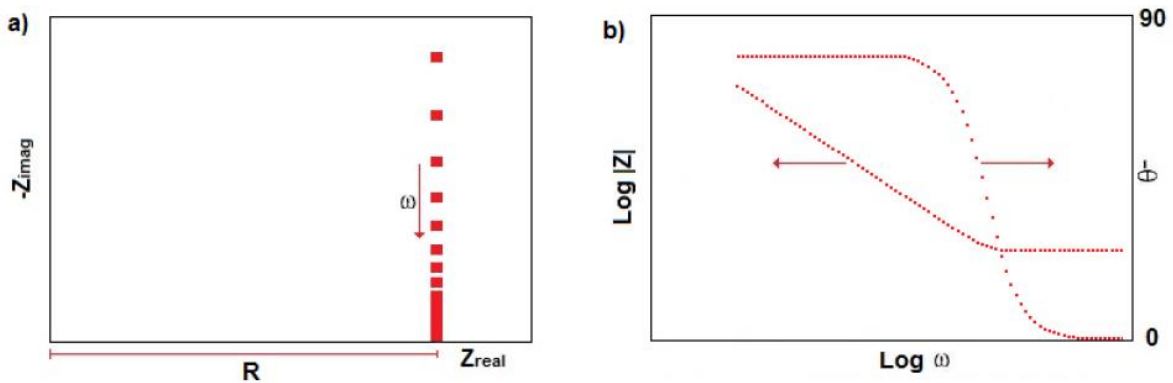
$$Z_{eq} = Z_1 + Z_2 + Z_3 \quad (29)$$

Para o circuito (b) utiliza-se a Equação 30:

$$Z_{eq} = 1/Z_1 + 1/Z_2 + 1/Z_3 \quad (30)$$

Agora podemos falar das combinações de elementos de circuito. No caso de circuitos RC, ou seja, os que contêm um resistor e um capacitor o comportamento das curvas pode ser mostrado nas Figuras 2.15 e 2.16, uma com os elementos em série e outra com os elementos em paralelo, respectivamente.

Figura 2.15 - Diagrama de Nyquist (a) e Bode (b), para o circuito um resistor e um capacitor em série.

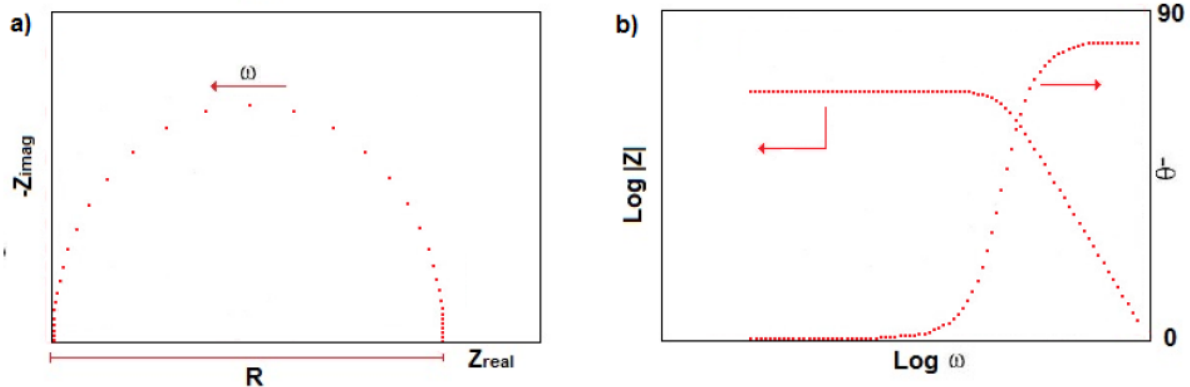


Fonte: adaptado de DARIVA, 2014.

Analisando a Figura 2.15 (a) e Figura 2.15 (b), que contém os gráficos de Nyquist e Bode, respectivamente, para um circuito contendo um resistor e um capacitor em série, tem-se a presença da resistência representada pela distância da origem até um determinado ponto no eixo Z real, ponto no qual temos o valor da resistência, e a curva característica do capacitor. Na Figura 2.15 (b), o gráfico de Bode apresenta para a curva de ângulo de fase um valor inicial igual a 0° , o que indica a presença de um resistor, e um valor de -90° referente ao capacitor. De acordo com a Tabela 2.2, a impedância para o capacitor é dada por $z = 1/j\omega C$, portanto, a capacitância não pode ser identificada diretamente no gráfico, já que o mesmo apresenta somente o valor em módulo da impedância.

Na Figura 2.16 (a), com a associação em paralelo do resistor e capacitor tem-se uma semicircunferência, onde a distância entre os pontos no eixo Z_{real} representa o valor da resistência, já no de Bode da Figura 2.16 (b) a curva do ângulo de fase apresenta um ângulo de -90° , ou seja, um capacitor, e após um ângulo zero representando a resistência.

Figura 2.16 - Diagrama de Nyquist (a) e Bode (b), para o circuito um resistor e um capacitor em série.

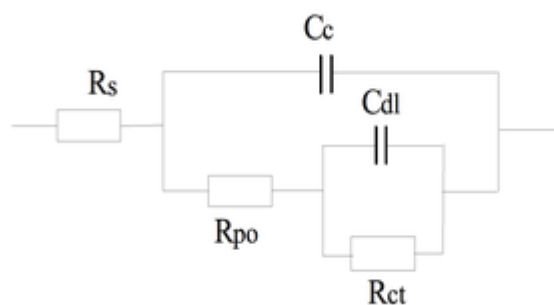


Fonte: adaptado de DARIVA, 2014.

No caso de um revestimento puramente capacitivo (Circuito RC, com as respostas apresentadas nas Figuras 2.15 e 2.16), o resistor representa o eletrólito e o capacitor o revestimento. Quando se trata de revestimentos sobre metais, a analogia feita para a modelagem será um pouco mais complexa, ou seja, utiliza uma combinação de elementos (GAMRY INSTRUMENTS INC., 2014b).

Esta complexidade pode estar relacionada à penetração do eletrólito no revestimento, formando uma nova interface sobre este (GAMRY INSTRUMENTS INC., 2014b). Utiliza-se então, o modelo apresentado a Figura 2.17.

Figura 2.17 - Modelo de um circuito equivalente para metais com revestimento.



Fonte: GAMRY INSTRUMENTS INC., 2012.

Sendo que, C_c é a capacitância do revestimento R_{po} , resistência dos poros, a qual se deve a degeneração do revestimento, em que os poros ficam cheios de eletrólito. A interface entre o revestimento e o eletrólito é modelada como uma capacitância de dupla camada (C_{dl}), em paralelo com uma resistência de transferência de carga (R_{ct}) (GAMRY INSTRUMENTS

INC., 2014b). Existem outras configurações de circuitos elétricos equivalentes para aplicação em revestimentos metálicos, as configurações variam conforme o sistema e o comportamento do mesmo, além disso, às vezes mais de um circuito pode obter curvas próximas ao comportamento físico (AOKI et al., 2013).

Para circuitos eletroquímicos os capacitores são substituídos um elemento de fase constante, chamado de CPE. Ele foi determinado ao se observar a resposta dos sistemas reais, já que em nenhum circuito eletroquímico se tem o comportamento de uma capacitância real e sim uma “característica capacitiva”, a qual pode ser representada pelo CPE. A sua utilização esta ligada a variações as quais dependem da natureza e dos fenômenos do sistema, mas esta está ligada ao fato de que alguma propriedade do sistema não é homogênea ou a alguma dispersão no valor de alguma propriedade física (AOKI et al., 2013; DARIVA, 2014; RESOURCES, 2014). A Equação 31 descreve a impedância de um CPE.

$$1/Z_{CPE} = Y_o(\omega)^{a_o} \quad (31)$$

Onde Y_o é a pseudo capacitância, e a_o é o coeficiente de força associado à homogeneidade do sistema, variando entre 0 e 1, sendo um para um capacitor real. Isto pode ser notado substituindo o valor de a_o por um na equação, o ângulo de fase da impedância para um CPE não depende da frequência e tem valor de -90° , assim teremos exatamente a equação da impedância de um capacitor, com $Y_o = C$. Sempre que a_o for próximo a 1, o CPE será bem próximo a um capacitor, porém seu ângulo de fase será constante e inferior a 90° para todas as frequências. A capacitância poderá ser determinada a partir dos parâmetros Y_o e a_o do CPE, conforme a Equação 32.

$$C = Y_o(\omega_{m\acute{a}x})^{a_o} - 1 \quad (32)$$

Sendo, $\omega_{m\acute{a}x}$ a frequência máxima, a qual pode ser obtida através do diagrama de Nyquist, como sendo a frequência em que o componente imaginário chega a um valor máximo (RESOURCES, 2014).

2.5.3 Cronocoulometria

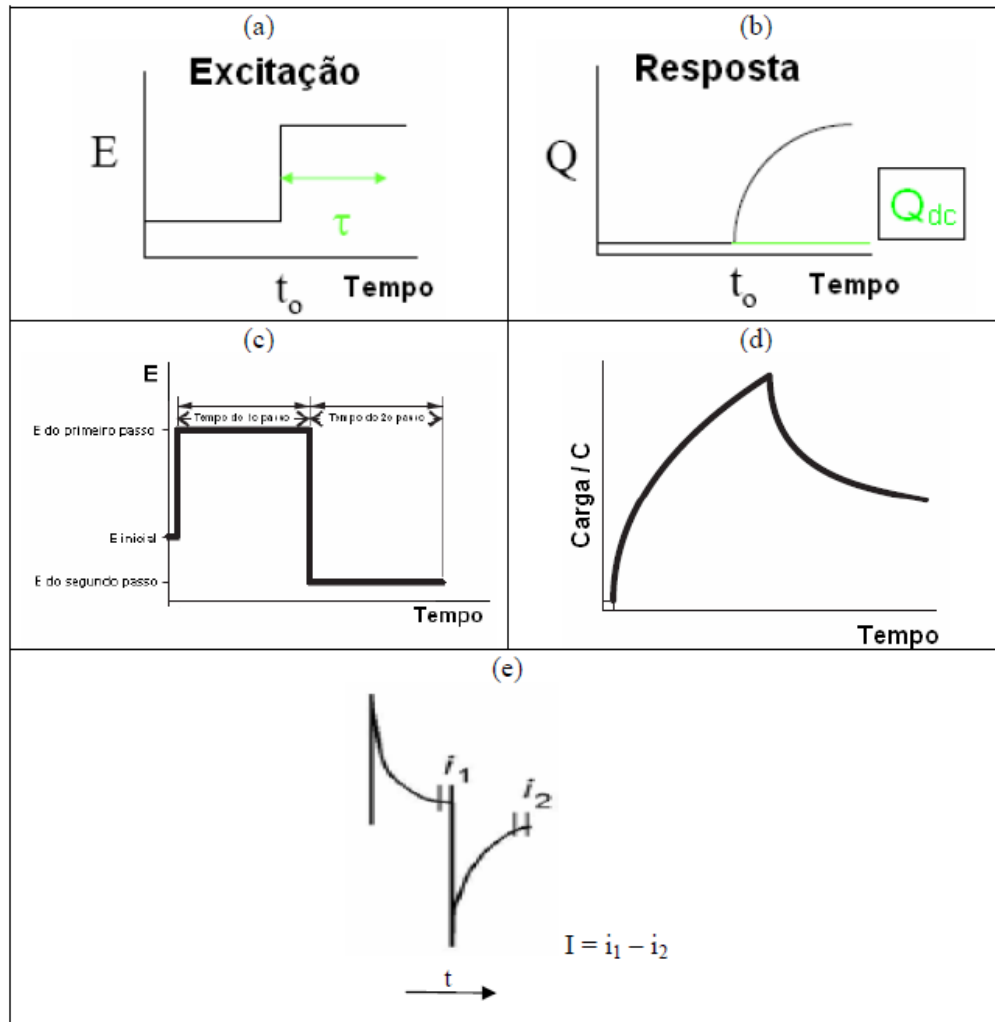
Esta técnica eletroquímica é utilizada no estudo da cinética das reações químicas. Ele fornece medidas da carga por unidade de tempo, por meio da aplicação de potencial à célula eletroquímica (BARD; FAULKNER, 2001; SUROVIEC, 2013). Estas células possuem eletrodo de referência, contra-eletrodo e o eletrodo de trabalho, o de referência tem um potencial constante, o potenciostato é usado aplicando uma variação de potencial a qual é responsável pelas mudanças no poder de oxidação e redução do eletrodo de trabalho, assim os processos eletroquímicos que ocorrem são mostrados no gráfico obtido (GAMRY INSTRUMENTS INC., 2012; RUSLING; KUMOSINSKI, 1996; SUROVIEC, 2013). Essa carga é obtida pela integração da corrente, como mostra a Equação 33 (RUSLING; KUMOSINSKI, 1996; SUROVIEC, 2013). Na análise o sinal aumenta ao longo do tempo, a integração acaba minimizando os ruídos, assim, as curvas obtidas são melhores, além disso, é possível visualizar o carregamento da dupla camada (GAMRY INSTRUMENTS INC., 2012).

$$Q_t = \int_0^t I dt = Q_{dc} + Q_{ads} + Q_d = Q_d + nFA\Gamma_o + 2nFAD^{\frac{1}{2}}c t^{\frac{1}{2}} / \pi^{\frac{1}{2}} \quad (33)$$

Sabendo, que Q_t é a carga total, Q_d carga das espécies em difusão ao eletrodo, Q_{ads} é a carga das espécies adsorvidas e Q_{dc} é a carga da dupla camada, e Q_d carga das espécies em difusão ao eletrodo. F é a constante de Faraday (96500 C), A é a área do eletrodo, n o número de elétrons, c é a concentração das espécies redox no eletrólito, D é o coeficiente de difusão das espécies e Γ_o é a quantidade de espécies adsorvidas na interface do eletrodo (excesso superficial) (PUJADÓ, 2011). Esta equação é válida para uma interface plana com difusão linear.

Existem experimentos de cronocoulometria de passo único e passo duplo. Para o primeiro tipo o experimento tem início em um valor de potencial em que não há ocorrência de algum processo e após é mudado para um potencial em que algum tipo de processo é esperado do sistema, onde o potencial é mantido por um tempo já preestabelecido, após este período o experimento é concluído. No caso de um experimento de passo duplo tem-se um terceiro potencial em que os processos anteriores são invertidos (LAVALL, 2008; TORTELLO et al., 2013).

Figura 2.18 – Representação esquemática da (a) aplicação de um potencial (b) resposta do experimento de Cronocoulometria de um passo; (c) Aplicação de potencial (d) resposta do experimento de Cronocoulometria de dois passos; (e) resposta da corrente para o experimento em dois passos de potencial de onda quadrada.



Fonte: LAVALL, 2008 apud Aleixo, 2007.

2.6 Técnicas de caracterização morfológica e estrutural

Neste trabalho foram utilizadas as técnicas Difração de Raios X e Microscopia Força atômica.

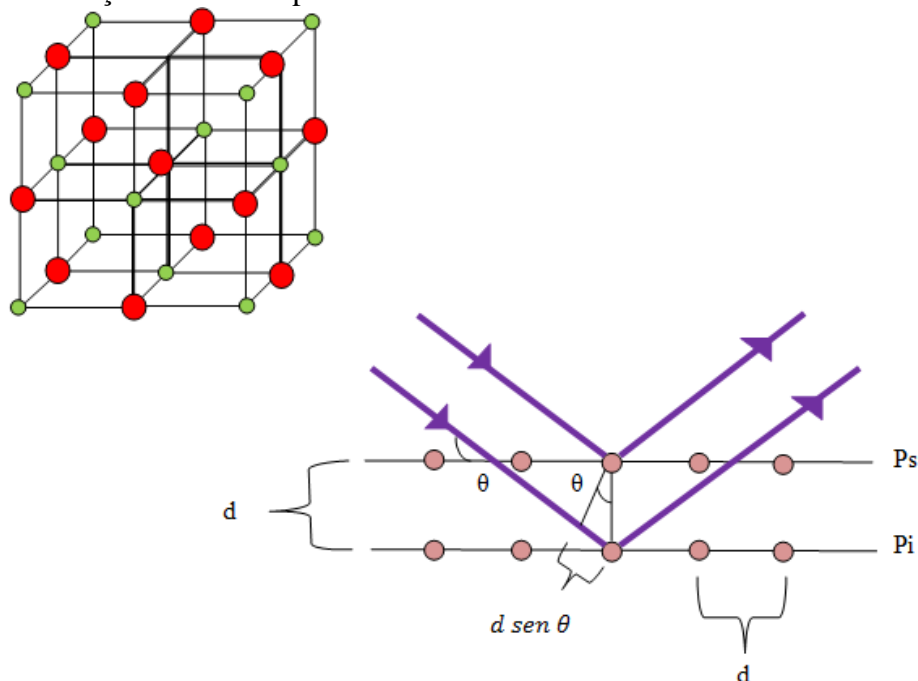
2.6.1 Difração de Raios X (DRX)

Os raios X são emissões eletromagnéticas com comprimento de onda na faixa de 10^{-5} Å a 100 Å, têm um comportamento parecido com a luz, uma maior frequência e maior

energia. São produzidos pela desaceleração de elétrons com alta energia ou pela movimentação eletrônica nos átomos (EWING, 2009; HOLLER et al., 2009).

A DRX é uma técnica bastante importante, sendo uma das principais para caracterização de materiais. É utilizada para a identificação da estrutura cristalina de um material de forma não destrutiva (CERNIAK, 2011; GONÇALVES, 2012). Com seu resultado, o difratograma, pode-se fazer uma análise quantitativa e qualitativa das fases cristalinas do material, orientação dos cristais, parâmetros da célula unitária (MELO, 2001). Ela consiste na interação de um feixe de raios X com átomos da célula cristalina (GONÇALVES, 2012; HOLLER et al., 2009; VAITSMAN, FREDDY CIENFUEGOS, 2000). Basicamente, quando um feixe de raios X incide em um cristal ele interage com os átomos de formas construtivas e destrutivas, essa interação ocorre conforme a lei de Bragg, a qual é representada pela Equação 34, fazendo uma relação entre ângulo de incidência dos raios e distância entre os planos adjacentes (EWING, 2009). A Figura 2.19 representa uma interação, onde é possível observar que os raios paralelos que incidem em dois planos diferentes do cristal possuem o mesmo ângulo quando difratados.

Figura 2.19 - Difração de raios X por um cristal.



Fonte: O autor, 2015.

$$n\lambda = 2d \operatorname{sen} \theta$$

(34)

Sendo n um valor inteiro, λ comprimento de onda dos raios incidentes, d a distância interplanar e θ o ângulo de incidência.

Assim, quando um feixe de raios X com ângulo θ incide sobre um cristal, parte do feixe se espalha na superfície, a outra penetra na camada seguinte dos átomos, de forma sucessiva, esse é o efeito da difração, onde se tem centros de espalhamento com espaços regulares, com distância interplanar d (HOLLER et al., 2009; VAITSMAN, FREDDY CIENFUEGOS, 2000). A distância entre estes centros tem a mesma ordem de grandeza do comprimento de onda da radiação X. Assim, as duas condições para a difração de raios X, são (HOLLER et al., 2009):

- ✓ O espaço entre os átomos deve ser praticamente o mesmo do comprimento de onda da radiação;
- ✓ os centros de espalhamento estejam em um arranjo regular e espacialmente distribuídos.

Portanto, em uma estrutura cristalina em que os átomos estão ordenados, com d próximas a λ , a relação entre as fases do espalhamento serão periódicas e a difração será notada em vários ângulos (DARIVA, 2014).

2.6.2 Microscopia

A microscopia tem como objetivo a geração de imagens ampliadas, os parâmetros mais importantes são aumento, resolução e contraste. (MANNHEIMER, 2002). De forma geral, por meio das diferentes técnicas de microscopia é possível a visualização de detalhes da superfície das amostras analisadas.

2.6.2.1 Microscopia de Força Atômica (MFA)

O microscópio de força atômica é capaz de obter detalhes de superfície em um nível atômico / molecular. Neste tipo de análise, a imagem da amostra é gerada por meio da varredura de sua superfície usando uma sonda. A sonda é constituída por um conjunto haste-agulha, quando a agulha passa pela amostra e o conjunto sofre uma pequena deformação que está relacionada à força entre os átomos da ponta da agulha e os átomos da amostra, a qual é medida com um sensor ótico, obtendo dados da magnitude da deformação (APARECIDO et al., 2006; FILHO et al., 1996).

A natureza das forças depende da distância entre os átomos da ponta da agulha e dos átomos da amostra. O que ocorre é que quando a ponteira se aproxima da amostra esta é primeiramente atraída pela superfície devido a uma ampla gama de forças atrativas existentes na região, como as forças de van der Waals. Esta atração aumenta até a ponteira aproxima-se muito da amostra e os átomos de ambas estão tão próximos que seus orbitais eletrônicos começam a se repelir. Esta repulsão eletrostática enfraquece a força atrativa à medida que a distância diminui. A força anula-se quando a distância entre os átomos é da ordem de alguns angstroms (da ordem da distância característica de uma união química). Para percorrer a amostra o este tipo de microscópio possui um sistema de posicionamento capaz de realizar movimentos nas três direções (xyz), com grande precisão (APARECIDO et al., 2006; FILHO; MATTOSO, 2003; MANNHEIMER, 2002).

Existem várias formas de contato da amostra com a sonda, para a escolha do modo a primeira informação é se a amostra é rígida ou não. As imagens de filmes finos são obtidas nos modos de contato intermitente ou não-contato, onde as interações são menos severas, o que diminui a possibilidade de danos na amostra e na sonda (FILHO; MATTOSO, 2003).

No modo de operação de contato intermitente a agulha vibra em alta frequência sobre a amostra, entrando em contato de forma suave enquanto a varredura da superfície é realizada. No caso do modo não-contato a sonda oscila sobre a amostra sem tocá-la. Neste caso não há contaminação da agulha, com material retirado da amostra. Nesta situação as imagens obtidas apresentam menos detalhes que no modo anterior (FILHO; MATTOSO, 2003).

Os dados obtidos são usados na construção da imagem tridimensional da superfície da amostra por meio de um computador.

Mesmo o microscópio de força atômica sendo um instrumento eficiente no levantamento topográfico, e revelando muitos detalhes em escala de nanômetros, em relação à qualidade e contraste está em aperfeiçoamento (FILHO et al., 1996).

3. METODOLOGIA

Este Capítulo trata da metodologia empregada no trabalho. Inicialmente descreve a preparação das amostras, logo após o processo de anodização seguido da preparação do sol-gel e suas diferentes composições. Além disso, apresenta os procedimentos das análises propostas.

3.1 Preparação das amostras

As amostras foram obtidas de embalagens de alumínio do refrigerante Coca-Cola, de lote 40506P110314 569, adquiridas no comércio local.

A composição química do substrato foi realizada na Universidade Federal do Rio Grande do Sul e é apresentada na Tabela 3.1.

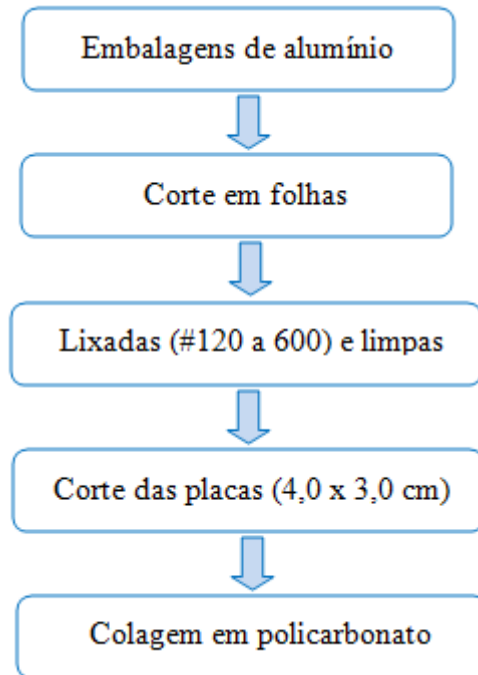
Tabela 3.1 - Composição química do substrato.

Elemento químico	Composição (%)
Si	0,27
Fe	0,55
Cu	0,20
Mn	0,91
Mg	1,14
Cr	0,010
Ni	0,00
Zn	0,05
Ti	0,019
Ag	0,00
B	0,002
Be	0,001
Bi	0,011
Ca	0,002
Cd	0,00
Co	< 0,001
Hg	< 0,001
La	0,00
Li	0,00
Na	0,006
P	< 0,001
Sn	0,010
Sr	0,00
V	0,013
Zr	0,002
Al	96,78

Foi utilizada uma média de 15 latas, pois algumas partes das mesmas são perdidas devido a danos já existentes, como deformação e mesmo durante a preparação.

A preparação das amostras seguiu as etapas mostradas no fluxograma da Figura 3.1.

Figura 3.1 - Diagrama da metodologia de preparação das amostras.

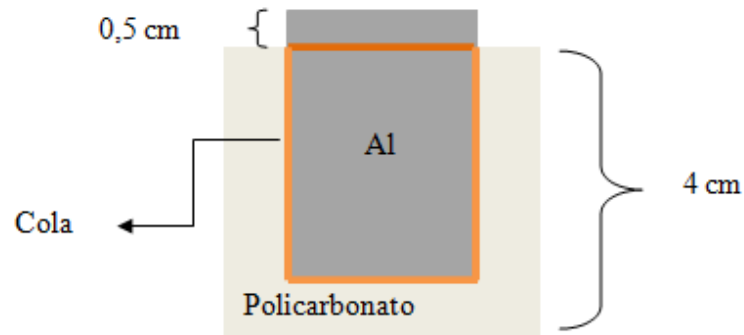


Fonte: O autor, 2015.

Inicialmente as embalagens de alumínio para refrigerantes foram cortadas na forma de folhas e lixadas com lixa d'água (#120 a #600). As amostras foram limpas com uso de água destilada, secas em papel absorvente, e cortadas em placas retangulares nas dimensões de 4,0 x 3,0 cm.

As mesmas foram fixadas com cola epóxi (Poxipol®) em placas de policarbonato nas dimensões de 4,0 x 4,0 cm, sendo que 0,5 cm da placa de alumínio permaneceram fora da colagem, já que um contato elétrico é necessário para a realização do processo de anodização, como mostra a Figura 3.2. Esse procedimento tem a finalidade de delimitar a área exposta na anodização, controlando o processo.

Figura 3.2 - Representação da colagem das placas de Al em nas placas de policarbonato.

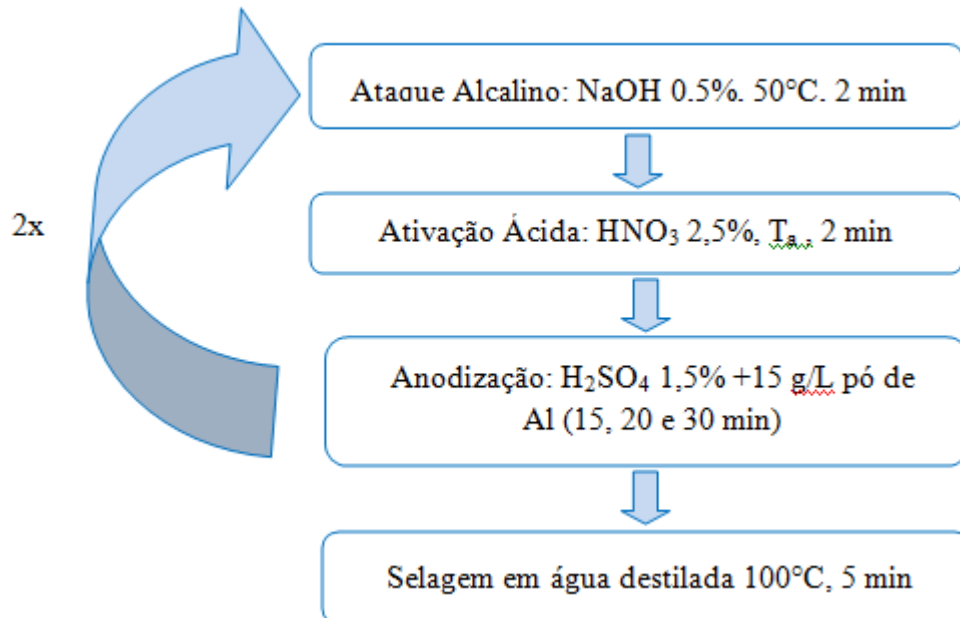


Fonte: O autor, 2015

3.2 Processo de anodização

As amostras passaram pelos processos mostrados na Figura 3.3, os quais são descritos a seguir.

Figura 3.3 - Diagrama da metodologia do processo de anodização.



Fonte: O autor, 2015.

Salienta-se que antes de dar-se início ao processo de anodização as placas passaram por um processo limpeza, com o objetivo da remoção de impurezas e do óxido nativo do alumínio. Este processo consiste nas duas primeiras etapas do fluxograma da Figura 3.3, um ataque alcalino e uma ativação ácida. Para o primeiro foi usada uma solução de hidróxido de

sódio (NaOH) 0,5% (CAS 1310-73-2) (Proquímicos) a uma temperatura controlada de 50°C, por 2 minutos de imersão. Logo após, passou-se a ativação ácida através da imersão da mesma em uma solução de ácido nítrico (HNO₃) 2,5% (CAS 7697-37-2) (Aldrich) por mais 2 minutos a temperatura ambiente. Logo após, passou-se a ativação ácida através da imersão da mesma em uma solução de ácido nítrico (HNO₃) 2,5% (CAS 7697-37-2) (Aldrich) por mais 2 minutos a temperatura ambiente.

Após a limpeza das placas, as mesmas foram anodizadas em uma solução de ácido sulfúrico (H₂SO₄) 1,5% (9664-93-9) (Aldrich) com adição de alumínio metálico em pó na concentração de 15 g/L (Synth), a uma densidade de corrente de 0,015 mA/cm², com aplicação de uma tensão de 18,5 V a temperatura ambiente. A anodização foi realizada em três diferentes períodos, por 15, 20 e 30 minutos. Os processos de limpeza e anodização foram repetidos, duas vezes consecutivas para cada placa, com intuito de formar um óxido mais uniforme possível. Finalizou-se com selagem em água fervente por 5 minutos. Após a selagem a placa de alumínio foi retirada da placa de policarbonato, esta ação foi realizada imediatamente já que a água em alta temperatura auxilia neste procedimento.

3.3 Processo sol-gel

Para a síntese do revestimento de sol-gel, as soluções foram determinadas conforme composições utilizadas na referência (DARIVA, 2014) para aplicação em titânio. Nesse trabalho avaliou-se o parâmetro capacitância e sua estabilidade nas diferentes composições do revestimento sobre alumínio. O uso destas composições deve-se ao fato de que no trabalho (DARIVA, 2014) percebeu-se que em amostras de titânio recobertas por sol-gel, nestas composições, existia um comportamento capacitivo, embora o estudo estivesse relacionado à resistência do material em implantes dentários.

Os componentes variados inicialmente foram: Metanol, Acetoacetato de Etila e GPTMS, mostrando seus níveis na Tabela 3.2. Usou-se o planejamento experimental 2³, sua matriz é mostrada na Tabela 3.3, salienta-se que o sol-gel nº 5 é o sol-gel padrão da referência.

Tabela 3.2 - Fatores e níveis do planejamento.

Fatores	Níveis	
	Mínimo	Máximo
1 Metanol	10,00 MI	10,00 MI
2 Acetoacetato de Etila	2,63 MI	5,26 MI
3 GPTMS	2,25 mL	4,50 MI

Fonte: DARIVA, 2014.

Tabela 3.3 - Matriz de planejamento sol-gel, segundo Dariva, 2014.

Sol-gel	Metanol (mL)	Acetoacetato de Etila (mL)	GPTMS (mL)
1	5	2,63	2,25
2	10	2,63	2,25
3	5	5,26	2,25
4	10	5,26	2,25
5	5	2,63	4,5
6	10	2,63	4,5
7	5	5,26	4,5
8	10	5,26	4,5

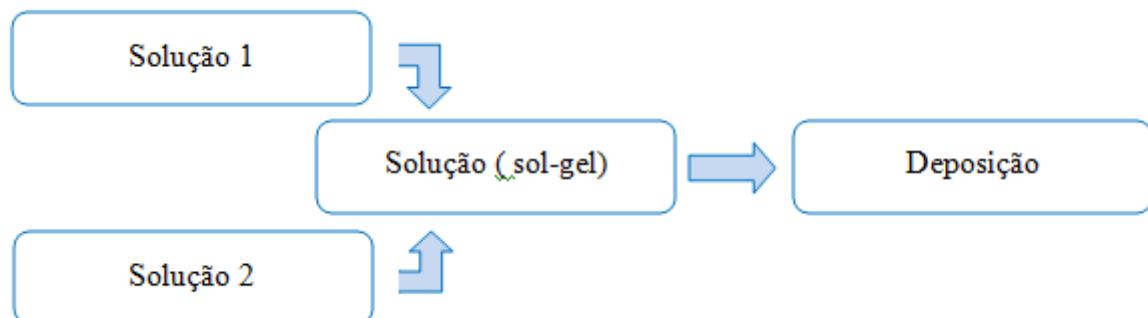
Fonte: DARIVA, 2014.

Após a análise destas oito diferentes composições de sol-gel em substratos de alumínio, foi determinada a melhor concentração através da avaliação da capacitância, já que não se sabe o comportamento desta com a variação dos reagentes citados sob o substrato utilizado.

A partir do sol-gel mais capacitivo, foi acrescentando o óxido de rutênio (IV) a composição do sol-gel, com intuito de aumentar o valor da capacitância do recobrimento, devido às propriedades do óxido.

A preparação dos filmes híbridos, o sol-gel foi realizada em duas etapas distintas, chamadas solução 1 e solução 2, como mostra a Figura 3.4.

Figura 3.4 - Diagrama da metodologia do processo sol-gel.



Fonte: O autor, 2015.

A solução 1 foi obtida pela mistura de 2,63 mL de isopropóxido de titânio (IV) 97% (CAS 546-68-9), em Acetoacetato de Etila $\leq 99\%$ (CAS 141-97-9) (Fluka), na concentração

descrita para cada sol-gel na Tabela 3.3, em um Becker de 25 mL utilizando a agitação por ultrassom (Sonics Vibra cell, EUA) em 60% da amplitude máxima do equipamento pelo período de 90 minutos, a solução deve permanecer fechada com filme plástico selador (Parafilm) durante a agitação, o aumento de temperatura foi controlado por meio de banho-maria frio (solução de gelo + álcool).

Já para a segunda solução, foi realizada a mistura de GPTMS (3-glicidoxipropiltrimetoxisilano) 98% (CAS 2530-83-8) (Aldrich), em metanol P.A. (CAS 67-56-1) (FMAIA), nas quantidades descritas para cada sol-gel na Tabela 3.2, com 1,150 mL de água acidificada com HNO₃ 65% (CAS 7697-37-2) (FMAia) (pH=1), utilizando um Becker de 25 mL, e por meio de agitação magnética pelo período de 1 hora, sendo que durante a agitação a solução permaneceu fechada por filme plástico selador (Parafilm).

Na preparação do sol-gel contendo 0,25 g de RuO₂ (CAS 12036-10-1) (Aldrich) - sol-gel 9 (Sg9) - sua adição ocorre na preparação da solução 2. A quantidade desejada foi pesada em balança analítica (SHIMADZU), e adicionada à solução antes da agitação (GALIO et al., 2010), os outros procedimentos permaneceram como citados anteriormente.

Em seguida, as soluções 1 e 2 foram misturadas, a solução 1 foi adicionada com uso de pipeta na solução 2 e agitada por ultrassom com amplitude de 60% por 1 hora para as primeiras oito composições e com amplitude de 75% pelo mesmo período para o sol-gel com adição de RuO₂, dessa forma evitando a formação de precipitados. O controle de temperatura foi realizado de forma análoga a solução 1. A solução formada permaneceu em repouso por uma hora, para que assim ocorresse o envelhecimento da mesma.

Em seguida realizou-se a deposição do filme sobre as amostras metálicas. Para isto, foram retiradas das placas de policarbonato bem como qualquer resquício de cola. Para que a deposição fosse realizada utilizou-se a técnica de imersão, *dip-coating*, por meio de um texturômetro (Extralab Brasil TA.XT.plus Texture analyzer, EUA). Sendo a taxa de imersão e emersão de 50 mm/min com período de imersão de 1 min. A cura do revestimento foi efetuada por 1 hora à 120 °C em estufa (Solab).

3.4 Ensaio de PP

A PP foi utilizada para estimar as melhores condições de anodização. Os ensaios foram realizados à temperatura ambiente em solução de NaCl 3,0 % p (CAS 7647-14-5) (Aldrich) com pH 2,7, no potenciostato Gamry Instruments 3000TM, EUA, utilizando uma célula de três eletrodos com o eletrodo de Ag/AgCl com KCl saturado (197,2 mV) como

referência, o potencial de circuito aberto foi determinado por 100 s, tendo como tensão inicial -0,4 V e final 1,4 V como taxa de variação de 10 mV/s. Os testes foram realizados em triplicata. No intuito de delimitar a área a ser analisada nas amostras, fez-se a colagem de cilindros de polipropileno com área de 3,49 cm². A análise foi realizada Universidade Federal do Pampa, Campus Bagé, no laboratório 1104.

3.5 Ensaio de EIE

Neste trabalho, a avaliação eletroquímica do revestimento por EIE foi usada para avaliar a capacitância do recobrimento. Os ensaios foram realizados à temperatura ambiente, em solução de NaCl 3,0 % p. (CAS 7647-14-5) (Aldrich) em pH 2,7, a escolha do pH se deve a aceleração do processo de degradação do recobrimento. Os ensaios foram realizados no potenciostato Gamry Instruments 3000TM, EUA, em potencial Eoc (potencial de circuito aberto), pois o sol-gel é isolante inicialmente, na faixa de frequência de 0,01 a 10.10⁴ Hz. As análises de seu comportamento foram realizadas em um período de seis dias para avaliar a estabilidade da capacitância do recobrimento neste período, utilizando a mesma célula eletroquímica.

Os testes foram realizados em triplicata. A delimitação da área analisada foi feita de maneira análoga aos ensaios de polarização potenciostática. A análise foi realizada Universidade Federal do Pampa, Campus Bagé, no laboratório 1104.

3.6 Cronocoulometria

Os ensaios de Cronocoulometria, para a avaliação da carga na dupla camada, foram realizados à temperatura ambiente, em solução de NaCl 3,0 % p. (CAS 7647-14-5) (Aldrich) em pH 2,7, utilizando o potenciostato Gamry Instruments 3000TM, EUA, em Eoc e a mesma célula eletroquímica. O teste foi em passo de potencial duplo, com carga e descarga de 0,5 V no primeiro passo e -0,5 V no segundo, por um período de 5 s cada.

A delimitação da área analisada foi feita de maneira análoga aos ensaios de polarização potenciostática e EIE. A técnica foi realizada Universidade Federal do Pampa, Campus Bagé, no laboratório 1104.

3.7 DRX

As amostras foram caracterizadas por difração de raios X, a fim de estudar a cristalinidade e as características microestruturais. Para isto utilizou-se o difratômetro de raios X, no equipamento Rigaku ULTIMA IV, JP com radiação $\text{CuK}\alpha$ ($\lambda=1,54060 \text{ \AA}$) pelo método de focalização Bragg Brentano, tendo como intervalo angular: 20° a 55° (2θ) e passo de varredura de $0,02^\circ$ com 5s de tempo de integração.

A análise foi realizada Universidade Federal do Pampa, Campus Bagé, no laboratório 1102.

3.8 MFA

A técnica de MFA foi utilizada para a avaliação topográfica das amostras, auxiliando na obtenção de informações morfológicas, como rugosidade superficial. Para a análise fez-se uso do equipamento Agilent 5500, EUA, utilizando o modo de não contato, uma ponta PPP-NCL e frequência de ressonância de 162kHz.

A análise foi realizada Universidade Federal do Pampa, Campus Bagé, no laboratório 1102.

4. RESULTADOS E DISCUSSÕES

Neste capítulo são mostrados os resultados e discussões para as técnicas de Polarização Potenciostática para as amostras apenas anodizadas, e EIE para as anodizadas e recobertas com as nove composições de sol-gel. Posteriormente têm-se os resultados de Cronocoulometria, Difração de Raios X e Microscopia para as amostras branco, anodizada, e branco e anodizada recobertas com a composição de sol-gel com adição de RuO₂.

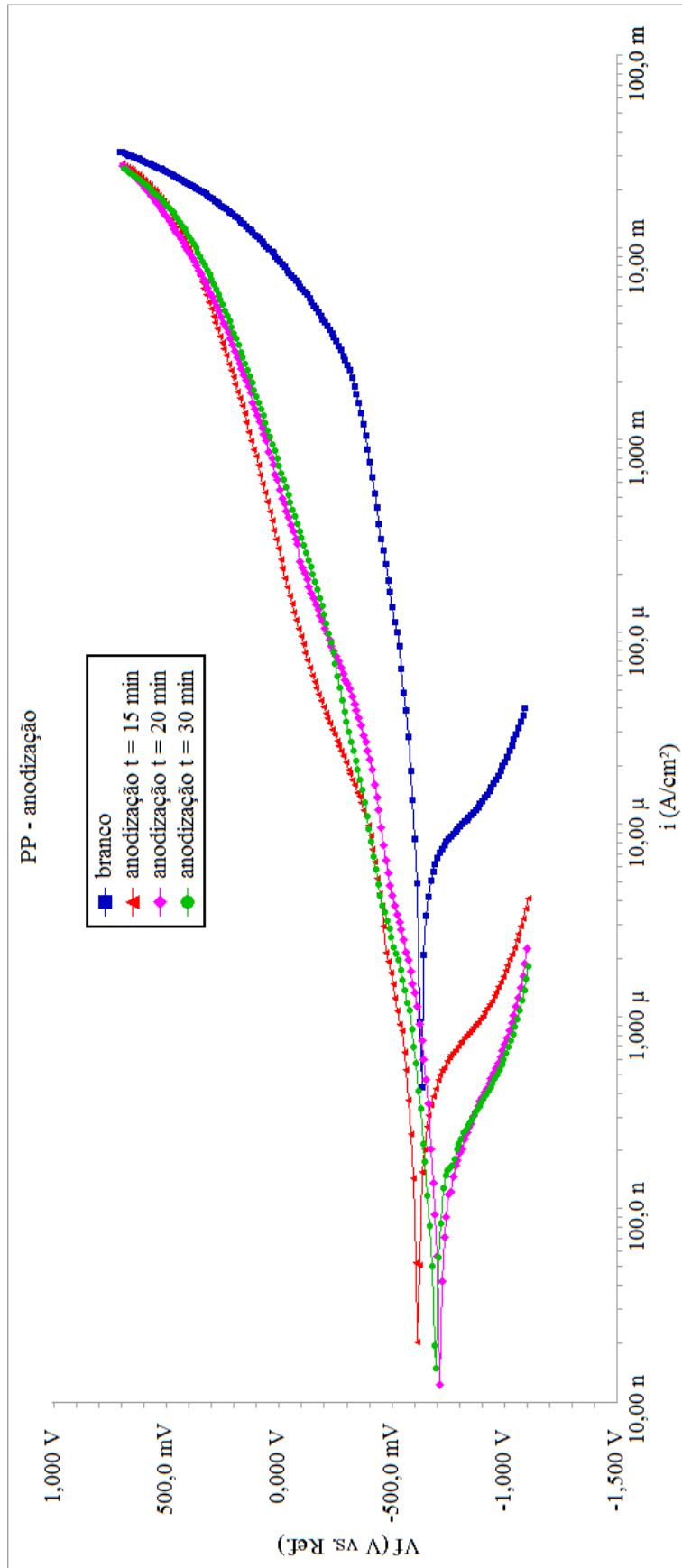
4.1 PP

A análise de PP foi realizada apenas nas amostras anodizadas, já que o recobrimento de sol-gel tem efeito barreira. Os ensaios para amostras anodizadas com os tempos de 15, 20 e 30 min são mostrados na Figura 4.1.

Na Figura 4.1, percebe-se o deslocamento do potencial de corrosão (E_{corr}) para valores mais positivos na anodização de 15 min, tanto em relação à amostra do substrato de alumínio, chamado de “branco”, quanto em relação às outras amostras, as quais obtiveram valores mais negativos do mesmo quando comparadas ao branco. Em relação à densidade de corrente, $i_o = \left(I_{corr} / A \right)$, em todas as amostras anodizadas houve um decréscimo quando em comparação à amostra branco. Além disso, houve deslocamentos nas regiões anódicas e catódicas sempre que o tratamento de anodização foi utilizado, o que está associado à formação de um filme na superfície do substrato de alumínio. Desta forma a análise indicou que a amostra anodizada pelo período de 15 minutos apresentou as melhores condições de anodização, obtendo um $E_{corr} = -617,0$ mV e $i_o = 1,210$ $\mu\text{A}/\text{cm}^2$.

Estes resultados já foram apresentados no Congresso CBECIMAT/2014 (ROQUETE et al., 2014).

Figura 4.1 - Curvas típicas de PP para os três tempos de anodização.



Fonte: (ROQUETE et al., 2014).

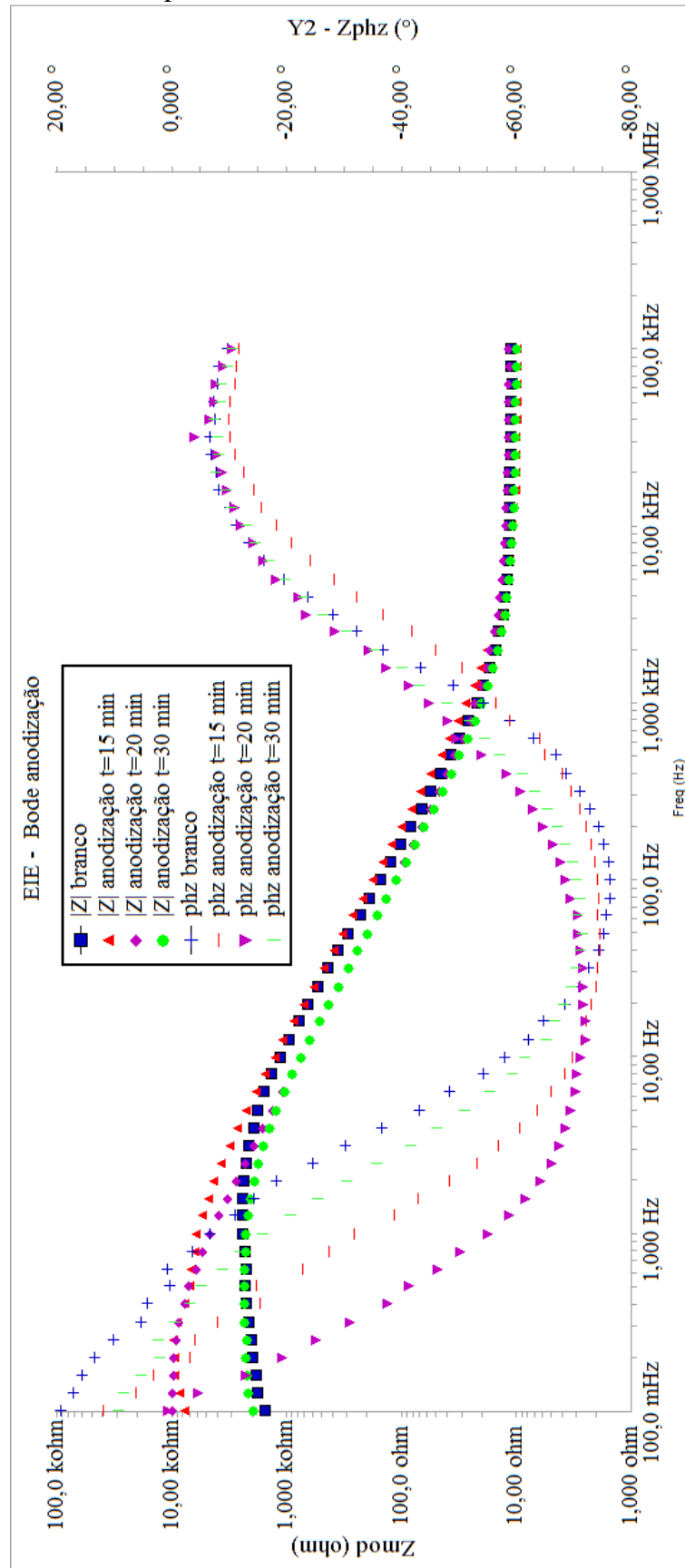
4.2 EIE

A análise de EIE gera dois diagramas, o de Bode, mostrado na Figura 4.2, e o Nyquist apresentado na Figura 4.3, ambos para um tempo de imersão de 0,5 h em solução de NaCl 3% em pH 2,7, comparando as curvas de 15, 20 e 30 min de anodização com a curva do substrato (branco).

Conforme discutido na seção 2.5.2, as curvas do ângulo de fase (phz) que apresentam valores próximos a 0° revelam um comportamento resistivo, já quando a inclinação se aproxima de -90° tem-se o comportamento de um capacitor. Desta forma, as curvas apresentadas na Figura 4.2, indicam um comportamento resistivo na região de altas frequências, 1 kHz a 100 kHz, logo após temos a característica de uma constante de tempo, e nas baixas frequências, aproximadamente 1HZ, novamente um comportamento resistivo.

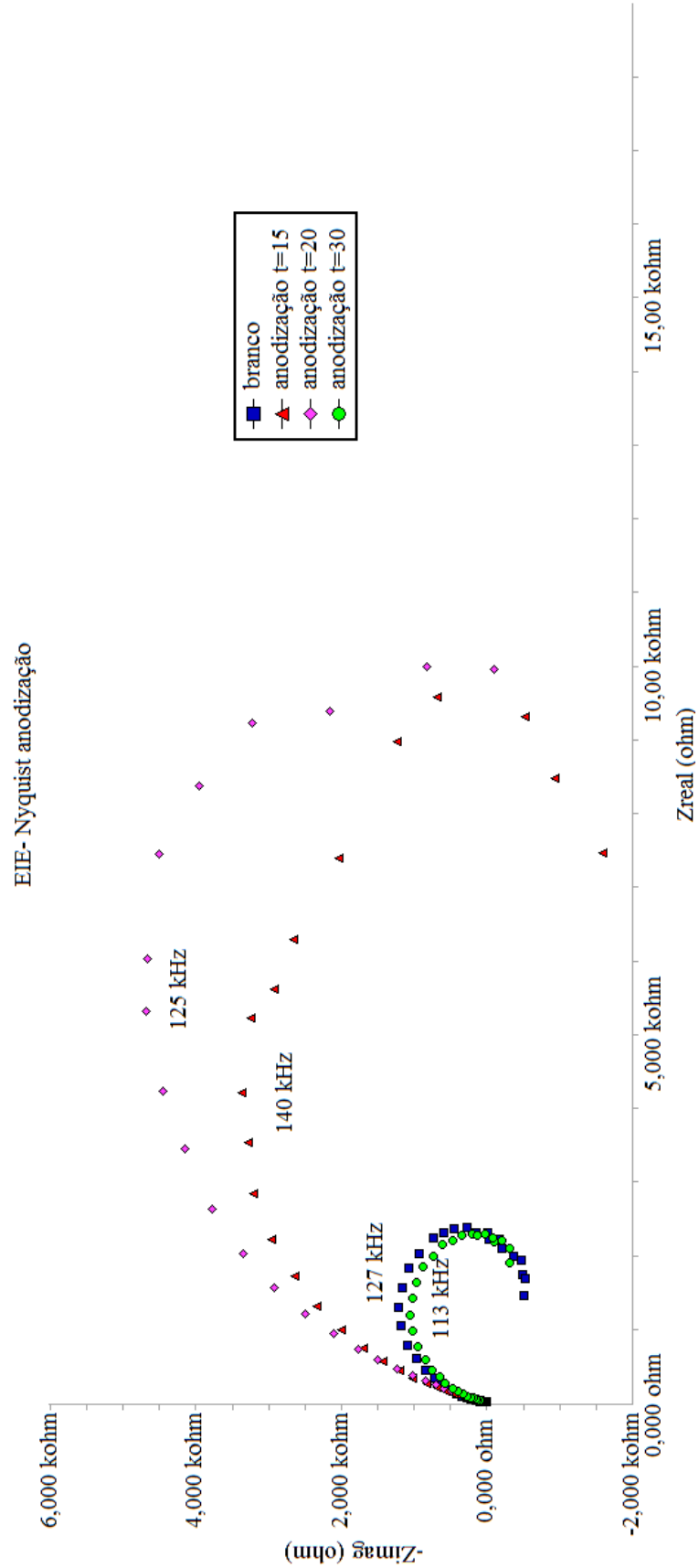
Na Figura 4.3, podemos obter o comportamento da capacitância elétrica da anodização, pela representação de Z_{real} e Z_{img} . Na seção 2.5.2. diz-se que a distância das curvas em relação à origem em Z_{real} , indica o valor de um resistor, e que o diâmetro das semicircunferências indica o valor da resistência de um componente do sistema. Ainda, na Figura 4.3, é possível notar uma curvatura devido a um comportamento indutivo na região de baixa frequência, e um capacitivo em altas frequências, essa característica pode estar associada à adsorção de NaCl na superfície do eletrodo (LASIA).

Figura 4.2 - Diagrama típico de Bode com as curvas para as amostras anodizadas em 15, 20 e 30 min em relação ao branco nas primeiras 0,5 h de imersão.



Fonte: O autor, 2015.

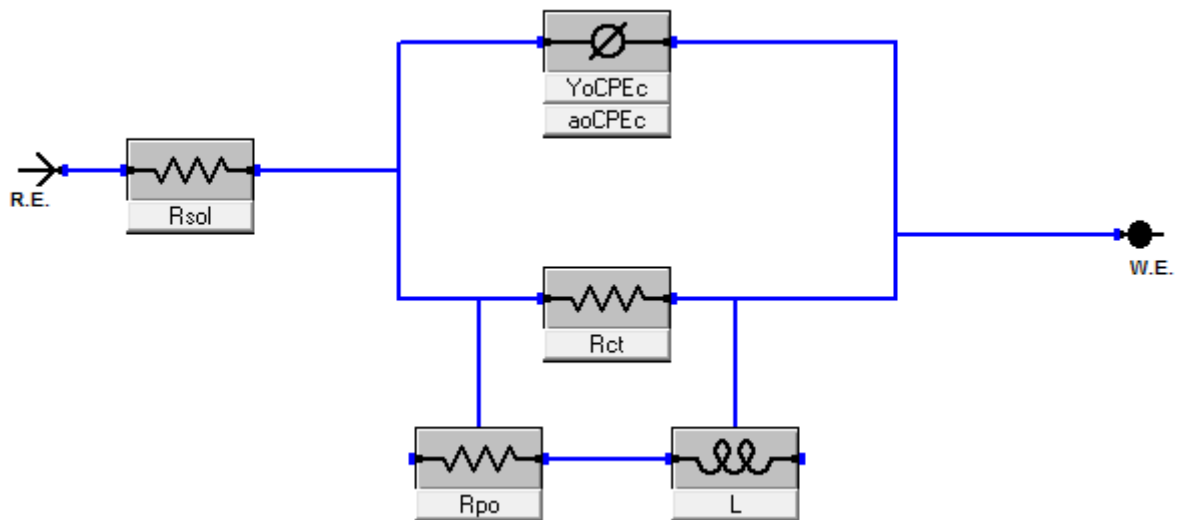
Figura 4.3 - Diagrama típico de Nyquist com as curvas para as amostras anodizadas em 15, 20 e 30 min em relação ao branco nas primeiras 0,5 h de imersão.



Fonte: O autor, 2015.

Considerando as observações complementares dos dois diagramas, fez-se a análise e modelagem das curvas para que assim fossem obtidos os valores de capacitância do recobrimento. Para isto, usou-se um circuito elétrico equivalente, o qual é característico de sistemas de adsorção. O circuito equivalente é ilustrado na Figura 4.4, como se trata de um sistema eletroquímico o capacitor foi substituído por um CPE, já que a distribuição de reatividade deste tipo de sistema é assim representada (HIRSCHORN et al., 2010).

Figura 4.4 - Circuito elétrico equivalente 1.

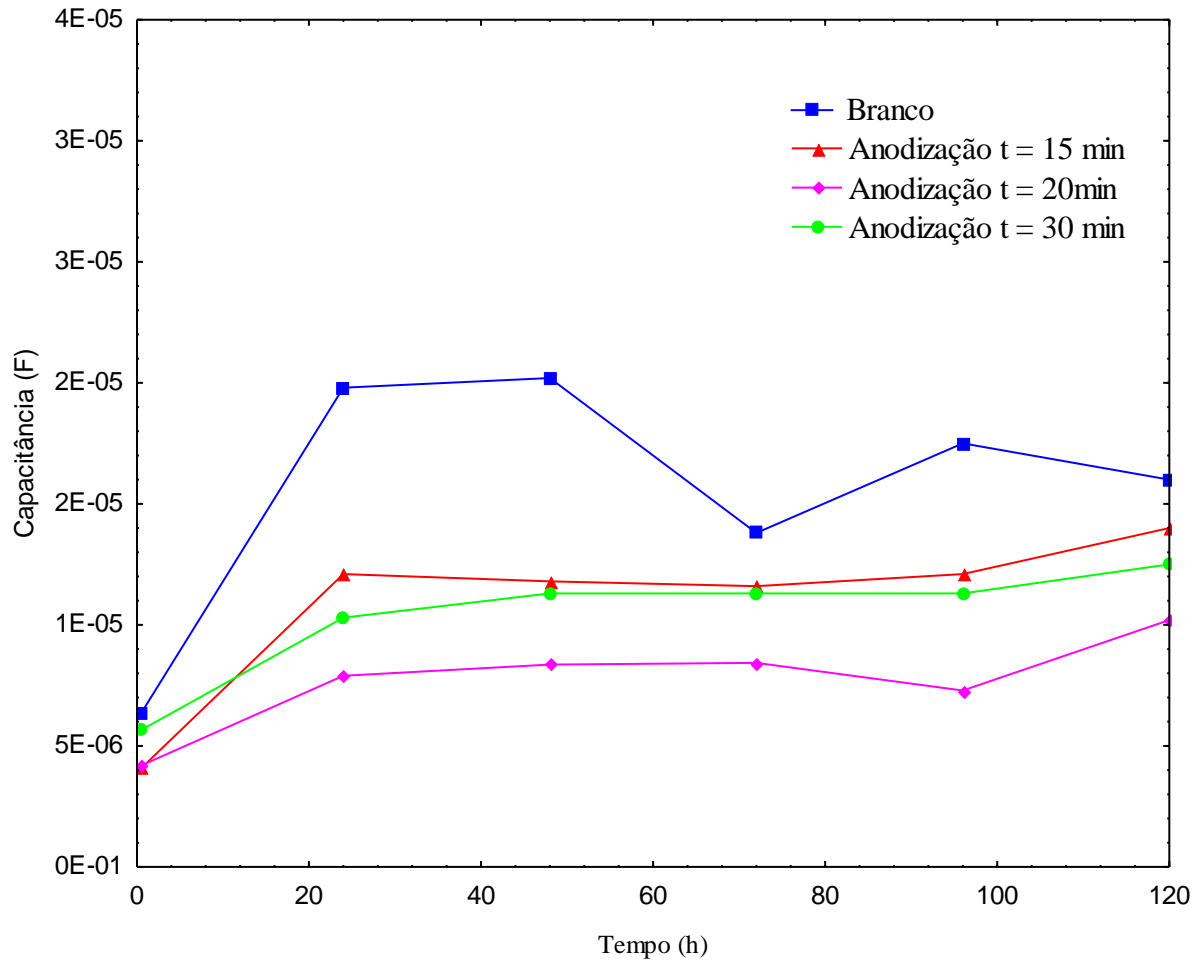


Fonte: O autor, 2015.

Sabendo que R_{sol} é a resistência da solução eletrolítica, Y_0CPEc e $aCPEc$ são os parâmetros do CPE do recobrimento, e que a resistência deste é formada por R_{ct} resistência de transferência de carga e R_{po} resistência dos poros, o fator indutivo é dado por L (indutor).

Como o comportamento ao longo das 120 h de imersão para todos os tempos de anodização foi similar ao observado em 0,5 h de imersão, utilizou-se o circuito elétrico equivalente da Figura 4.4 para a modelagem de todas as curvas. Após a determinação dos parâmetros do CPE, utilizando a Equação 32, foi possível a determinação da capacitância do sistema metal + anodização. O comportamento da capacitância neste período para as anodizações pode ser notado no gráfico da Figura 4.5.

Figura 4.5 - Comportamento da capacitância ao longo de 120 h para os três tempos de anodização.



Fonte: O autor, 2015.

Ao observar a Figura 4.5, percebe-se que o maior valor de capacitância foi obtido pelas amostras de alumínio contendo o óxido nativo (branco), seguido pela anodização de 30 min, para as primeiras 0,5 h de imersão. Nota-se também uma maior variação desta capacitância ao longo das horas de imersão para a amostra branco quando comparada a todos os tempos de anodização. Verificou-se que há uma tendência à elevação da capacitância nas primeiras 48 h de imersão em NaCl, após ela tende a se estabilizar, sugerindo que a anodização se torna rapidamente saturado pelo eletrólito (SILVA, 2006).

Pela análise estatística, análise de variância (ANOVA), e teste T de Student, determinou-se com 95% de confiança, que existe uma variação, porém não significativa entre as capacitâncias nos três diferentes tempos de anodização. Assim escolheu-se o tempo de 15 min como o que apresenta as melhores condições para o procedimento. A escolha deve-se a este tipo de tratamento superficial auxiliar na aderência de recobrimentos já que forma uma camada rugosa sobre o substrato (JÚNIOR, 2007).

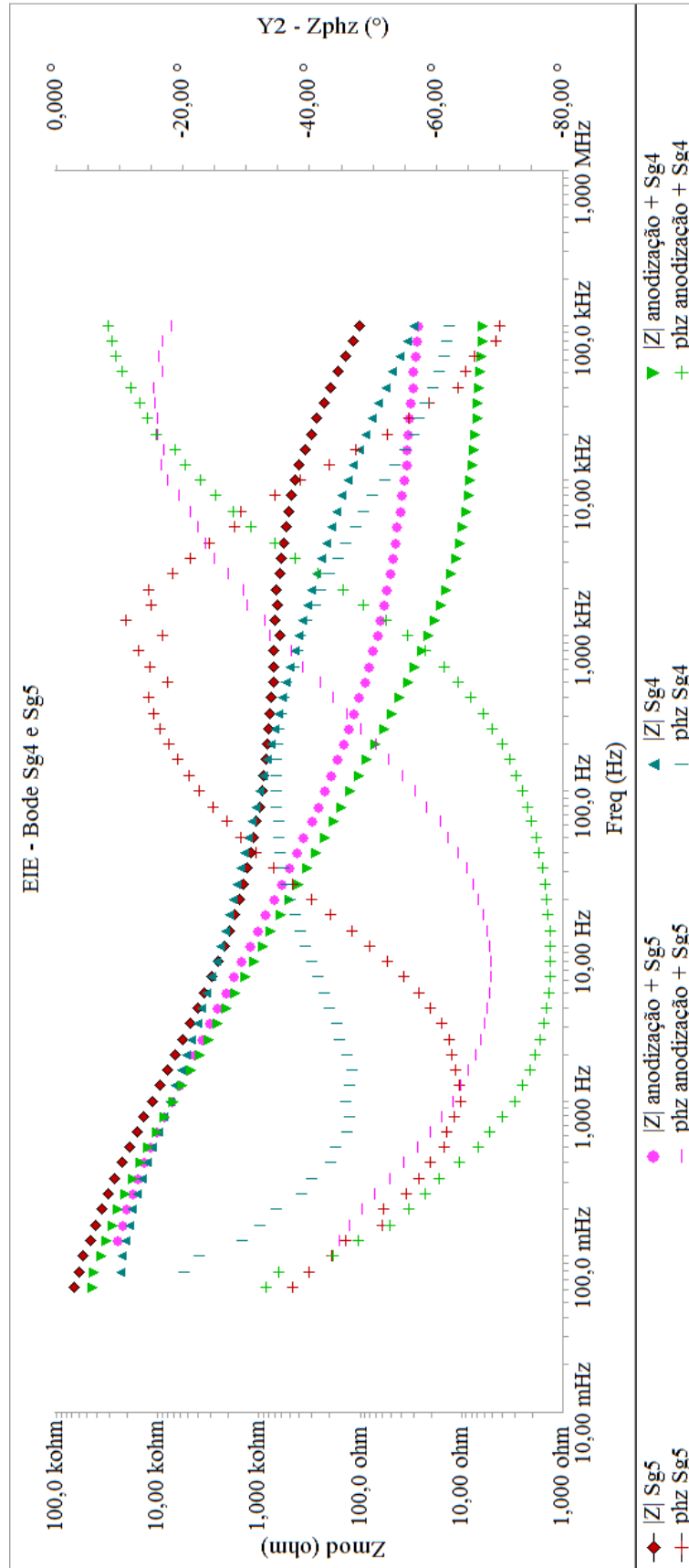
Além disso, as anodizações nos dois maiores tempos apresentaram uma camada extremamente rugosa (visualmente), chegando a romper em várias regiões logo após o processo. Um das causas associadas ao problema pode ser o uso de um fio de platina em espiral e não de uma placa de platina como no processo industrial.

A partir desta escolha, fez a análise por EIE do conjunto recobrimento: metal + anodização + sol-gel, e também do metal apenas recoberto com sol-gel, para as oito diferentes composições mostradas na Tabela 3.3.

Para a análise das curvas em que há a variação da composição do sol-gel, estas foram divididas conforme a quantidade de reagentes variados em relação ao sol-gel 5 (Sg5), padrão. Inicialmente a amostra em que todos os reagentes variam, sol-gel 4 (Sg4) e sol-gel 5 (Sg5); após as que apenas um reagente varia, sol-gel 1 (Sg1), sol-gel 6 (Sg6) e sol-gel 7 (Sg7); e os em que dois reagentes variam sol-gel 2 (Sg2), sol-gel 3 (Sg3) e sol-gel8 (Sg8).

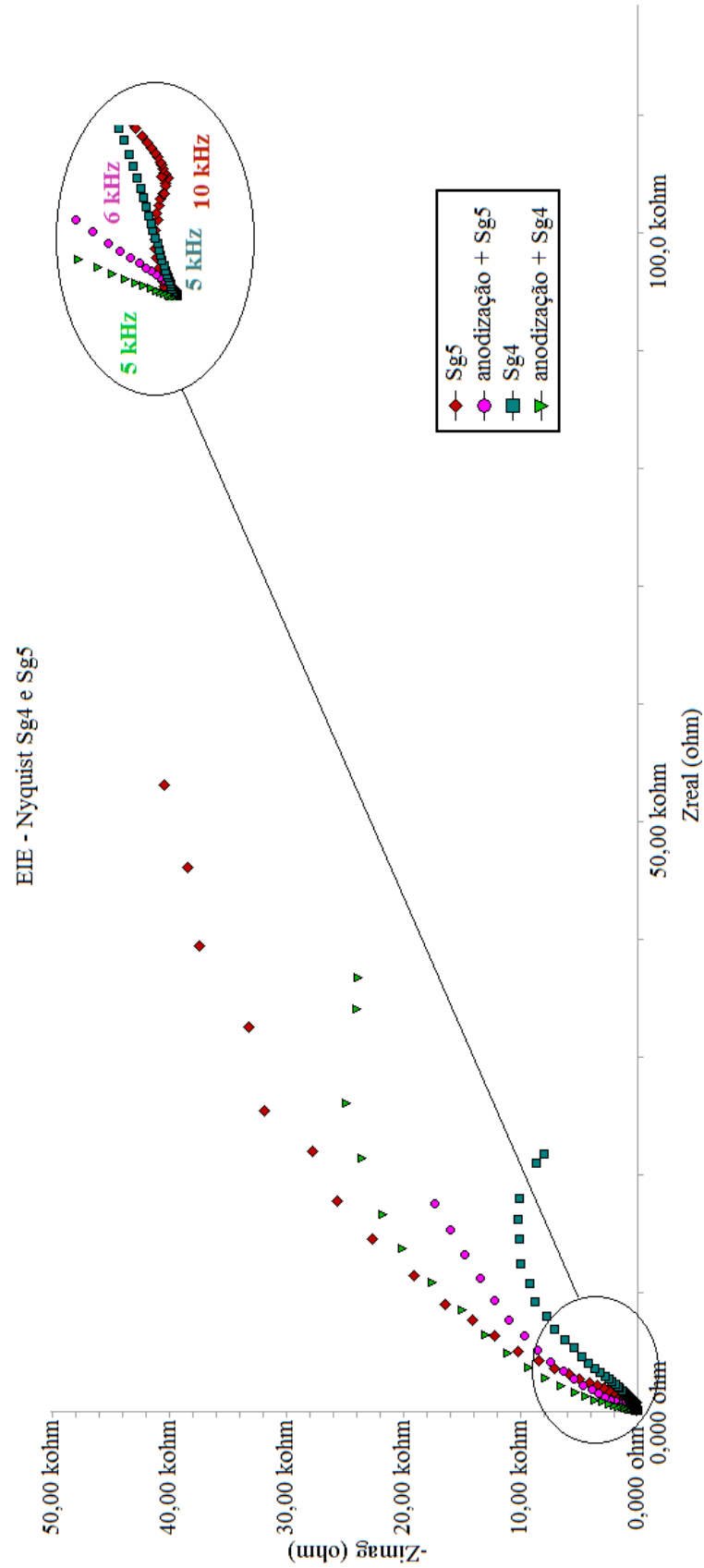
As Figuras 4.6 e 4.7 mostram os diagramas de Bode e Nyquist para as amostras recobertas com Sg4 e Sg5, respectivamente. Nota-se um comportamento diferente das amostras apenas anodizadas, porém percebe-se a aparição de uma nova constante de tempo. No diagrama de Nyquist, na região de alta frequência há mais um semicírculo, desta forma o circuito elétrico equivalente usando para a modelagem das curvas, para as primeiras horas de imersão, foi o apresentado no Capítulo 2, na Figura 2.17, sendo comum para metais com recobrimento, novamente o capacitor foi substituído por um CPE. Os valores de capacitância foram determinados com a Equação 32. Ao longo das horas de imersão, precisamente a partir do terceiro dia, houve o aparecimento de um fator indutivo na região de baixa frequência, de forma semelhante ao ocorrido nas amostras anodizadas, portanto modificou-se o circuito para a modelagem das curvas, sendo este apresentado na Figura 4.8. O comportamento da capacitância ao longo das 120 h de imersão é apresentado na Figura 4.9.

Figura 4.6 - Diagrama de Bode contendo as curvas típicas para os substratos anodizado e branco recobertos com Sg4 e Sg5 nas primeiras 0,5 h de imersão.



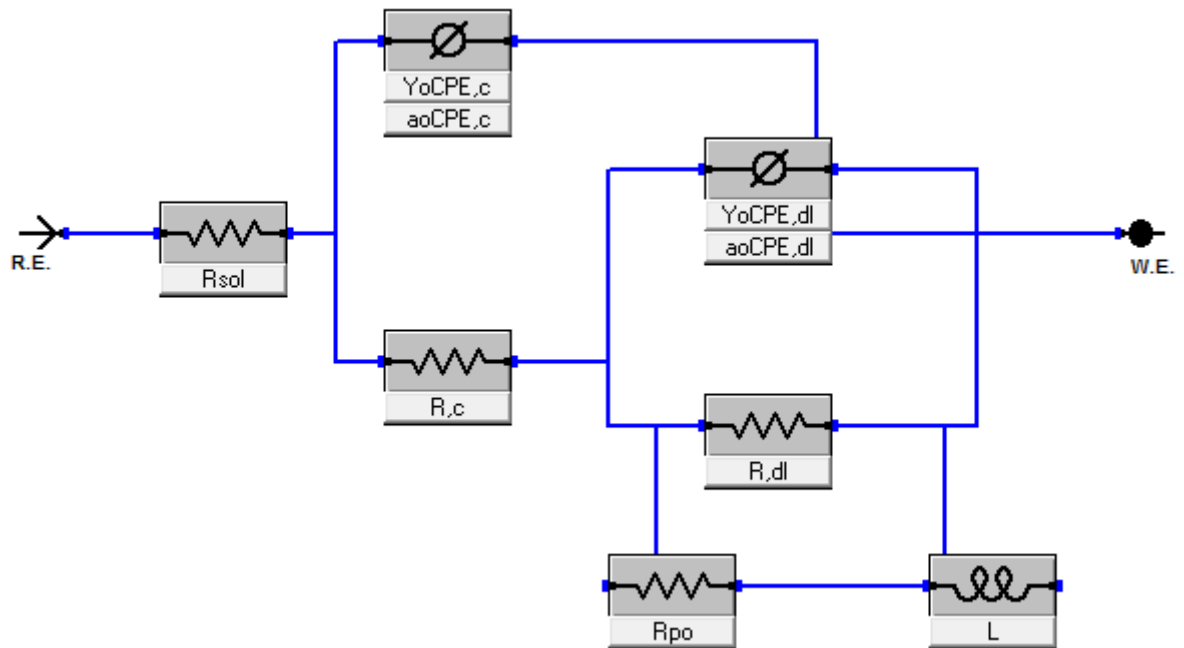
Fonte: O autor, 2015.

Figura 4.7 - Diagrama de Nyquist contendo as curvas típicas para os substratos anodizado e branco recobertos com Sg4 e Sg5 nas primeiras 0,5 h de imersão



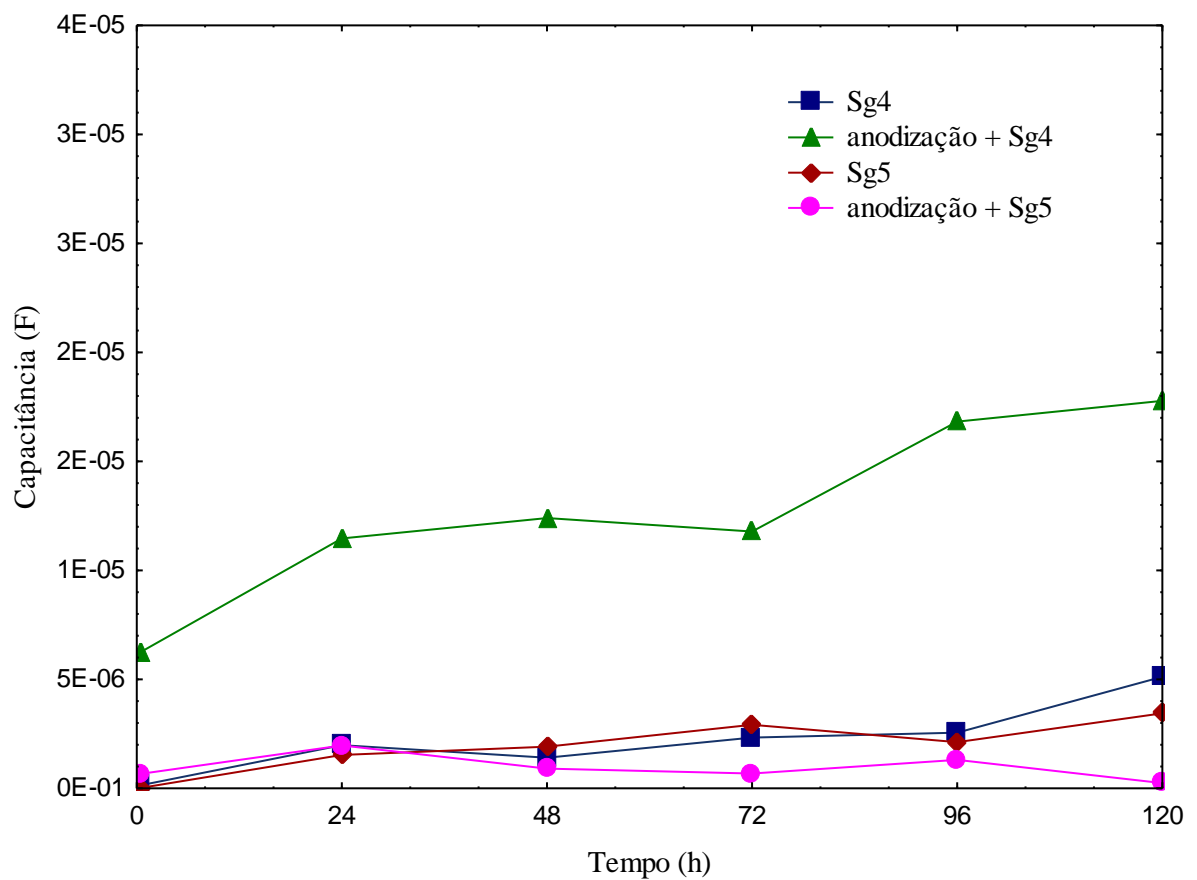
Fonte: O autor, 2015.

Figura 4.8 - Circuito elétrico equivalente.



Fonte: O autor, 2015.

Figura 4.9 - Comportamento da capacitância ao longo de 120 h para as amostras anodizadas e branco recobertas com Sg4 e Sg5.

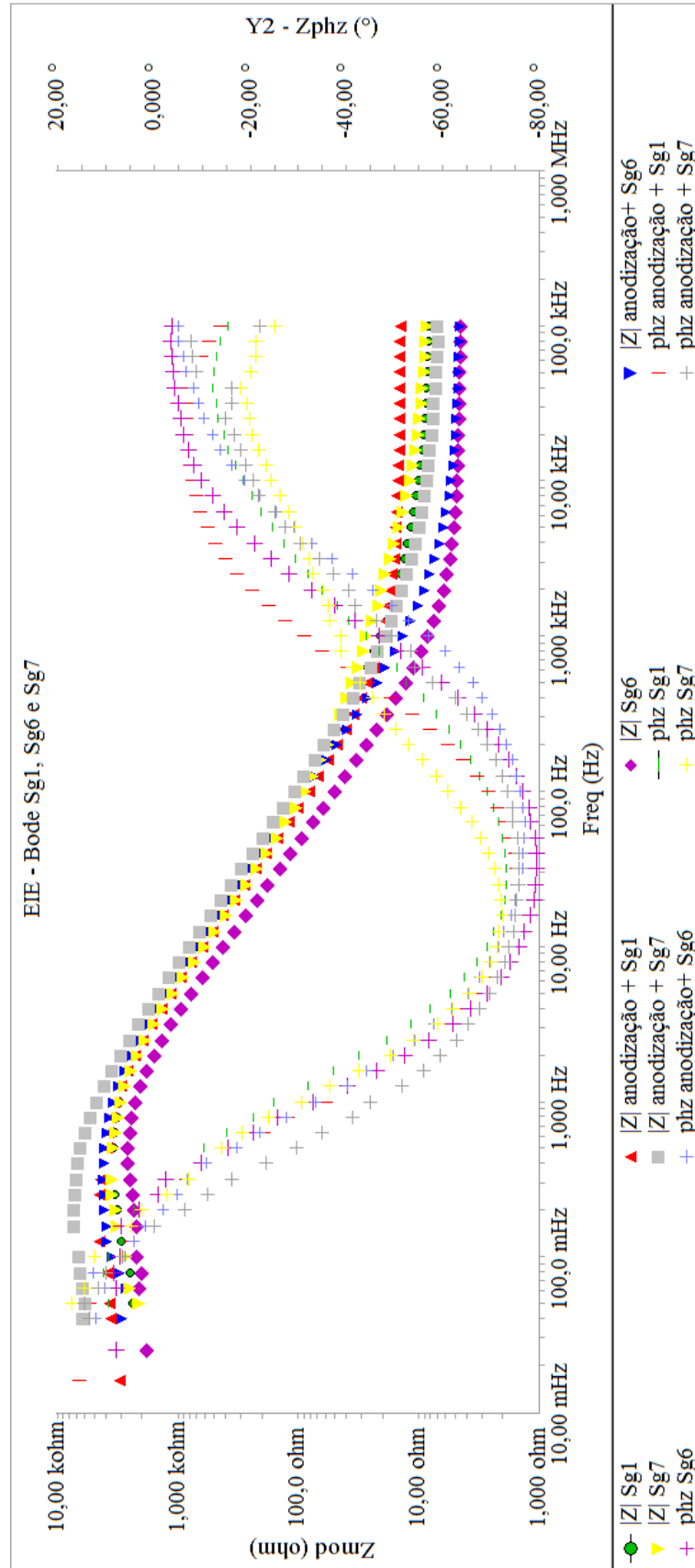


Fonte: O autor, 2015.

A partir da Figura 4.9, percebe-se que há um crescimento do valor da capacitância para todas as amostras nas primeiras 24 h. Para ambos os recobrimentos, as amostras contendo anodização apresentaram uma maior capacitância, principalmente no Sg4.

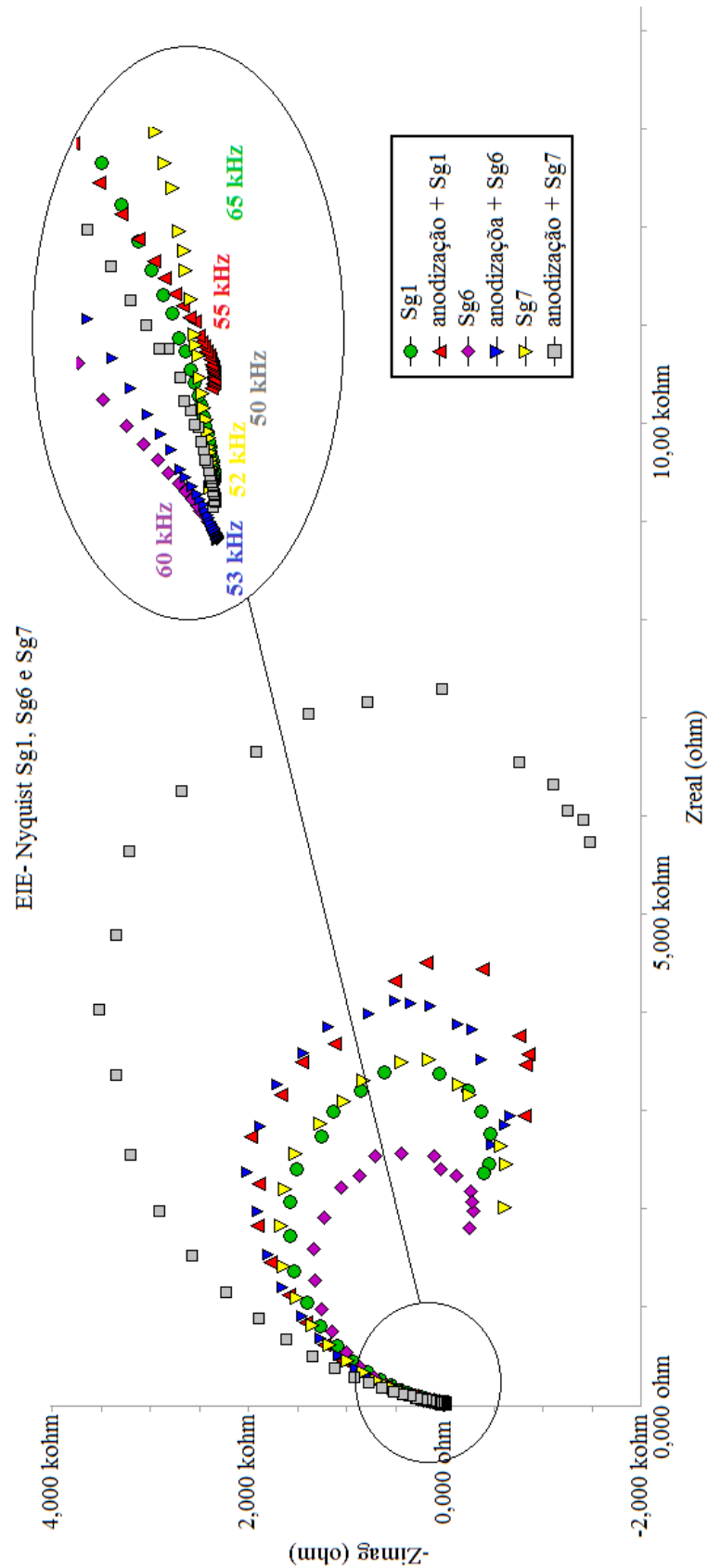
Para o Sg1, o Sg6 e o Sg7, os diagramas de Bode e Nyquist, com as curvas típicas de cada recobrimento, estão representados nas Figuras 4.10 e 4.11, respectivamente. No caso destas três composições, na região de baixa frequência nota-se novamente o comportamento indutivo. Na Figura 4.8 está ilustrado o circuito elétrico equivalente utilizado para a modelagem das curvas. Ao longo das 120 h de imersão o comportamento permaneceu o mesmo, portanto, a modelagem foi feita utilizando-se o mesmo circuito. O perfil das capacitâncias ao longo das 120 h é apresentado no gráfico da Figura 4.12.

Figura 4.10 - Diagrama de Bode contendo as curvas típicas para os substratos anodizado e branco recobertos com Sg1, Sg6, e Sg7 nas primeiras 0,5 h de imersão.



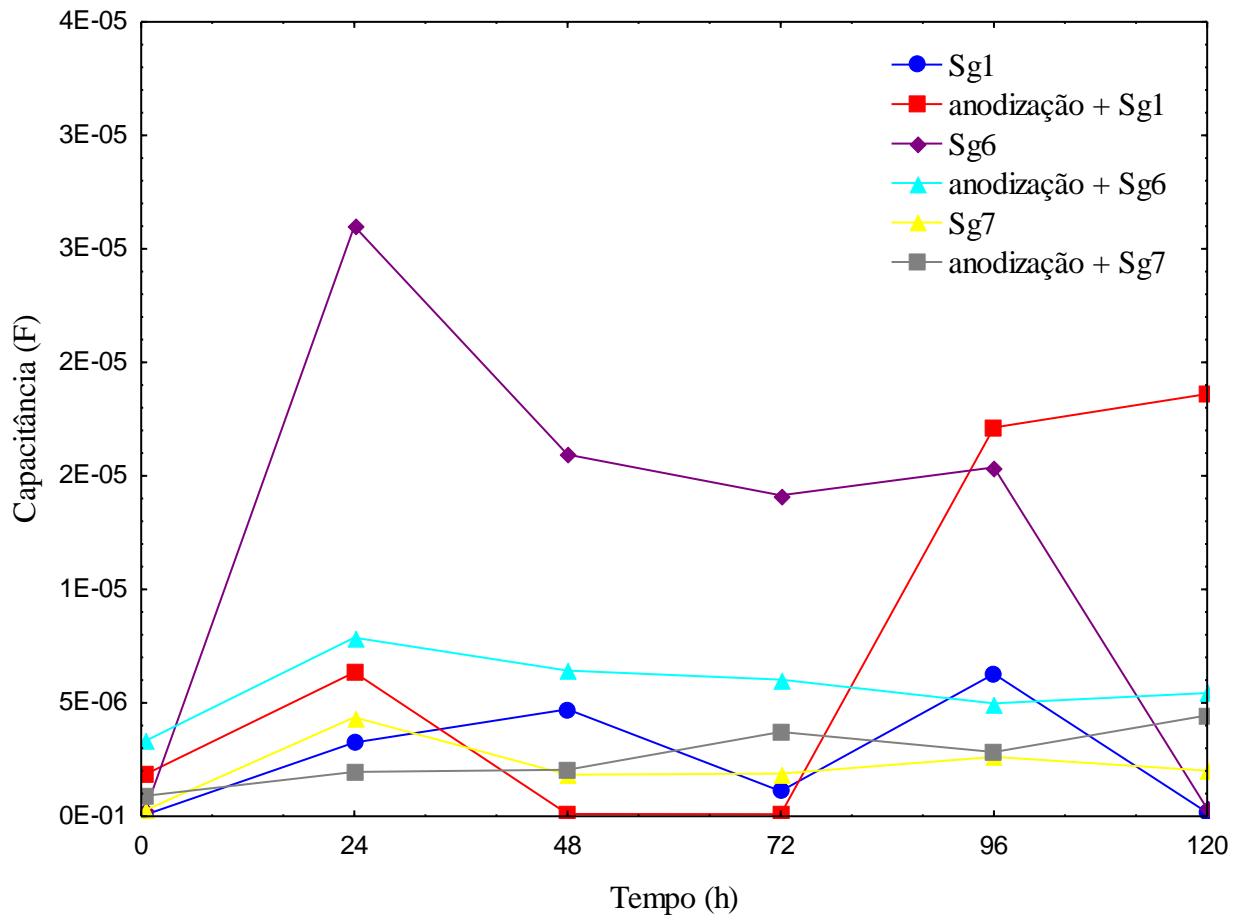
Fonte: O autor, 2015.

Figura 4.11 - Diagrama de Nyquist contendo as curvas típicas para os substratos anodizado e branco recobertos com Sg1, Sg6 e Sg7 nas primeiras 0,5 h de imersão.



Fonte: O autor, 2015.

Figura 4.12 - Comportamento da capacitância ao longo de 120 h para os substratos anodizado e branco recobertos com Sg1, Sg6 e Sg7.

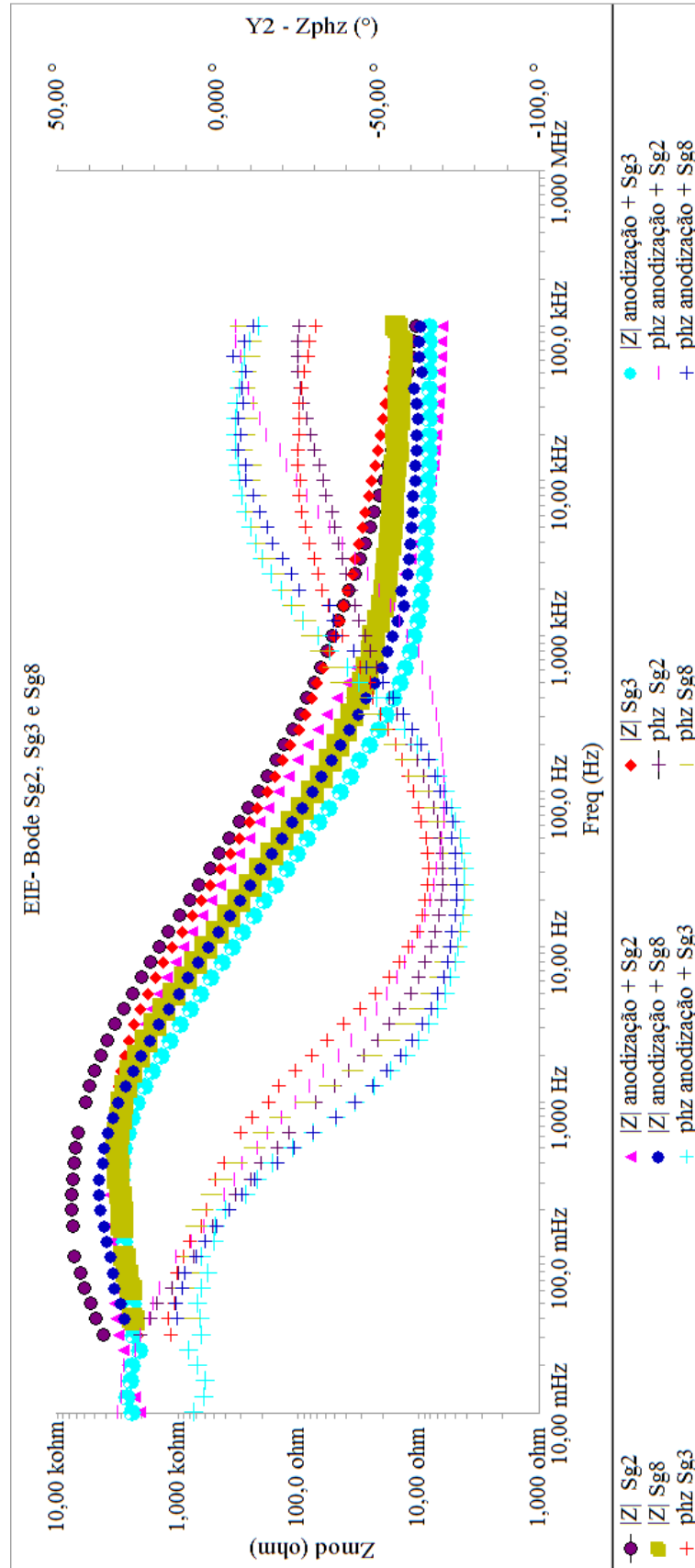


Fonte: O autor, 2015.

Por meio da Figura 4.12 nota-se que nas primeiras 24 h de imersão as amostras apresentaram um aumento no valor de capacitância. As amostras anodizadas apresentaram valores de capacitância maiores dos que as não anodizadas para a mesma composição do recobrimento, bem como manteve estes valores mais próximos ao longo dos dias de imersão para o Sg6 e Sg7, indicando uma melhor estabilidade da capacitância.

Em relação aos recobrimentos em que houve a variação de dois reagentes, os diagramas de Bode e Nyquist estão apresentados nas Figuras 4.13 e 4.14, respectivamente. Percebe-se que as curvas típicas obtiveram o mesmo comportamento das anteriores. Assim, utilizou-se o mesmo circuito elétrico equivalente na modelagem das mesmas (Figura 4.8), bem como a mesma equação (Equação 32). Durante o período de exposição em NaCl, as curvas indicaram o mesmo comportamento, de forma que o mesmo circuito foi utilizado para a modelagem. O perfil das capacitâncias durante o período de imersão está representado no gráfico da Figura 4.15.

Figura 4.13 - Diagrama de Bode contendo as curvas picas para os substratos anodizado e branco recobertos com Sg2, Sg3 e Sg8 nas primeiras 0,5 h de imersão.



Fonte: O autor, 2015.

Figura 4.14 - Diagrama de Nyquist contendo as curvas típicas para os substratos anodizado e branco recobertos com Sg2, Sg3 e Sg8 nas primeiras 0,5 h de imersão.

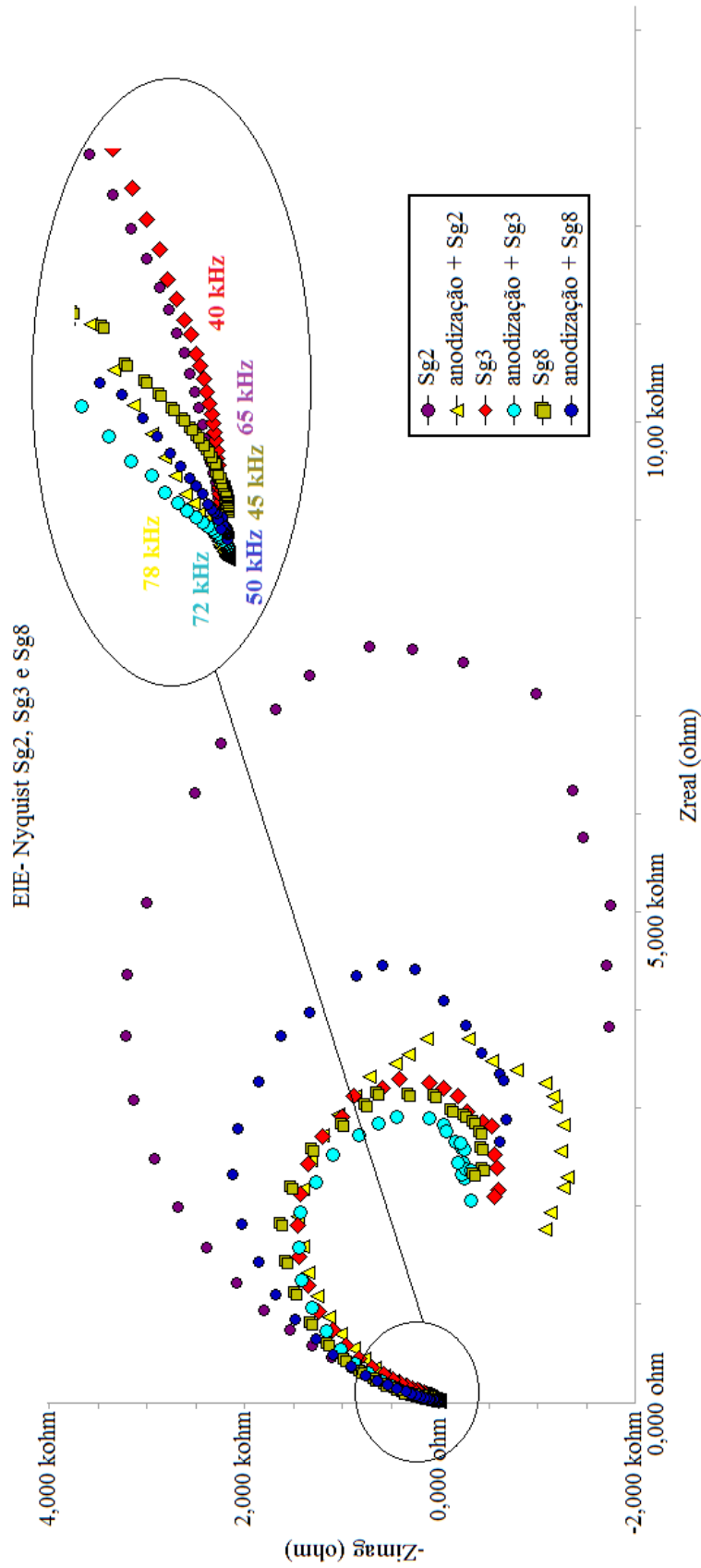
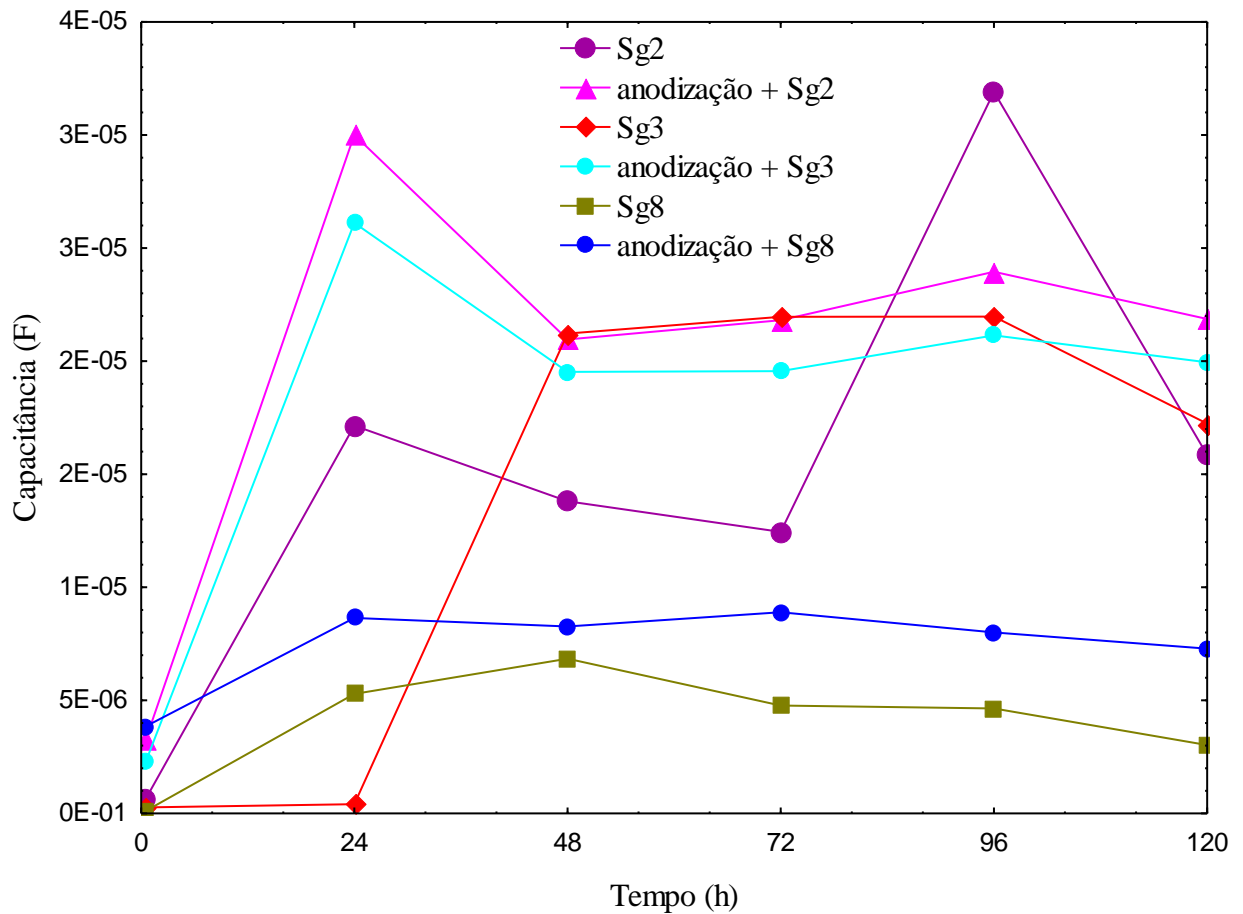


Figura 4.15 - Comportamento da capacitância ao longo de 120 h para os substratos anodizado e branco recobertos com Sg2, Sg3 e Sg8.

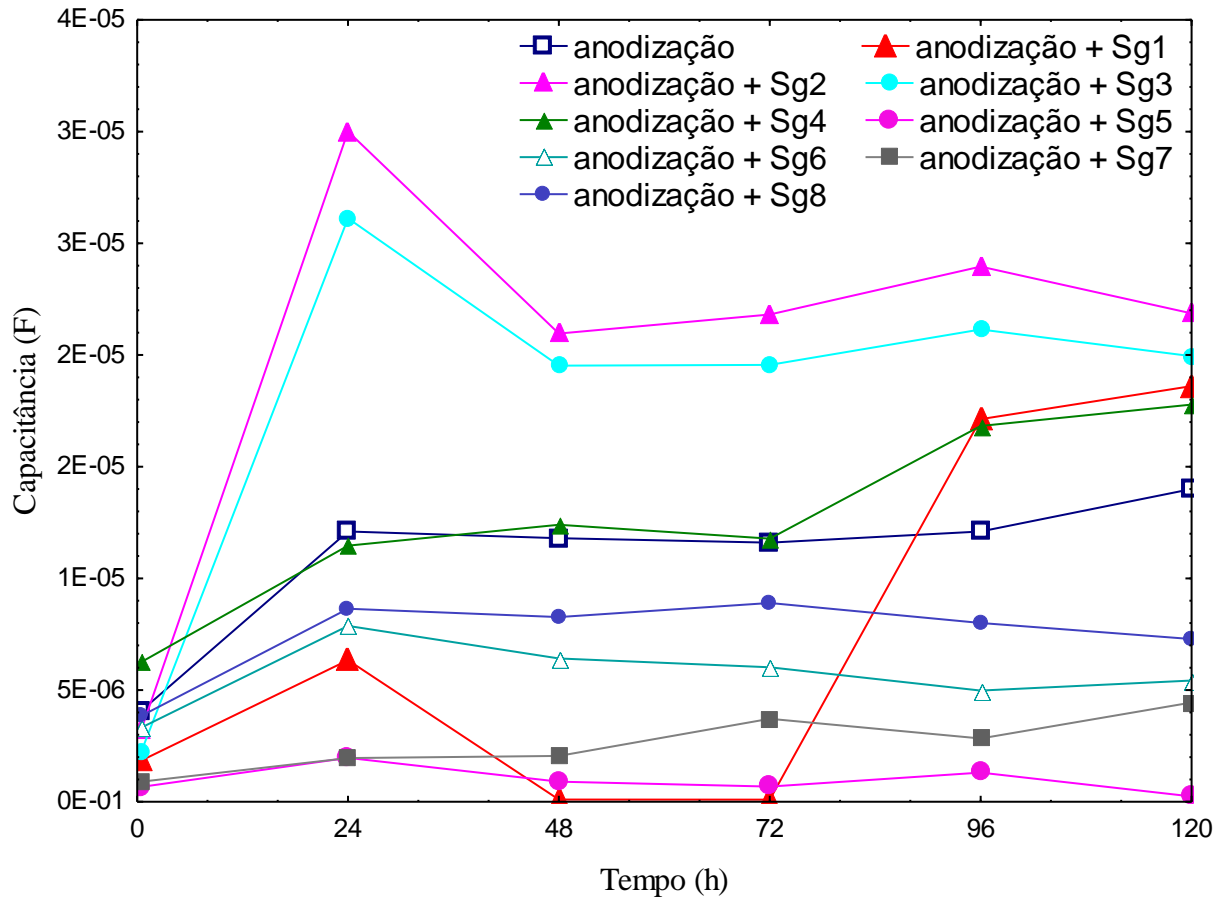


Fonte: O autor, 2015.

Observando o gráfico da Figura 4.15, como para as outras composições, há um aumento no valor da capacitância nas primeiras 24 h de imersão, embora para composição de Sg3 isto seja verdade apenas para a amostra anodizada. Da mesma forma, o uso da anodização auxiliou no aumento da capacitância para todas as composições, como também a manteve em valores próximos no intervalo de 48 a 120h de imersão para cada uma das composições apresentadas.

A partir dos gráficos até então apresentados, sabe-se que o uso da anodização não só auxiliou na aderência do recobrimento, como proposto, mas também gerou alterações das capacitâncias medidas. Desta forma, para a determinação da melhor composição de sol-gel para adição de RuO_2 , são apresentados no gráfico da Figura 4.16 os resultados das capacitâncias ao longo das 120 h de imersão para as amostras anodizadas com recobrimento e para amostras apenas anodizadas de forma a compará-las.

Figura 4.16 - Comportamento da capacitância ao longo de 120 h para os substratos anodizados e recobertos com as oito composições de sol-gel e amostra apenas anodizada.

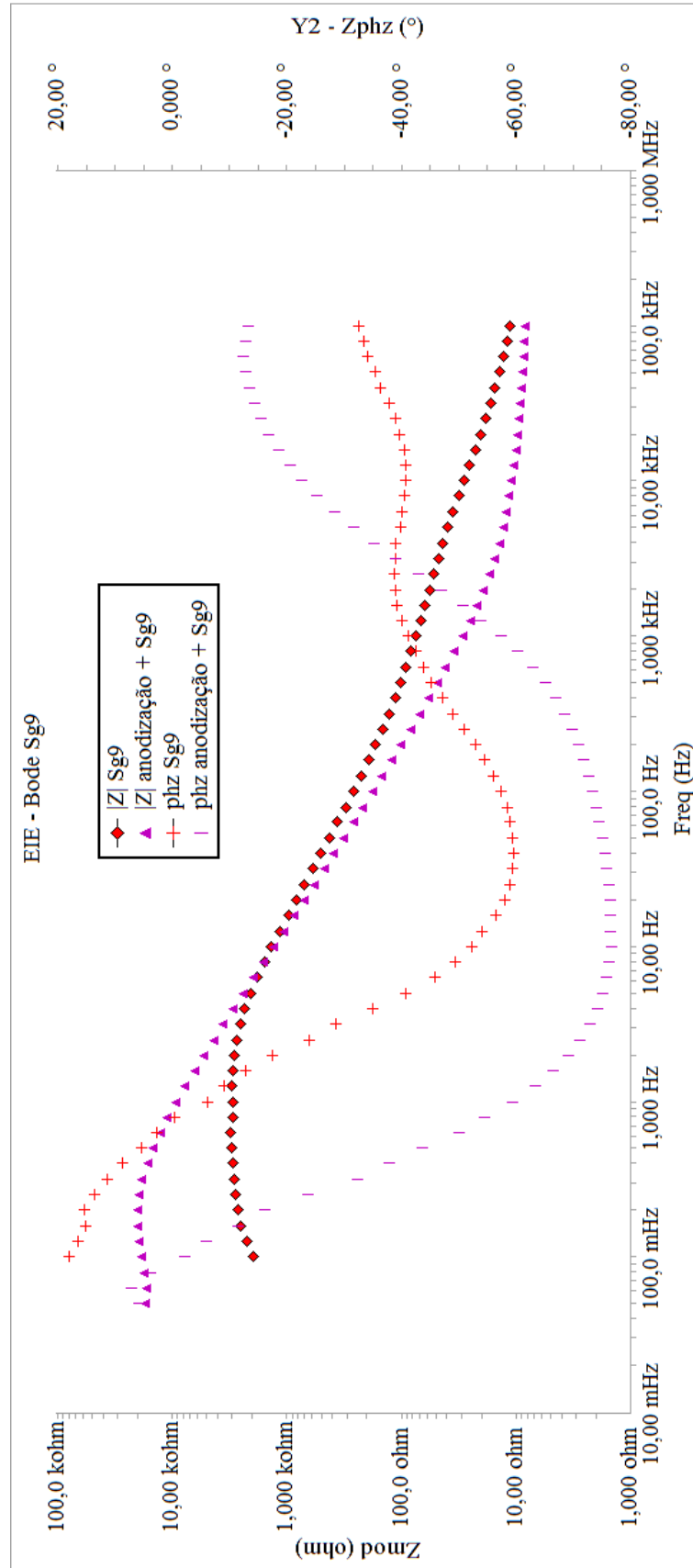


Fonte: O autor, 2015.

Os dados de capacitância foram avaliados por meio da ANOVA, mostrando uma diferença entre os valores de capacitância com 95% de confiabilidade. Para determinar a significância desta diferença fez-se o teste T de Student, que para certas combinações mostrou diferença significativa, atribuída a composição de cada sol-gel, em que estes valores apresentaram variações de até 10 vezes. Considerando os resultados, percebeu-se que embora o Sg4 apresente a maior capacitância nas primeiras 0,5 h de imersão, não havia diferença significativa em relação ao Sg8, com a segunda maior capacitância para o mesmo período de imersão. Além disso, o Sg8 apresentou um comportamento mais estável ao longo do tempo de imersão, principalmente nas últimas 48 h em relação ao Sg4. Assim, o melhor comportamento foi exibido pela amostra anodizada e recoberta com Sg8.

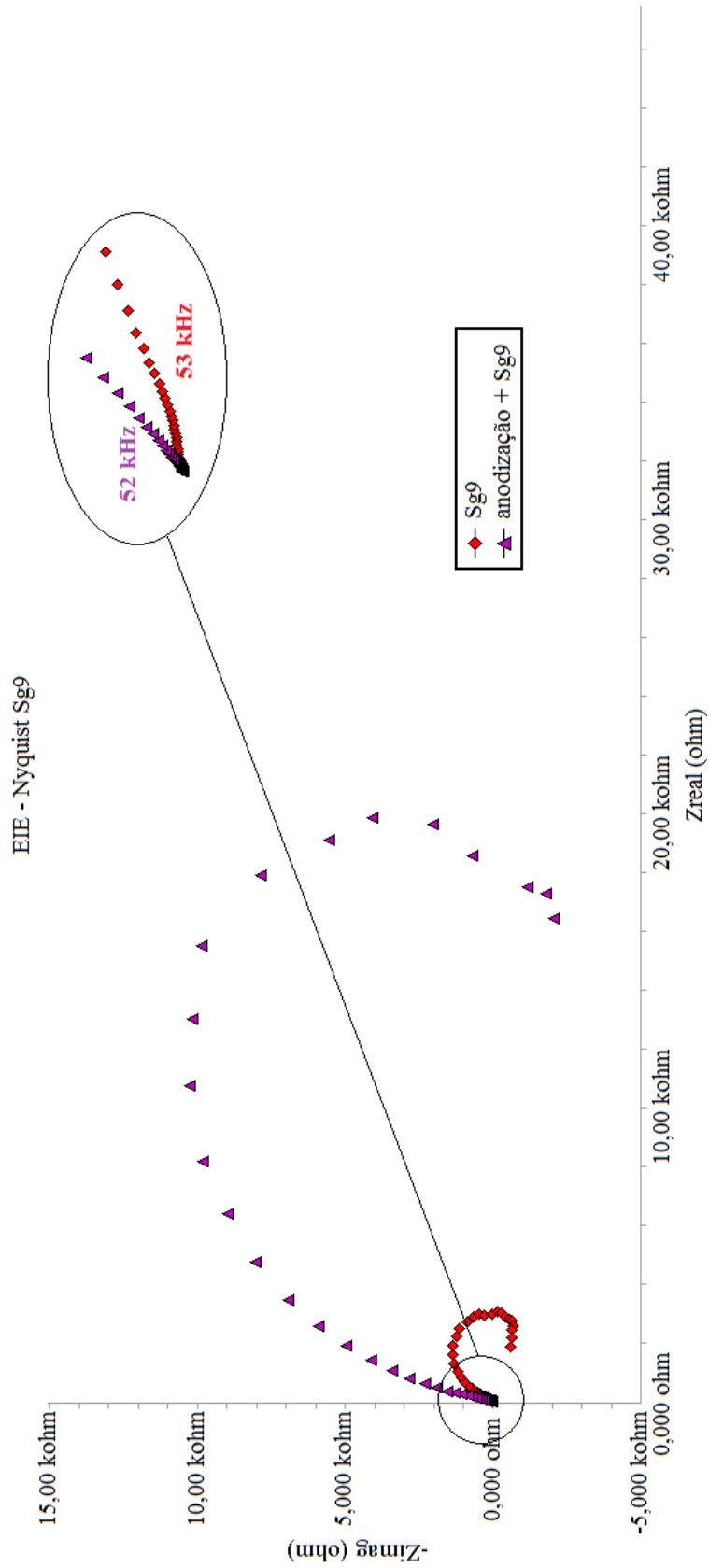
Assim adicionou-se RuO_2 ao sol-gel da composição oito (Sg8). Acreditava-se que o uso do óxido aumentaria a capacitância do recobrimento, entretanto isto não ocorreu. As curvas típicas de EIE para o Sg9 com e sem anodização estão expostas nas Figuras 4.17 e 4.18.

Figura 4.17 - Diagrama de Bode contendo as curvas picas para os substratos anodizado e branco recobertos com Sg9 nas primeiras 0,5 h de imersão.



Fonte: O autor, 2015.

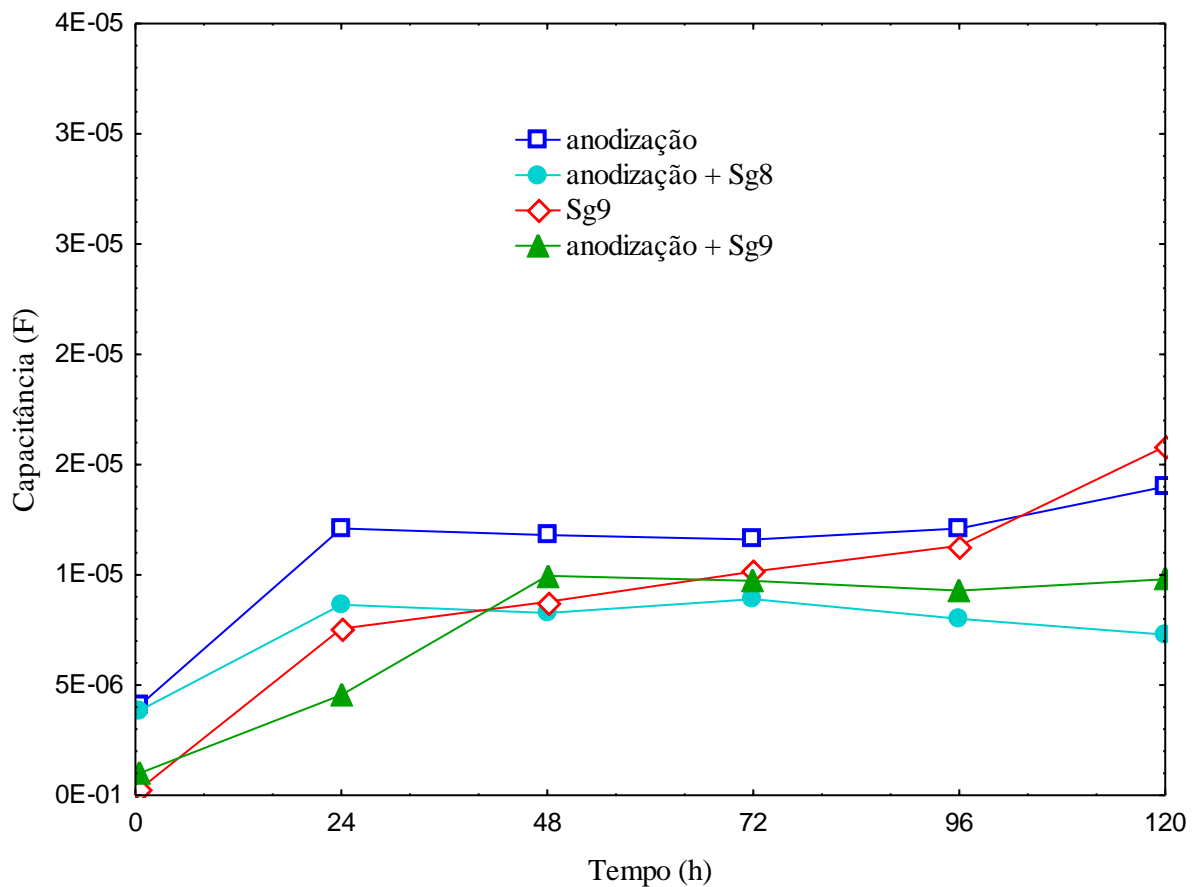
Figura 4.18 - Diagrama de Nyquist contendo as curvas picas para os substratos anodizado e branco com Sg9 nas primeiras 0,5 h de imersão.



Fonte: O autor, 2015.

Observando a Figura 4.17 percebemos que não há uma maior inclinação da curva do ângulo de fase para -90° , o que seria esperado para adição deste novo óxido. O comportamento das curvas foi semelhante às anteriores, a simulação foi realizada com o circuito da Figura 4.8. O comportamento da capacitância do recobrimento está indicado na Figura 4.19.

Figura 4.19 - Comportamento da capacitância ao longo de 120 h para os substratos anodizado e branco recobertos com Sg9, Sg8 e amostra apenas anodizada.



Fonte: O autor, 2015.

A utilização do óxido de rutênio não aumentou a capacitância nas 0,5 h iniciais de imersão em relação às amostras anodizadas e anodizadas e recobertas com Sg8. Como no caso das composições anteriores, houve um aumento considerável da capacitância nas primeiras 24 h, sendo que para as amostras recobertas com Sg9 este aumento permaneceu até as 120h, e para amostra com anodização e Sg9 foi mais acentuada até as primeiras 48h. Além disso, nota-se que a anodização auxilia na estabilidade do recobrimento e também no aumento de capacitância do mesmo.

4.3 Cronocoulometria

A análise de cronocoulometria foi realizada para as amostras branco, anodizada, e branco e anodizada recobertas com Sg9. Além disso, os testes foram realizados em 50 ciclos para cada amostra, de forma a verificar o comportamento de carregamento, avaliando a da Q_t acumulada.

As Figuras 4.20 e 4.21 mostram as curvas típicas de cronocoulometria em passo duplo da amostra branco e da anodizada, respectivamente, para os ciclos 1, 25 e 50. Nota-se que os valores de Q_t não obtiveram variações consideráveis ao longo dos 50 ciclos. Embora as taxas de descarregamento tenham aumentando conforme os ciclos. Na Figura 4.20 os valores de Q_t obtidos para os ciclos 1, 25 e 50, foram de 15,75 mC, 16,22 mC e 16,39 mC, respectivamente. Entretanto, para esta amostra nestes ciclos o descarregamento ocorreu de forma mais acentuada, o que é notado no declive das curvas no período de 5 s a 10 s, os valores da carga ao final da análise foram 15,39 mC para o ciclo 1, 3,15 mC para o 25 e 1,20 mC para o 50. Para as amostras que sofreram o processo de anodização, Figura 4.21, a Q_t para os ciclos 1, 25 e 50 foi de 16,29 mC, 16,25 mC e 16,23 mC, respectivamente. Os valores de carga após a imposição do potencial contrário foram de 13,64 mC, 3,96 mC e 1,29 mC, respectivamente.

As Figuras 4.22 e 4.23 apresentam as curvas típicas de cronocoulometria em passo duplo para as amostras branco e anodizada recobertas com Sg9. Para as amostras sem processo de anodização contendo sol-gel, Figura 4.22, a Q_t foi praticamente a mesma para todos os ciclos, com valores de 15,82 mC para o ciclo 1, 16,27 mC para o 25 e 16,31 para o 50. As taxas de descarregamento foram menores quando comparadas as amostra branco e também em relação a amostra anodizada anodizada, obtendo-se valores de carga final de 15,37 mC, 12,94 mC e 10,32mC, este comportamento indica que o sol-gel agiu como dielétrico. Nas amostras em que o processo de anodização foi utilizado junto ao sol-gel, Figura 4.23, foi observado um aumento do valor de Q_t até o 11° ciclo. Sendo que o ciclo 1 obteve Q_t igual a 6,39 mC e o ciclo 11 um valor de 16 mC, a partir deste ocorreu uma estabilização de Q_t , mantendo-se praticamente a mesma até o 50° ciclo, os valores mensurados para o ciclos 25 e 50 foram de 16,11 mC e 16,23 mC. Em relação à descarga o comportamento foi mais lento que nas amostras branco e anodizadas, e similar ao das amostras com apenas sol-gel, os valores observados foram 6,21 mC para o ciclo 1, 14,48 mC para o ciclo 25 e 13,30 para o ciclo 50, mostrando o comportamento de um dielétrico, indicando assim um provável comportamento capacitivo da referida composição.

Figura 4.20 - Curvas típicas de cronocoulometria em passo duplo das amostras branco para os ciclos 1, 25 e 50.

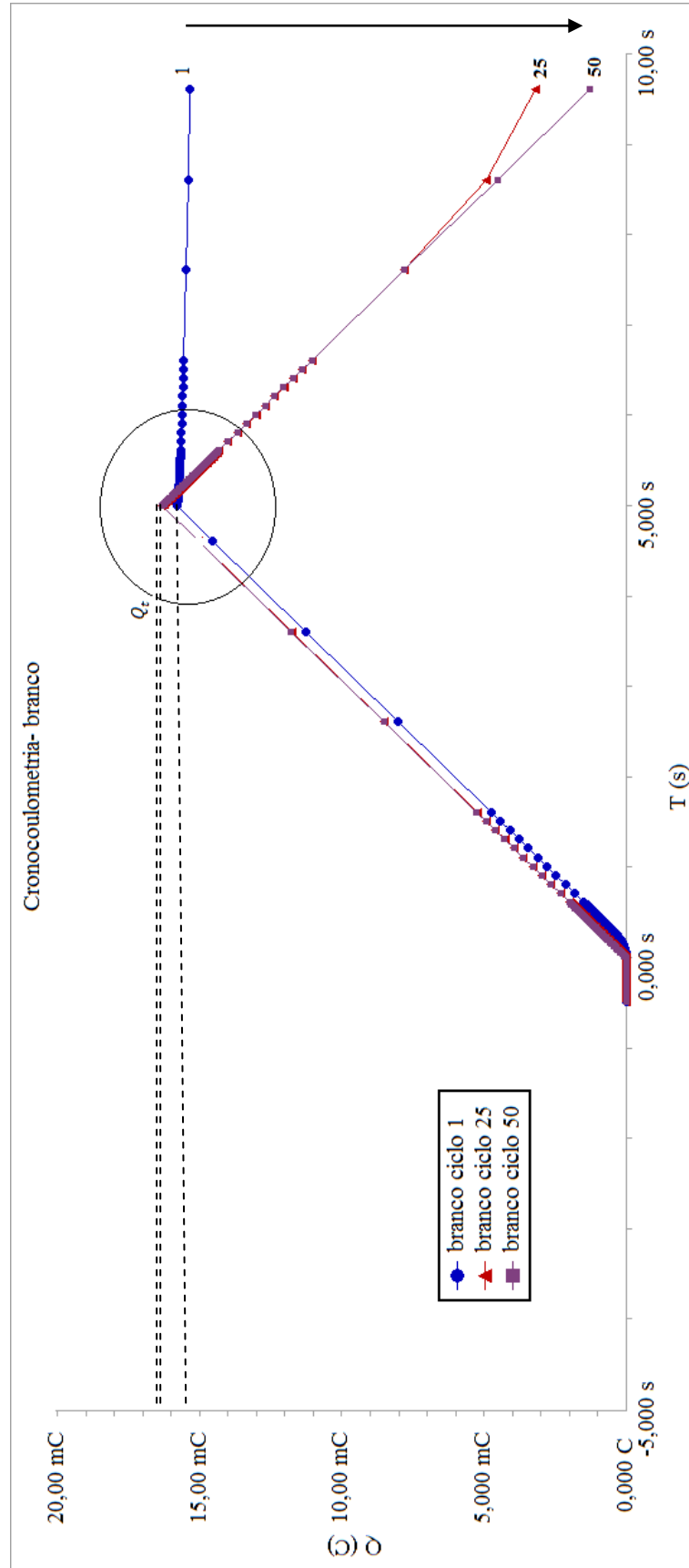
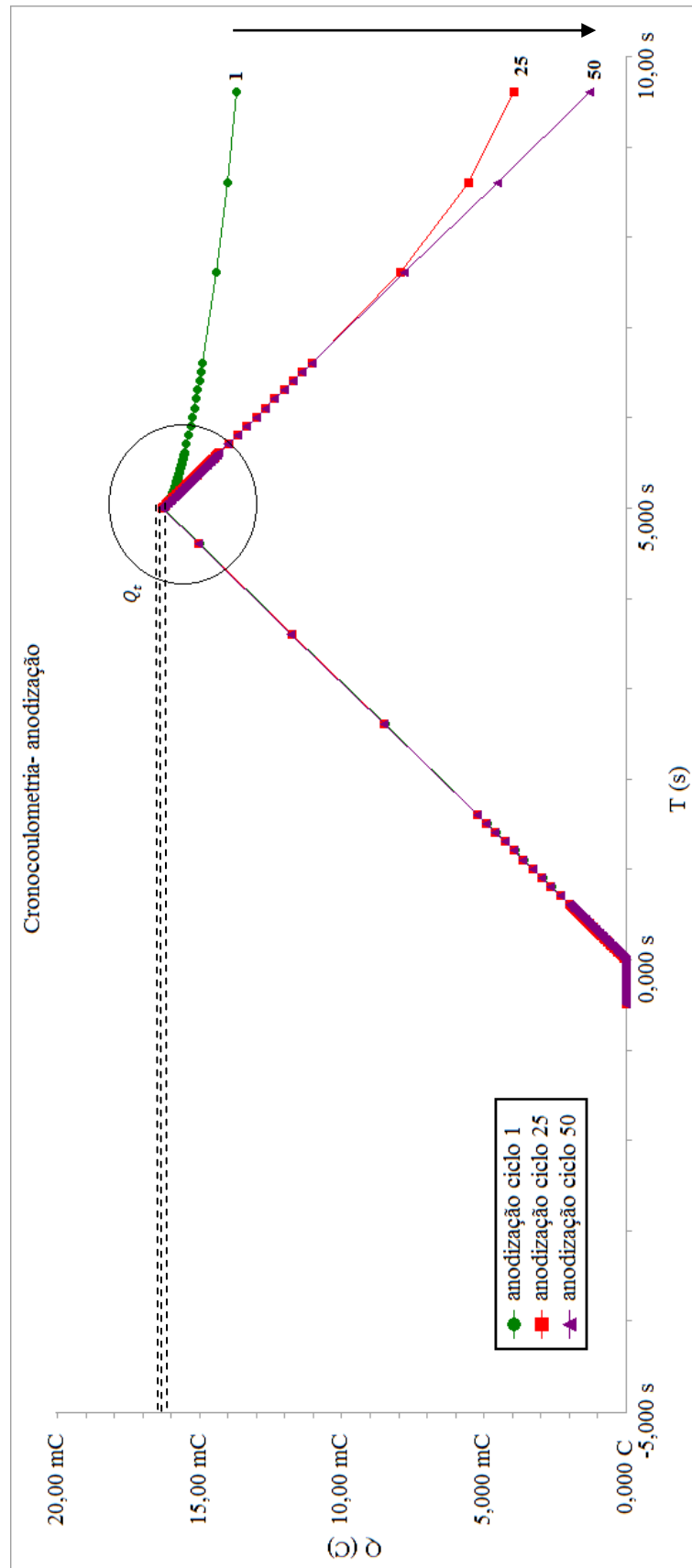
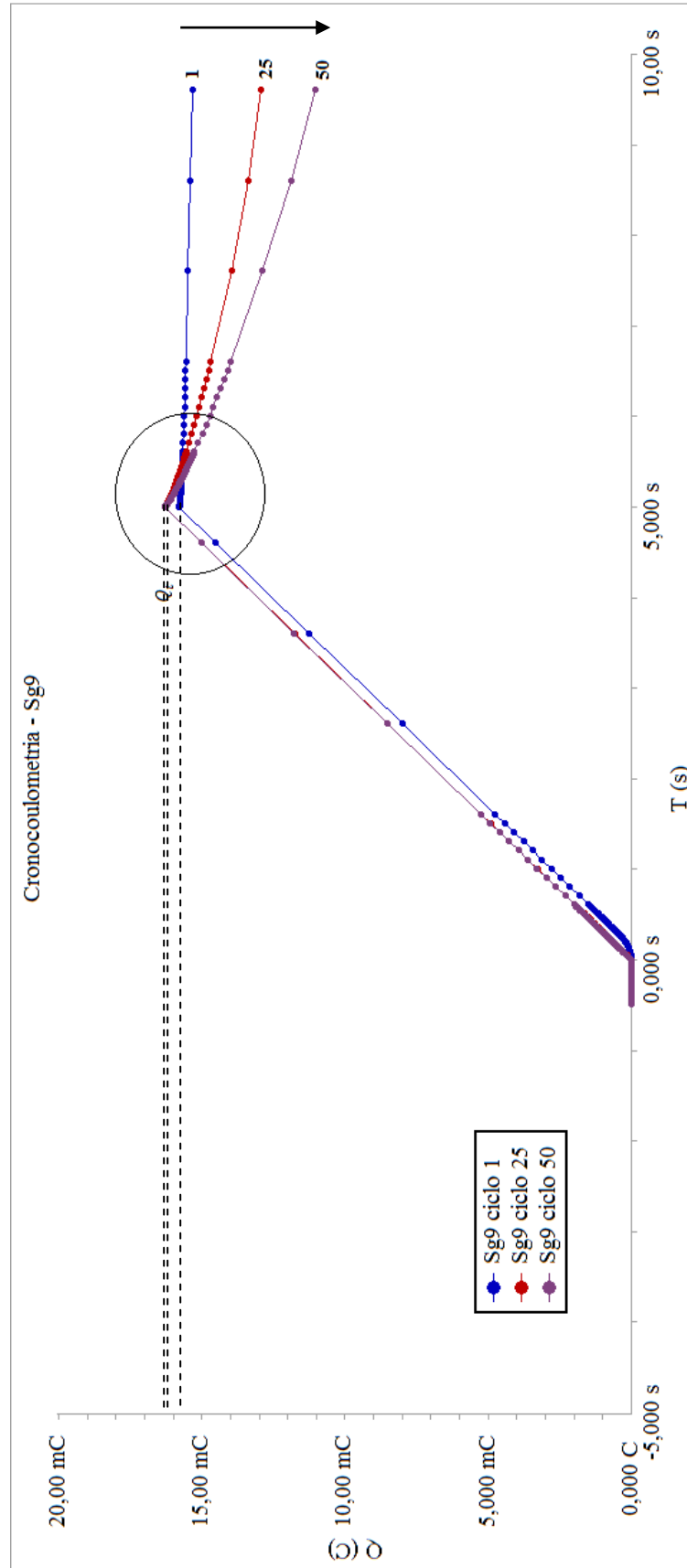


Figura 4.21 - Curvas típicas de cronocoulometria em passo duplo das amostras anodizadas para os ciclos 1, 25 e 50.



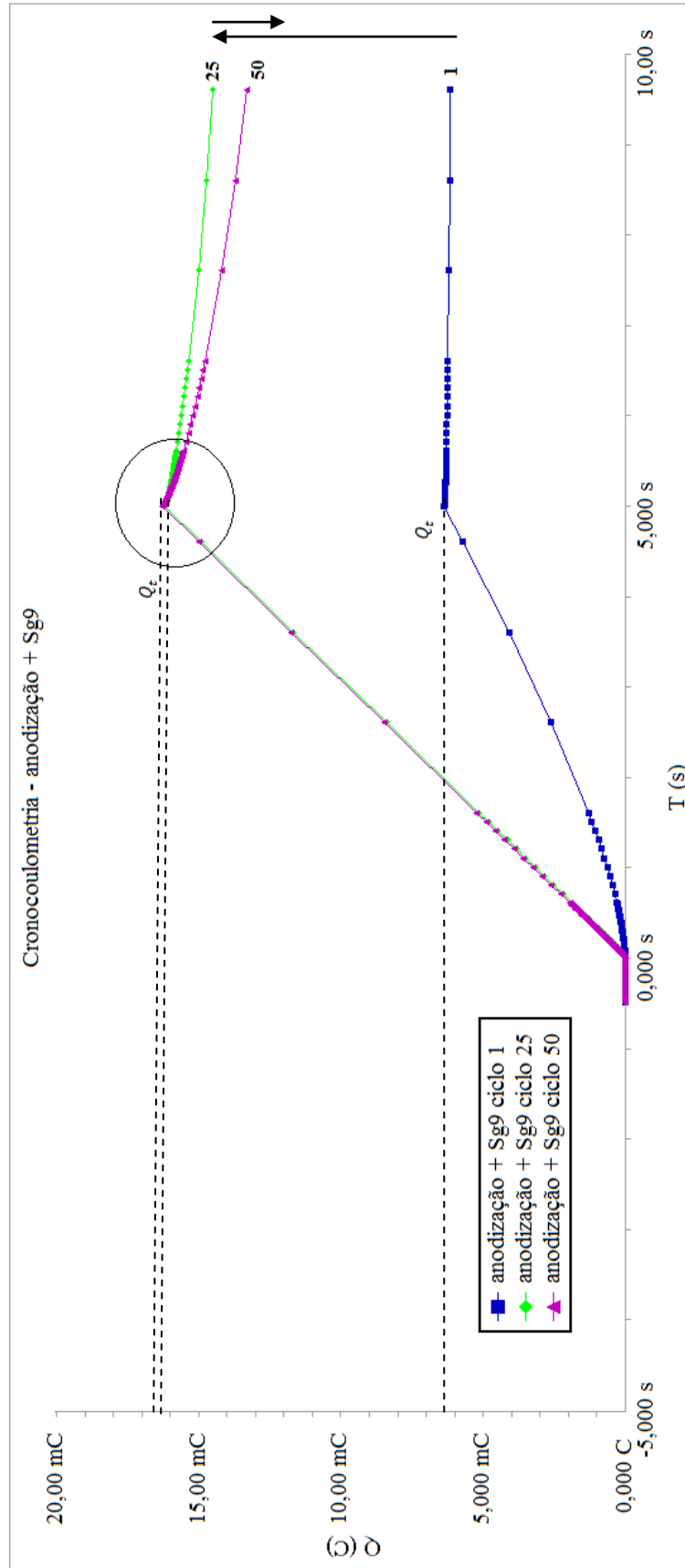
Fonte: O autor, 2015.

Figura 4.22 - Curvas típicas de cronocoulometria em passo duplo das amostras branco recobertas com Sg9 para os ciclos 1, 25 e 50.



Fonte: O autor, 2015.

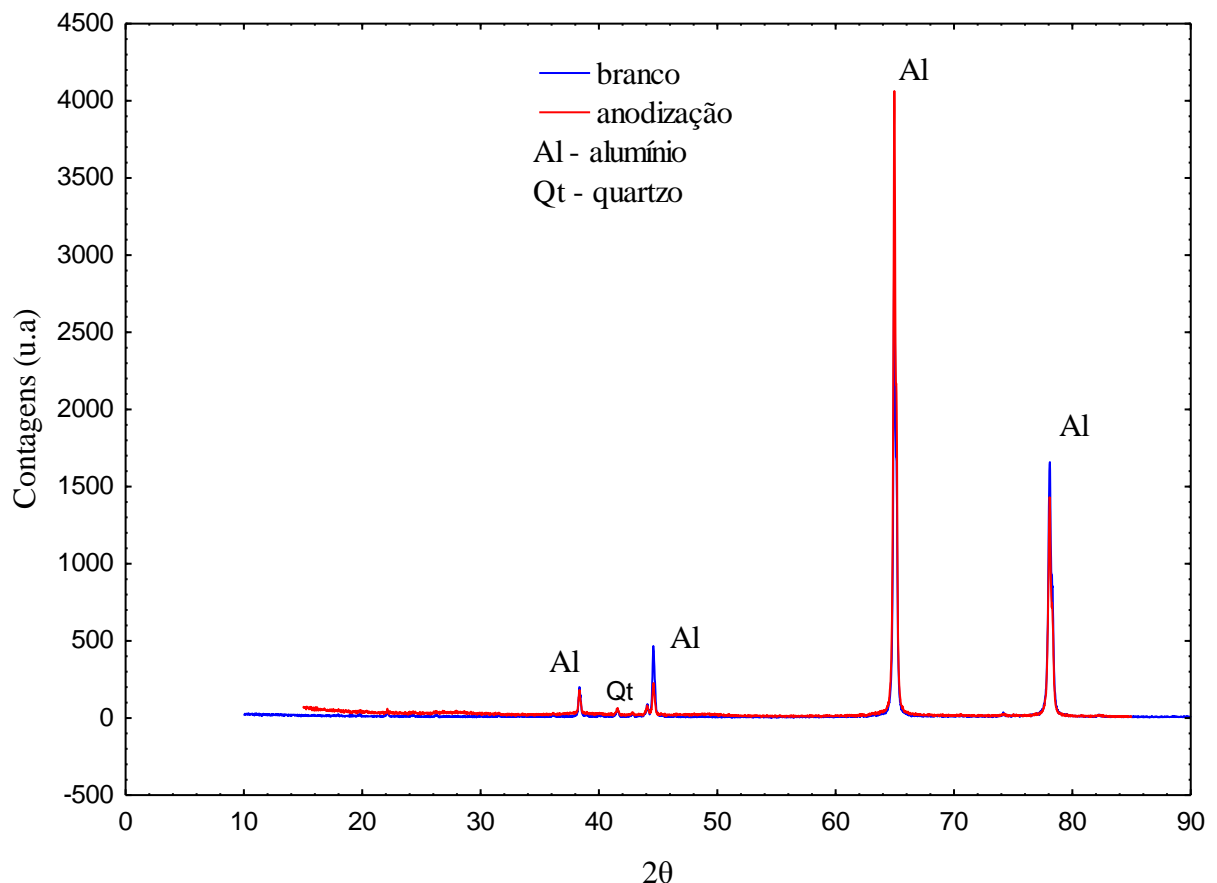
Figura 4.23 - Curvas típicas de cronocoulometria em passo duplo das amostras anodizadas recobertas com Sg9 para os ciclos 1, 25 e 50.



4.4 DRX

A Figura 4.24 fornece os difratogramas de DRX para as amostras de alumínio (branco) e alumínio anodizado.

Figura 4.24 - Difratogramas típicos obtidos por análises de DRX para as amostras branco e anodizadas



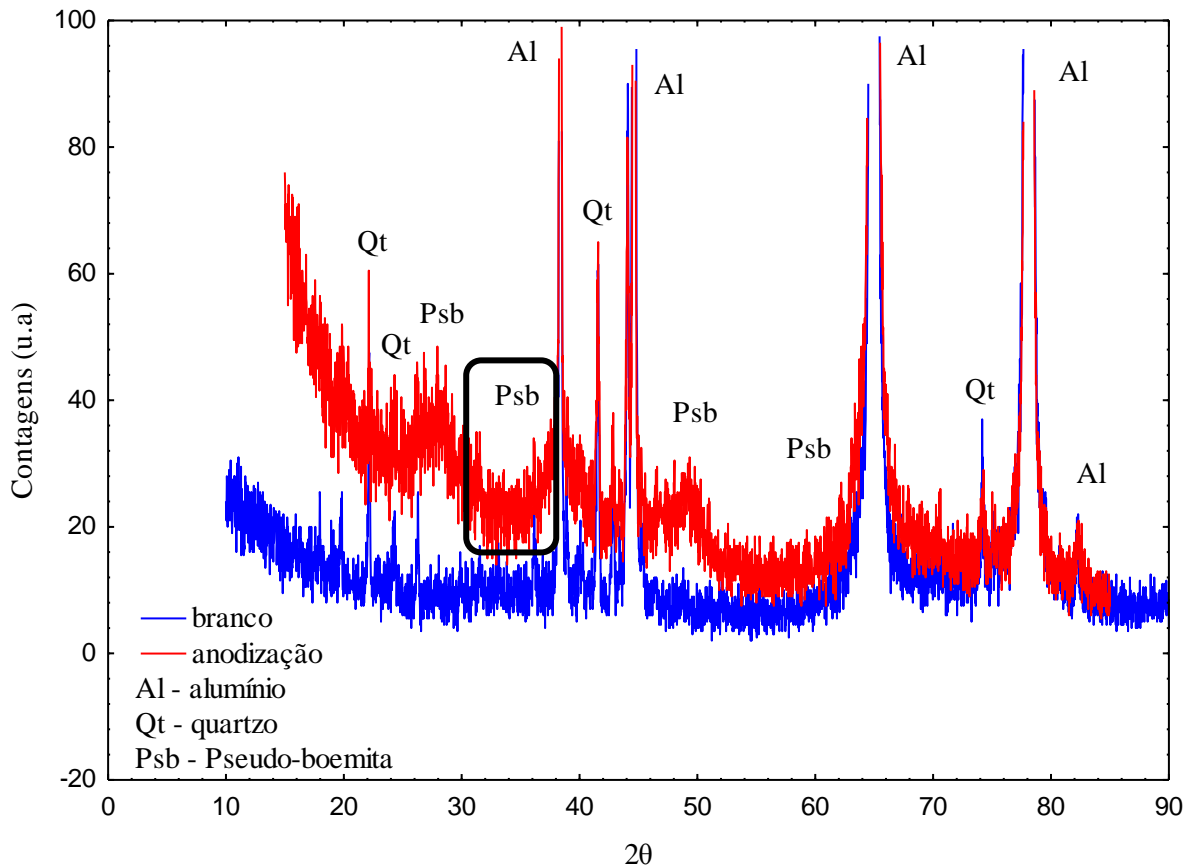
Fonte: O autor, 2015.

Observando a Figura 4.24, percebe-se que ambas as amostras apresentam picos mais finos, e que existe uma orientação preferencial para os maiores picos, o que pode estar relacionado ao próprio processo de laminação das amostras. Os picos mais finos das amostras são característicos do alumínio.

No caso do óxido anódico, é possível a visualização de picos mais largos, caracterizando grãos pequenos da fase chamada pseudo-boemita, indicado na ampliação da Figura 4.24, mostrada na Figura 4.25 (GEICULESCU et al., 2006). Este termo foi proposto por Papée em 1958, para o produto formado por AlO_2 e $\text{Al}(\text{OH})_3$ quando o alumínio é

submerso em água em ebulição, exatamente como o que ocorreu para a selagem do processo de anodização neste trabalho. Supõe-se que esta possui uma estrutura de cadeias $\text{AlO}(\text{OH})$ de cadeias duplas, $\text{HO} - \text{Al}(-\text{O})_2\text{Al} - \text{OH}$, sendo que as pseudo-boemitas estão ligadas por meio de pontes de hidrogênio entre íons OH^- e íons de oxigênio pela água (SANTOS, 2011).

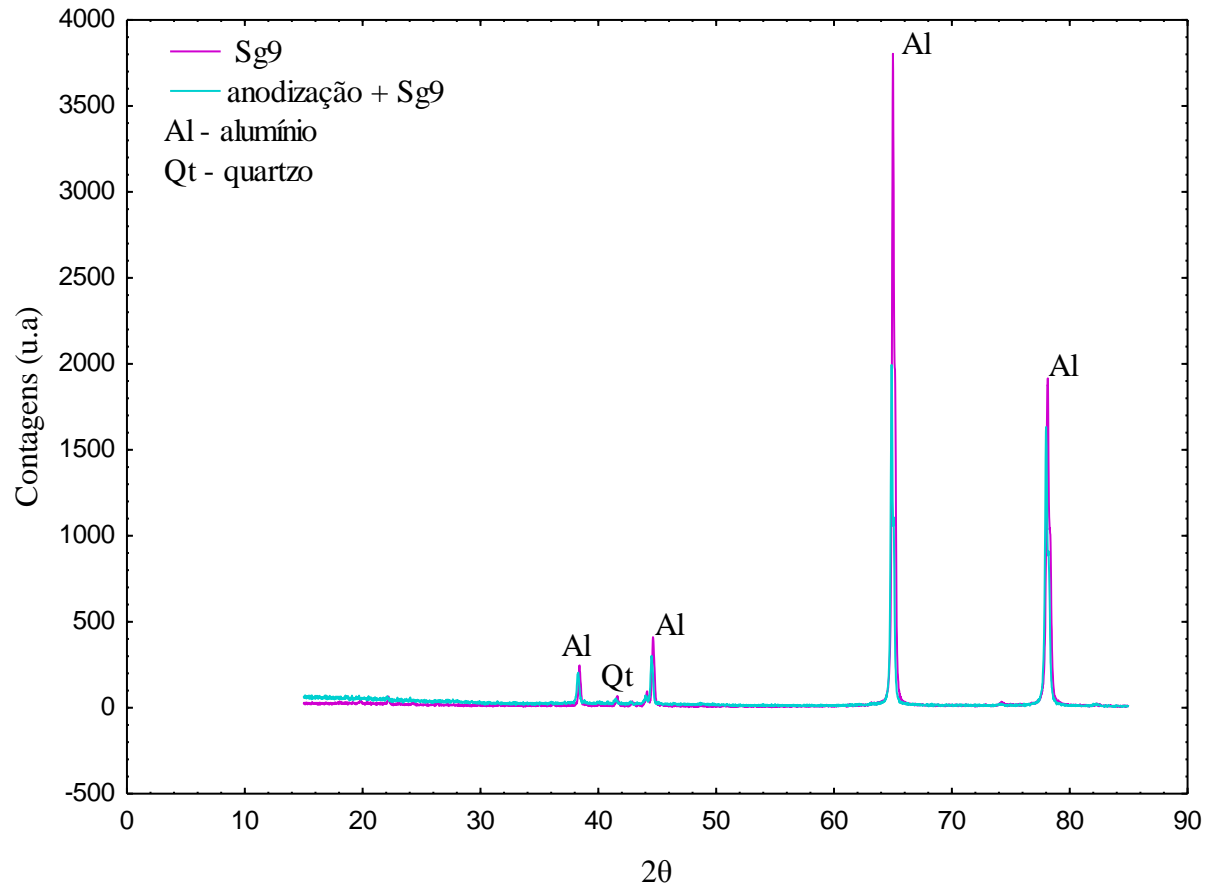
Figura 4.25 - Difratomogramas típicos obtidos por análises de DRX para as amostras branco e anodizadas com aproximação para identificação de picos.



Fonte: O autor, 2015.

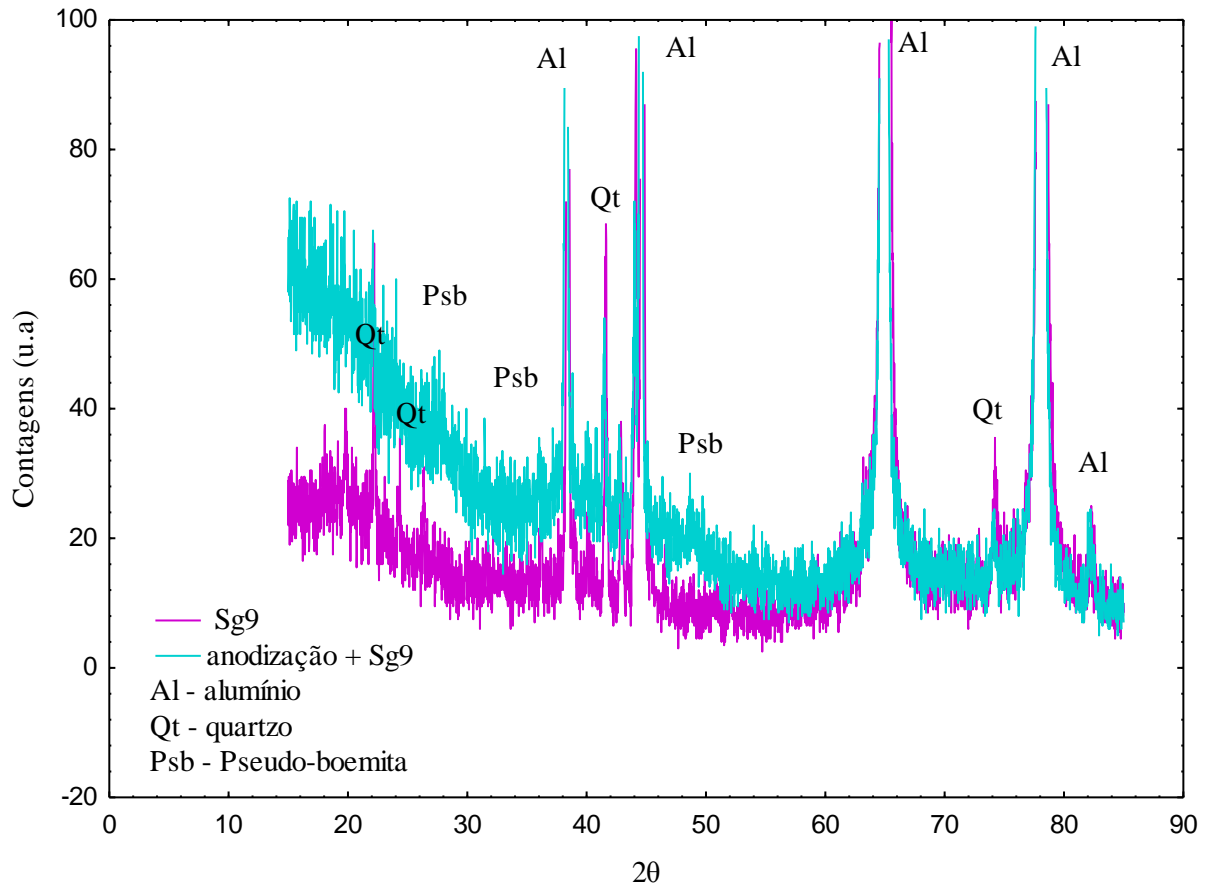
As Figuras 4.26 e 4.27 mostram os difratogramas obtidos para as amostras anodizadas e branco recobertas com o Sg9, a última com uma aproximação para a visualização de outros picos.

Figura 4.26 - Difratomogramas típicos obtidos por análises de DRX para as amostras recobertas com Sg9.



Fonte: O autor, 2015.

Figura 4.27 - Difratomogramas típicos obtidos por análises de DRX para as amostras anodizada e branco recobertas com Sg9, com uma aproximação para a visualização de outros picos



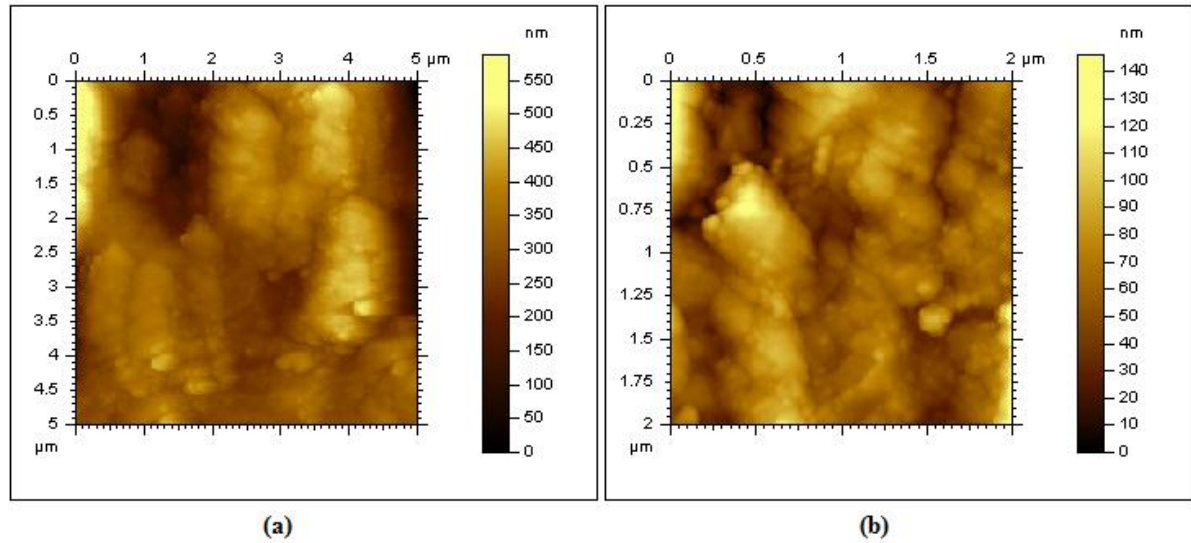
Fonte: O autor, 2015.

Por meio das Figuras 4.26 e 4.27 percebe-se que para as amostras recobertas com sol-gel existe uma contribuição mais intensa próxima a 20° , o que é característico de materiais amorfos.

4.5 MFA

A MFA fornece informações morfológicas e mudanças estruturais ocorridas no material estudado após o tratamento superficial e a adição do recobrimento. As Figuras 4.28, 4.29, 4.30, 4.31 apresentam as imagens de topo de morfologia da amostra típica de alumínio (branco), alumínio anodizado, de alumínio recoberto com Sg9 e, de alumínio anodizado e recoberto com o mesmo sol-gel, respectivamente.

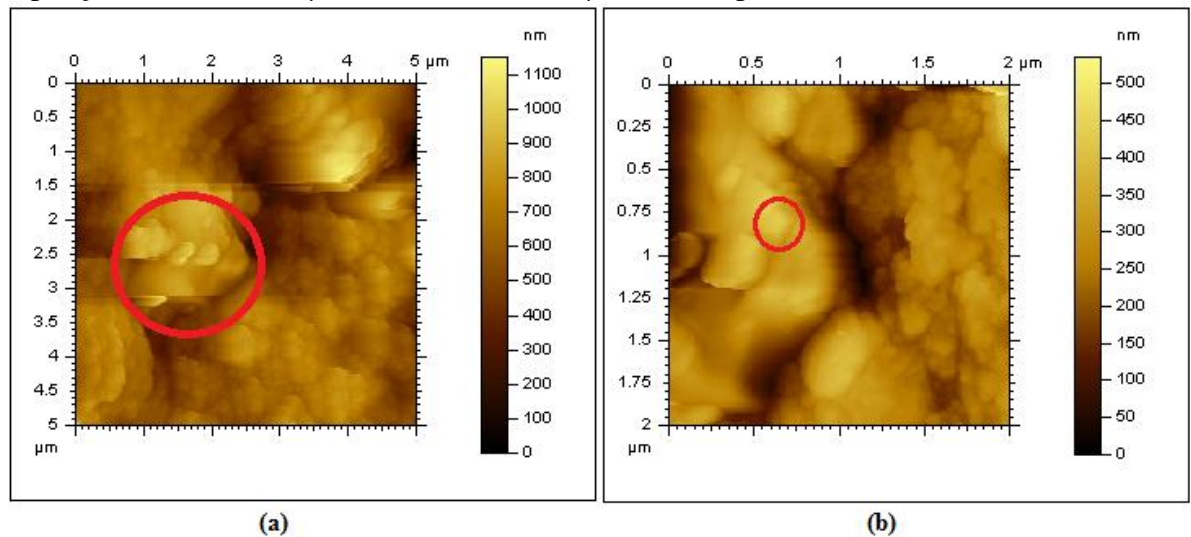
Figura 4.28 – Imagens de topo da morfologia das amostras típica de alumínio (branco) com ampliação (a) de 5,0 x 5,0 μm e (b) de 2,0 x 2,0 μm obtidas por MFA.



Fonte: O autor, 2015.

Na Figura 4.28, tem-se imagens do óxido nativo de alumínio, em que não são observados planos cristalinos evidentes.

Figura 4.29 - Imagens de topo da morfologia das amostras típica de alumínio anodizado com ampliações (a) 5,0 x 5,0 μm e (b) de 2,0 x 2,0 μm obtidas por MFA.



Fonte: O autor, 2015.

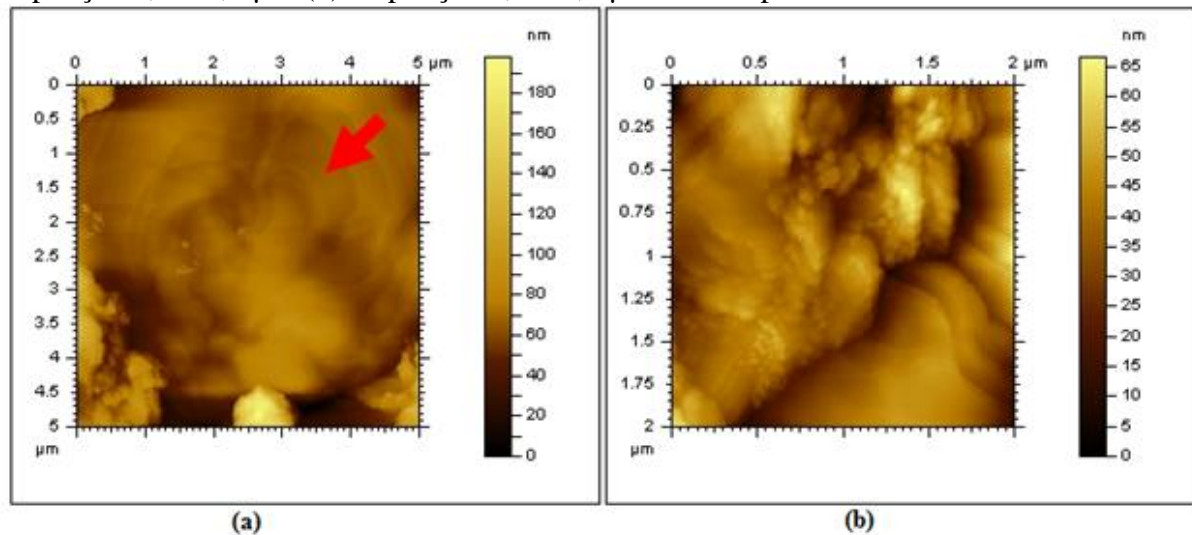
Na Figura 4.29, tem-se a formação do óxido anódico, onde percebe-se a característica de cristalinidade como indicado na parte (a). A camada formada possui morfologia hexagonal (OLIVEIRA, C., 2009; STĘPNIOWSKI et al., 2015), como assinalado na parte (b). Além

disso, na parte (b) da Figura 4.29 pode ser visualizada uma fresta, a qual favorece a formação de pites, formada ao longo do processo de anodização.

A rugosidade média (R_a) fornecida pelo software Gwyddion, programa de modelagem para microscopias, indica que a amostra anodizada possui uma $R_a = 268$ nm, enquanto a amostra branco possui uma $R_a = 61,9$ nm para uma imagem de $2,0 \times 2,0$ μm . Os resultados indicam que a amostra anodizada possui uma maior rugosidade que a amostra branco. Nessa amostras, as medidas de R_a para as imagens de $5,0 \times 5,0$ μm , indicaram o mesmo comportamento, com $R_a = 371$ nm para a amostra anodizada e $R_a = 150,8$ nm para a amostra branco.

Também foram realizadas medidas de R_a por meio do rugosímetro TR200, que considera uma parte mais ampla das amostras, os valores obtidos foram $R_a = 528$ nm, para a amostra branco e $R_a = 874$ nm, para a amostra anodizada. Os resultados comprovaram que amostra anodizada possui maior rugosidade, embora o método de medida utilizado tenha sido diferente.

Figura 4.30 – Imagens de topo da morfologia da amostra apenas recoberta com Sg9 (a) ampliação $5,0 \times 5,0$ μm (b) ampliação $2,0 \times 2,0$ μm obtidas por MFA.

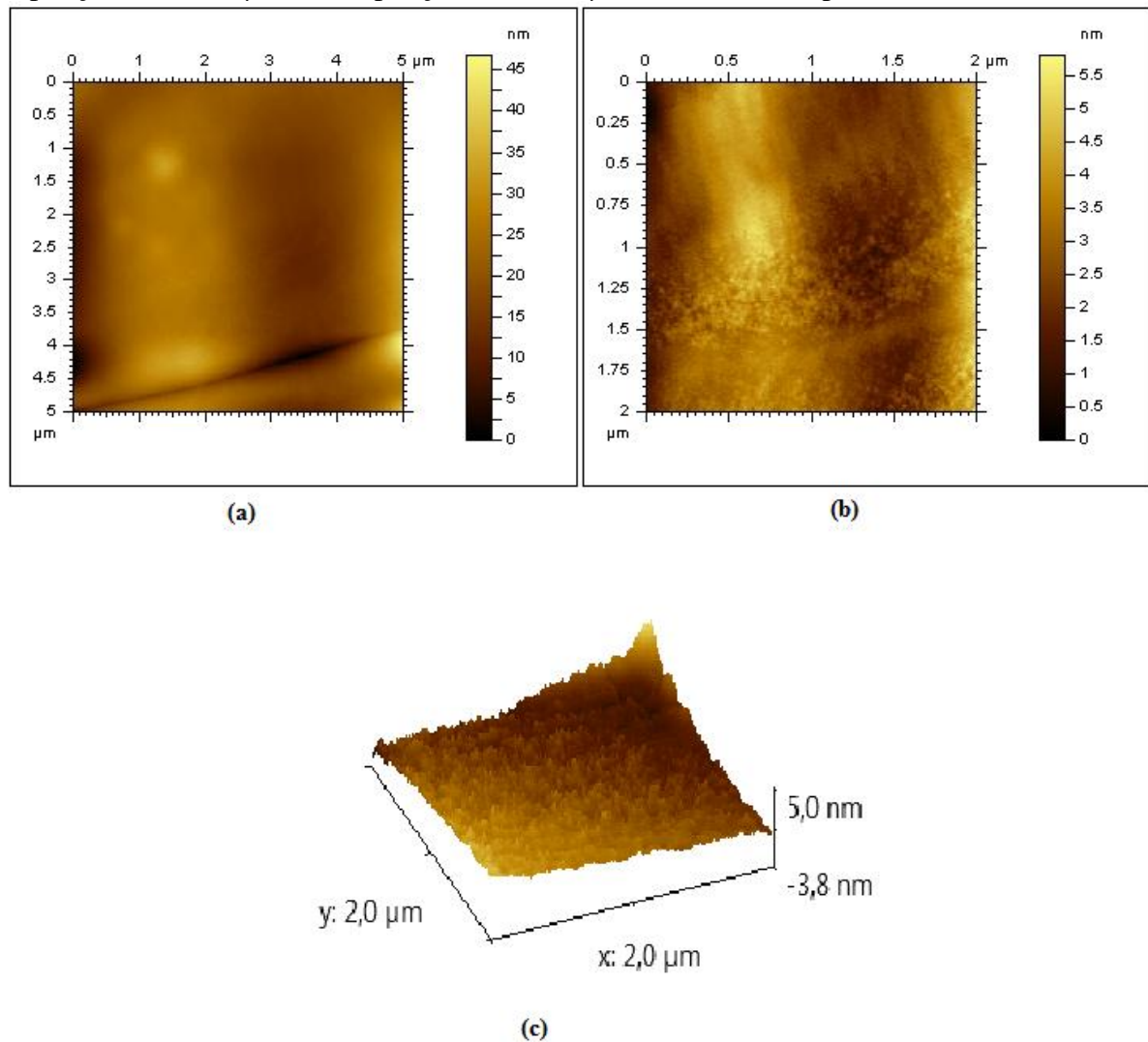


Fonte: O autor, 2015.

A parte (a) da Figura 4.30, mostra a imagem por MFA da amostra apenas recoberta o Sg9 com ampliação de $5,0 \times 5,0$ μm , na qual pode-se notar que o processo de secagem ocorreu, provavelmente, por etapas de evaporação, como indicado. O que também pode ser visto na parte (b) da Figura 4.30, onde se tem uma ampliação de $2,0 \times 2,0$ μm . Em relação à amostra branco houve uma diminuição de R_a , em que esta apresentou valor de $R_a = 82,1$ nm,

para ampliações de $5,0 \times 5,0 \mu\text{m}$. Observa-se que esta constatação também é indicada pela escala de cores em que a coloração mais clara representa a parte mais elevada da topografia da amostra, na Figura 4.28(a) que apresenta a amostra branco, o valor é de 550 nm enquanto que na Figura 4.30(a) o valor é de 180 nm .

Figura 4.31 – Imagens de topo da morfologia da amostra anodizada e recoberta com Sg9 (a) ampliação $5,0 \times 5,0 \mu\text{m}$ (b) ampliação $2,0 \times 2,0 \mu\text{m}$ (c) 3D obtidas por MFA.



Fonte: O autor, 2015.

Para a amostra anodizada e recoberta com Sg9, Figura 4.31, pode-se verificar que a amostra manteve-se com espessura similar, mais plana, indicando uma boa adesão do recobrimento, isto pode ser melhor observado quando comparamos esta imagem à 4.30(a). Em relação à imagem na Figura 4.29(a), em que tem-se a amostra anodizada, percebemos a diferença na morfologia de topo. A medida de R_a pelo software Gwyddion, apontou um valor

de 125,5 nm em ampliações de 5,0 x, 5,0 μm , quando compara-se este valor ao obtido para a amostra anodizada percebe-se um diminuição de 66,17 % na rugosidade.

5. CONCLUSÕES

O ensaio de PP apontou as amostras anodizadas por um período de 15 min como as que apresentaram as melhores condições de anodização, obtendo um E_{corr} mais elevado e uma i_o menor quando em relação aos outros períodos (20 e 30 min).

Os ensaios de EIE para as amostras branco e anodizadas por 15, 20 e 30 min, indicaram que a capacitância na superfície das amostras anodizadas foi estável, se mantendo a valores mais próximos no intervalo de 24-120h de imersão, embora os valores de capacitância das amostra branco fossem mais elevados estes possuíam grande variação ao longo do período de análise. Não houve variação significativa nos valores de capacitância para os três diferentes períodos de anodização.

A EIE para as oito diferentes composições de sol-gel indicou que o uso da anodização, em praticamente todas as composições auxiliou não só na aderência do recobrimento, mas também no aumento de capacitância e estabilidade da mesma. Notou-se que para todas as amostras recobertas houve um aumento do valor da capacitância significativo para as primeiras 24h de imersão, sendo este fator associado à saturação deste pelo eletrólito. Os valores mais elevados de capacitância foram apresentados pelas amostras anodizadas e recobertas com Sg4 e Sg8. Por ANOVA e teste T de Student, se determinou que o Sg8 apresentou a melhor composição para a adição de RuO_2 .

A avaliação do sol-gel contendo RuO_2 , não apresentou elevação da capacitância do recobrimento, entretanto as amostras em que o Sg9 é depositado as capacitâncias continuam a crescer por um maior período, até as primeiras 48 horas de imersão para a amostra anodizada e recoberta, e durante todo o período de análise para a amostra apenas recoberta.

No carregamento da superfície por Cronocoulometria as amostras branco e anodizada obtiveram um descarregamento mais rápido após a imposição do potencial contrario, o que não foi observado para as amostras contendo Sg9, o que indica que este agiu como um dielétrico.

A DRX mostrou a região amorfa referente ao recobrimento sol-gel (Sg9) e indicou a presença da pseudo-boemita, a qual é resultante do processo de anodização, mostrando que esta ocorreu de forma satisfatória.

As imagens de MFA mostram a cristalinidade e uma maior rugosidade das amostras anodizadas em relação às amostras branco, o que é atribuído à eficiência na aderência do recobrimento a superfície metálica. Já as amostras anodizadas e recobertas apresentaram uma

superfície bastante plana, enquanto as que não sofreram o processo de anodização obtiveram uma superfície mais irregular e uma secagem desigual do sol-gel ao longo da amostra.

6. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

- ✓ Avaliação das capacitâncias de dupla camada para todas as composições de sol-gel;
- ✓ Utilização do RuCl_3 , substituindo o uso de RuO_2 , já que é bem estabelecida a adição de cloretos em processos de sol-gel;
- ✓ Utilização de outros óxidos na composição do sol-gel além do RuO_2 ;
- ✓ Avaliação da composição de sol-gel com RuO_2 quanto à resistência, já que o uso comum deste é associado à elevação da resistência de materiais.
- ✓ Uso das composições de sol-gel como dielétrico na montagem de capacitores;
- ✓ Uso de diferentes substratos, como o alumínio puro usado em capacitores tradicionais.

REFERÊNCIAS

- ACKERMANS, H.; ADOLPHSON, D. R.; HAYNES, D. C. A.; AGARWALA, V. S.; ALKIRE, J. D. **ASM Metals Handbook Volume 13, Corrosion**. 9^a edição ed. ASM international, 1992.
- AGNARSSON, B.; MAGNUS, F.; TRYGGVASON, T. K.; et al. Rutile TiO₂ thin films grown by reactive high power impulse magnetron sputtering. **Thin Solid Films**, v. 545, p. 445–450, 2013. Elsevier B.V.
- AIROLDI, C.; FARIAS, R. F. DE. Alóxidos como precursores na síntese de novos materiais através do processo sol-gel. **Quim. Nova**, v. 27, n. 1, p. 84–88, 2004.
- AKSOY, S.; CAGLAR, Y. Structural transformations of TiO₂ films with deposition temperature and electrical properties of nanostructure n-TiO₂/p-Si heterojunction diode. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 613, p. 330–337, 2014. Elsevier B.V.
- ALI, M. M.; RAJ, V. Formation and Characterization of Ceramic Nanocomposite Crystalline Coatings on Aluminium by Anodization. **Journal of Materials Science & Technology**, v. 29, n. 7, p. 595–602, 2013. Elsevier Ltd.
- ALTIN, E.; KURT, F.; ALTIN, S.; YAKINCI, M. E.; YAKINCI, Z. D. MgB₂ thin film fabrication with excess Mg by sequential e-beam evaporation and transport properties under magnetic fields. **Current Applied Physics**, v. 14, n. 3, p. 245–250, 2014. Elsevier B.V.
- ALVES, A. K. **Aluminas sintetizadas por sol-gel obtenção e controle da morfologia de aluminas sintetizadas por sol-gel**. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais) - Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2005.
- ALVES, G. J. T. **Nanocoloração de ligas de alumínio**. Dissertação (Mestrado em Química) - Universidade Estadual de Ponta Grossa, Ponta Grossa, 2012.
- AOKI, K.; HOU, Y.; CHEN, J.; NISHIUMI, T. Resistance associated with measurements of capacitance in electric double layers. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 689, p. 124–129, 2013.
- APARECIDO, A.; FERREIRA, P.; YAMANAKA, H. Microscopia de força atômica aplicada a imunossensores. **Química Nova**, v. 29, n. 1, p. 137–142, 2006.
- BAGOTSKY, V. S. **Fundamentals of electrochemistry**. 2 ed ed. Pennington: Wiley, 2005.
- BARATI, N.; SANI, M. A. F.; GHASEMI, H.; SADEGHIAN, Z.; MIRHOSEINI, S. M. M. Applied Surface Science Preparation of uniform TiO₂ nanostructure film on 316L stainless steel by sol – gel dip coating. , v. 255, p. 8328–8333, 2009.
- BARD, A. J.; FAULKNER, L. R. **Electrochemical Methods Fundamentals and Applications**. 2 ed ed. New York: Willey, 2001.

BENVENUTTI, E. V.; MORO, C. C.; GALLAS, M. R. Materiais híbridos à base de sílica obtidos pelo método sol-gel. **Quim. Nova**, v. 32, n. 7, p. 1926–1933, 2009.

BONATTO, F. **Síntese e caracterização de nanoestruturas formadas pela anodização de titânio**. Dissertação (Mestrado em Ciência dos Materiais) - Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2009.

BRANDÃO, F. D. **Identificação, quantificação e controle de defeitos em monocristais de TiO₂**. Dissertação (Mestrado em Física) - Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, 2008.

BRAY, K. R.; WU, R. L. C.; FRIES-CARR, S.; WEIMER, J. Aluminum oxynitride dielectrics for multilayer capacitors with higher energy density and wide temperature properties. **Thin Solid Films**, v. 518, n. 1, p. 366–371, 2009. Elsevier B.V.

CALDERON-MORENO, J. M.; PREDÁ, S.; PREDÓANA, L.; et al. Effect of polyethylene glycol on porous transparent TiO₂ films prepared by sol-gel method. **Ceramics International**, v. 40, n. 1, p. 2209–2220, 2014. Elsevier.

CARVALHO, L. A. DE; BUENO, P. R.; QUÍMICA, I. DE; PAULISTA, U. E.; SP, A. Espectroscopia de impedância eletroquímica aplicada ao estudo das reações heterogêneas em ânodos dimensionalmente estáveis. **Química Nova**, v. 29, n. 4, p. 796–804, 2006.

CASTAGNO, K. R. L. **Eletropolimerização de polipirrol sobre a liga de alumínio 1100**. Tese (Doutorado em Ciência dos Materiais) - Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2007.

CASTELLAN, G. **Fundamentos de físico-química**. Rio de Janeiro: LTC, 2007.

CERNIAK, S. N. **Estudo e desenvolvimento de um capacitor eletrolítico de nióbio**. Dissertação (Mestrado em Ciência e Engenharia de Materiais) - Universidade do Rio Grande do Norte, Natal, 2011.

CHEN, W.-C.; HU, C.-C.; WANG, C.-C.; MIN, C.-K. Electrochemical characterization of activated carbon-ruthenium oxide nanoparticles composites for supercapacitors. **Journal of Power Sources**, v. 125, n. 2, p. 292–298, 2004.

CHON, C.; YANG, C.; LIN, C. Improved pseudo-capacitive performance of manganese oxide films synthesized by the facile sol-gel method with iron acetate addition. **Ceramics International**, v. 39, n. 7, p. 7831–7838, 2013. Elsevier.

CUNHA, J. C. ALMEIDA. **Espectroscopia de impedância aplicada a surfactantes**, 2010. Dissertação (Mestrado em Física) - Universidade Federal do Piauí, Terezina.

DAMOS, F. S.; KELLY, R.; TATSUO, L. Aplicações de QCM, EIS e SPR na investigação de superfícies e interfaces para o desenvolvimento de (bio)sensores. **Quim. Nova**, v. 27, n. 6, p. 970–979, 2004.

DARIVA, C. G. **Análise de recobrimento sol-gel, contendo hidroxiapatita(HA) para aplicação biomédica**. Dissertação (Mestrado em Engenharia) Universidade Federal do Pampa, Bagé 2014.

DONATO, R. K. **Líquidos Iônicos como Compatibilizantes para a Preparação de Nanocompósitos Poliméricos de Poliolefinas Apolares e Sílicas**. Dissertação (Mestrado em Química) - Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2008.

DU, X.; XU, Y. Formation of Al₂O₃ – BaTiO₃ composite thin film to increase the specific capacitance of aluminum electrolytic capacitor. , v. 516, p. 8436–8440, 2008.

EGASHIRA, M.; MATSUNO, Y.; YOSHIMOTO, N.; MORITA, M. Pseudo-capacitance of composite electrode of ruthenium oxide with porous carbon in non-aqueous electrolyte containing imidazolium salt. **Journal of Power Sources**, v. 195, n. 9, p. 3036–3040, 2010.

EWING, GALEN W. **Métodos instrumentais de análise química**. volume 1 ed. Sao Paulo: Edgard Blucher, 2009.

FILHO, R. B.; ASSIS, O. B. G.; PESSOA, J. D. C. Relação entre parâmetros de rugosidade por microscopia de força atômica e por microscopia eletroônica de varredura. **Revista Brasileira de aplicações de vácuo**, v. 17, n. 2, p. 3–7, 1996.

FILHO, R. B.; MATTOSO, L. H. C. Comunicado Técnico: Estudo de Polímeros por Microscopia de Força Atômica. ,2003. São Carlos: Embrapa.

GALIO, A. F.; LAMAKA, S. V.; ZHELUDKEVICH, M. L.; et al. Inhibitor-doped sol–gel coatings for corrosion protection of magnesium alloy AZ31. **Surface and Coatings Technology**, v. 204, n. 9-10, p. 1479–1486, 2010. Elsevier B.V.

GAMRY INSTRUMENTS INC. Gamry Echem Analyst - Help. ,2012.

GAMRY INSTRUMENTS INC. Application notes, basics of electrochemical corrosion measurements. Disponível em: <<<http://www.gamry.com/application-notes/basics-of-electrochemical-corrosion-measurements/>>>. Acesso em: 10/4/2014a.

GAMRY INSTRUMENTS INC. Application notes, basics of electrochemical impedance spectroscopy. Disponível em: <<http://www.gamry.com/application-notes/basics-of-electrochemical-impedance-spectroscopy/>>. Acesso em: 10/4/2014b.

GEICULESCU, A. C.; STEVENS, J. L.; STRANGE, T. F.; et al. Nano-Composite Barrier Anodic Aluminum Oxide for ICD Capacitors. , v. 3, p. 3–6, 2006.

GENTIL, V. **Corrosão**. 4^a ed. LTC, 2003.

GONÇALVES, R. V. **Síntese e aplicação de nanotubos de óxido de tântalo fabricados por anodização: um promissor fotocatalisador para fotogeração de hidrogênio**. Tese (Doutorado em Física) - Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2012.

GOUVEIA, W. J. S. **Estudo de revestimentos híbridos de sol-gel na proteção de ligas de alumínio para a construção civil**. Dissertação (Mestrado em Química Tecnológica) - Universidade de Lisboa, 2013.

HALLIDAY, D.; RESNICK, R.; WALKER, J. **Fundamentos de Física**. 8^a ed. Rio de Janeiro: LTC, 2011.

HIRSCHORN, B.; ORAZEM, M. E.; TRIBOLLET, B.; et al. Determination of effective capacitance and film thickness from constant-phase-element parameters. **Electrochimica Acta**, v. 55, n. 21, p. 6218–6227, 2010.

HOLLER, J.; SKOOG, D. A.; STANLEY R. CROUCH. **Princípios de análise instrumental**. 6^a ed. Porto Alegre: Bookman, 2009.

HOLZLE, L. R. B. **Comportamento eletroquímico do alumínio em misturas etilenoglicol-água. Efeito da adição de agentes quelantes**. Tese (Doutorado em Química) - Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2005.

HU, C.-C.; WANG, C.-C.; CHANG, K.-H. A comparison study of the capacitive behavior for sol-gel-derived and co-annealed ruthenium-tin oxide composites. **Electrochimica Acta**, v. 52, n. 7, p. 2691–2700, 2007.

HU, Z.; MA, B.; LIU, S.; NARAYANAN, M. Ceramic dielectric film capacitors fabricated on aluminum foils by chemical solution deposition. **Materials Research Bulletin**, v. 52, p. 189–193, 2014. Elsevier Ltd.

JOSÉ, N. M. Materiais híbridos orgânico-inorgânicos: preparação e algumas aplicações. **Quim. Nova**, v. 28, n. 2, p. 281–288, 2005.

JOVIC, V. D. Determination of the correct value of C dl from the impedance results fitted by the commercially available software. **Center for Multidisciplinary Studies, University of Belgrade, 11030 Belgrade, P.O.Box 33, Serbia and Montenegro Distributed Courtesy of Gamry Instruments, Inc.**, , n. 5, p. 9–11, 2003.

JÚNIOR, J. F. T. **Anodização para obtenção de membranas cerâmicas**, 2007. Dissertação (Mestrado em Engenharia Mecânica) - Universidade Federal do Rio Grande no Norte, Natal, 2007.

KARTOPU, G.; BARRIOZ, V.; IRVINE, S. J. C.; et al. Inline atmospheric pressure metal-organic chemical vapour deposition for thin film CdTe solar cells. **Thin Solid Films**, v. 558, p. 374–377, 2014. Elsevier B.V.

KIM, J.-Y.; KIM, K.-H.; PARK, S.-H.; KIM, K.-B. Microwave-polyol synthesis of nanocrystalline ruthenium oxide nanoparticles on carbon nanotubes for electrochemical capacitors. **Electrochimica Acta**, v. 55, n. 27, p. 8056–8061, 2010.

KONG, L.; LU, C.; LIU, M.; et al. Electrochimica Acta The specific capacitance of sol – gel synthesised spinel MnCo₂O₄ in an alkaline electrolyte. **Electrochimica Acta**, v. 115, p. 22–27, 2014. Elsevier Ltd.

KUMAR, M.; KUMAR, M.; KUMAR, D. The deposition of nanocrystalline TiO₂ thin film on silicon using Sol–Gel technique and its characterization. **Microelectronic Engineering**, v. 87, n. 3, p. 447–450, 2010. Elsevier B.V.

LASIA, A. *Electrochemical Impedance Spectroscopy and its Applications*. .

LAVALL, R. L. **Estrutura e Propriedades de Materiais Eletrólitos e Compósitos Poliméricos e sua Aplicação em Capacitores Eletroquímicos de Dupla Camada**. Tese (Doutorado em Química) - Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, 2008.

LEONARD, K. C.; SUYAMA, W. E.; ANDERSON, M. A. Electrochimica Acta Improvement of electrochemical capacitor electrodes using SiO₂ nanoparticles. **Electrochimica Acta**, v. 56, n. 27, p. 10137–10144, 2011. Elsevier Ltd.

LEVINE, I. N. **Físico-Química**. volume 1 ed. Rio de Janeiro: LTC, 2012.

LIU, J.; GUO, Q.; YU, M.; LI, S. Effect of TiO₂ nanostructures on specific capacitance of Al₂O₃ – TiO₂ composite film on etched aluminum foil formed by the sol – gel and anodizing. , v. 40, p. 3687–3692, 2014.

LU, X.; SHEN, J.; MA, H.; et al. A cost-effective way to maintain metal-doped carbon xerogels and their applications on electric double-layer capacitors. **Journal of Power Sources**, v. 201, p. 340–346, 2012. Elsevier B.V.

LUCE, F. P. **Nucleação e crescimento de grãos em filmes de al nanoestruturados**. Dissertação (Mestrado em Física) - Universidade do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2008.

MACDONALD, J. R.; JOHNSON, W. B.; RAISTRICK, I. D.; et al. **Impedance Spectroscopy Theory, Experiment, and Applications**. 2^a ed. New Jersey: John Wiley & Sons, 2005.

MACHADO, G. B. **TESE DE DOUTORADO Geraldo Beyer Machado**. Tese (Doutorado em Química) - Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre.

MANNHEIMER, W. A. **Microscopia dos Materiais**. Rio de Janeiro: e-papers, 2002.

MECHIAKH, R.; SEDRINE, N. BEN; NACEUR, J. BEN; CHTOUROU, R. Elaboration and characterization of nanocrystalline TiO₂ thin films prepared by sol–gel dip-coating. **Surface and Coatings Technology**, v. 206, n. 2-3, p. 243–249, 2011.

MELO, L. DEOLIVEIRA. **Preparação e caracterização de filmes finos sol-gel de Nb₂O₅ dopados com Li+ visando possível aplicação em arquitetura**. Dissertação (Mestrado em Ciência e Engenharia de Materiais) - Universidade de São Paulo, São Carlos, 2001.

MERRITT, A. R.; RAJAGOPALAN, R.; CARTER, J. D. Synthesis of electro-active manganese oxide thin films by plasma enhanced chemical vapor deposition. **Thin Solid Films**, v. 556, p. 28–34, 2014. Elsevier B.V.

MICELE, T. DE M. **Avaliação do comportamento de um filme híbrido à base de enr/gptms como revestimento metálico.** Trabalho de conclusão - Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2013.

MOHANTY, P.; KABIRAJ, D.; MANDAL, R. K.; et al. Evidence of room temperature ferromagnetism in argon / oxygen annealed TiO₂ thin films deposited by electron beam evaporation technique. **Journal of Magnetism and Magnetic Materials**, v. 355, p. 240–245, 2014. Elsevier.

MOORE, W. J. **Físico-Química.** 4 ed ed. Sao Paulo: Edgard Blucher, 1976.

MOREIRA, E. F. **Influência do pré-tratamento na ação anticorrosiva de revestimentos híbridos de sol-gel aplicados na liga EN AW-6063.** Dissertação (Mestrado em Química Tecnológica) - Universidade de Lisboa, Lisboa, 2012.

MORONA, M. T. **Ensaio eletroquímico e influência da nitreção à plasma na resistência à corrosão do aço inoxidável iso 5832-1.** Dissertação (Mestrado em Engenharia Engenharia) - Universidade Tecnológica federal do Paraná, Curitiba, 2007.

MUSSOI, F. L. R.; VILLAÇA, M. V. M. **Capacitores.** Florianópolis: CEFET/SC, 2000.

NASSAR, E. J.; GONÇALVES, R. R.; MESSADDEQ, Y.; et al. Filmes de titânio-silício preparados por “spin” e “dip-coating.” **Quim. Nova**, v. 26, n. 5, p. 674–677, 2003.

NUNES, S. C. C. **Síntese e caracterização de materiais nanohíbridos orgânicos/inorgânicos multifuncionais obtidos pelo processo de sol-gel.** Tese (Doutorado em Ciências e Engenharia de Materiais) - Universidade de Trás-os-Montes e Alto Douro, 2008.

NUSSENZVEIG, H. M. **Curso de Física Básica.** 1^a ed. São Paulo: Edgard Blücher, 1997.

OH, J.; THOMPSON, C. V. Electrochimica Acta The role of electric field in pore formation during aluminum anodization. **Electrochimica Acta**, v. 56, n. 11, p. 4044–4051, 2011. Elsevier Ltd.

OLIVEIRA, C. P. DE. **Eletrodeposição de Nanoestruturas de Cobalto em Alumina Anódica Porosa e sua Caracterização Magnética.** Tese (Doutorado em Ciências) - Universidade Federal da São Carlos, São Carlos, 2009.

OLIVEIRA, J. **Evolução da microestrutura e da textura durante a laminação a frio e recristalização de alumínio com diferentes níveis de pureza.** Tese (Doutorado em engenharia) - Universidade de São Paulo, São Paulo, 2004.

PAN, S.; ZHANG, Z.; WENG, W.; et al. Miniature wire-shaped solar cells , electrochemical capacitors and lithium-ion batteries. **Biochemical Pharmacology**, v. 17, n. 6, p. 276–284, 2014. Elsevier Ltd.

PANIĆ, V. V.; DEKANSKI, A. B.; STEVANOVIĆ, R. M. Sol-gel processed thin-layer ruthenium oxide/carbon black supercapacitors: A revelation of the energy storage issues. **Journal of Power Sources**, v. 195, n. 13, p. 3969–3976, 2010.

PANNO, N. F. **Eletrólitos à base de líquido iônico BMI.BF4 para aplicação em capacitores eletroquímicos de níquel** Trabalho de conclusão - Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2010.

PARK, B.-O.; LOKHANDE, C. .; PARK, H.-S.; JUNG, K.-D.; JOO, O.-S. Preparation of lead ruthenium oxide and its use in electrochemical capacitor. **Materials Chemistry and Physics**, v. 86, n. 2-3, p. 239–242, 2004.

PAVAN, F. A. **Híbridos à base de anilina/sílica obtidos através do processo sol-gel: síntese, caracterização e propriedades.** Tese (Doutorado em Química) - Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2003.

PUJADÓ, M. P. **Carbon nanotubes as platforms for biosensors with electrochemical and electronic transduction.** Tese (Doutorado em química) - Universidade Autònoma de Barcelona, Barcelona, 2011.

RAMOS, J. T. **Obtenção e caracterização de revestimentos protetores a base de silanos e sua ação combinada com tintas na proteção ao aço-carbono.** Dissertação (Mestrado em Engenharia) - Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2009.

RESOURCES, E. The constant phase element (CPE). Disponível em: <<http://electrochemistryresources.com/the-constant-phase-element-cpe/#more-387%3E>>. Acesso em: 20/7/2014.

ROQUETE, A. P. J.; ROQUE, V. R.; FONSECA, L. M.; et al. **Desenvolvimento de recobrimentos para superfícies metálicas com capacidade capacitivas para aplicações em eletrônica**, 2014. Trabalho apresentando no 21º Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência de Materiais - CBECIMat , Cuiabá, 2014.

RUSLING, J.; KUMOSINSKI, T. Chronocoulometry - Chapter 12. **Nonlinear Computer Modeling of Chemical and Biochemical Data.** p.207–226, 1996.

SANTOS, W. I. A. **Caracterização da , resistência à corrosão de ligas de alumínio após tratamentos alternativos à cromatização, com e sem restimento orgânico.** Dissertação (Mestrado em Ciências) - Universidade de São Paulo, São Paulo, 2011.

SERWAY, R. A.; JR., J. W. J. **Princípios de Física.** 3ª ed. São Paulo: Cengage Learning, 2011.

SHIMAMOTO, K.; TADANAGA, K.; TATSUMISAGO, M. All-solid-state electrochemical capacitors using MnO₂/carbon nanotube composite electrode. **Electrochimica Acta**, v. 109, p. 651–655, 2013. Elsevier Ltd.

SHREIR, L. L.; JARMAN, R. A.; BURSTEIN, G. T. **Corrosion : Metal/ Environment Reactions.** 3 ed. ed. Oxford: Butterworth-Heinemann, 1993a.

SHREIR, L. L.; JARMAN, R. A.; BURSTEIN, G. T. **Corrosion : Corrosion control.** Oxford: Butterworth-Heinemann, 1993b.

SILVA, M. C. S. **Correlação entre impedância eletroquímica e propriedades de revestimentos orgânicos**. Dissertação (Mestrado em Engenharia Metalúrgica) - Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2006.

SILVA, R.; CALIMAN, V.; SILVA, G. G. Polímeros com Condutividade Iônica : Desafios Fundamentais e Potencial Tecnológico. ,2005.

STEPNIEWSKI, W. J.; FLORKIEWICZ, W.; MICHALSKA-DOMAŃSKA, M.; NOREK, M.; CZUJKO, T. A comparative study of electrochemical barrier layer thinning for anodic aluminum oxide grown on technical purity aluminum. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 741, p. 80–86, 2015.

STROPPA, D. G.; REGINA, T.; ROBERTO, E.; et al. Obtenção de filmes finos de TiO₂ nanoestruturado pelo método dos precursores poliméricos. **Quim. Nova**, v. 31, n. 7, p. 1706–1709, 2008.

SUROVIEC, A. H. Introduction to Electrochemistry. **Journal of Laboratory Chemical Education**, v. 1, n. 3, p. 45–48, 2013.

TARÔCO, H. A.; ANDRADE, S. T. DE P.; BRANT, M. C.; DOMINGUES, R. Z.; MATENCIO, T. Montagem e caracterização elétrica de pilhas a combustível de óxido sólido (PaCOS). **Quim. Nova**, v. 32, n. 5, p. 1297–1305, 2009.

TIAN LIAN-PENG; XU-HUI, Z.; JING-MAO, Z.; XIAO-FENG, Z.; YUU, Z. Electrochemical behaviors of anodic alumina sealed by Ce-Mo i n NaCl solutions. **Transactions of Nonferrous Metals Society of China**, , n. 50571006, p. 1178– 1181, 2006.

TICIANELLI, E. A.; GONZALES, E. R. **Eletroquímica**. 2^a ed. ed. esusp, 2005.

TORTELLO, M.; SOLA, A.; SHARDA, K.; et al. Huge field-effect surface charge injection and conductance modulation in metallic thin films by electrochemical gating. **Applied Surface Science**, v. 269, p. 17–22, 2013.

TROMBETTA, F. **Elérolitos à base de líquido iônico tetrafluoroborato de 1-butil-3-metilimidazólio para a aplicação em acapacitores eletrolíticos de alumínio**. Dissertação (Mestrado em Ciência dos Materiais) - Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2010.

VAITSMAN, FREDDY CIENFUEGOS, D. **Análise Instrumental**. Rio de Janeiro: Interciência, 2000.

VARGEL, C. **Corrosion of Aluminium**. Oxford: Elsevier, 2004.

VAZ, G. L. **Eletrodeposição , Caracterização e Estudos de Corrosão de Revestimentos de Ni-Mo e Ni-W**. Dissertação (Mestrado em Química Inorgânica) - Universidade federal do Ceará, Fortaleza, 2007.

WANG, D.; BIERWAGEN, G. P. Sol–gel coatings on metals for corrosion protection. **Progress in Organic Coatings**, v. 64, n. 4, p. 327–338, 2009.

WANG, H.; PILON, L. Mesoscale modeling of electric double layer capacitors with three-dimensional ordered structures. **Journal of Power Sources**, v. 221, p. 252–260, 2013. Elsevier B.V.

WANG, X.; SHI, F.; GAO, X.; et al. A sol – gel dip / spin coating method to prepare titanium oxide films. **Thin Solid Films**, v. 548, p. 34–39, 2013. Elsevier B.V.

WOLYNEC, S. **Técnicas Eletroquímicas em Corrosão**. 2002.

WU, X.; WANG, Y.; ZENG, Q. Reliability of High Energy Density Ceramic Capacitors. **Procedia Engineering**, v. 45, p. 998–1003, 2012.

XU, Y. Al₂O₃–(Ba_{0.5}Sr_{0.5})TiO₃ composite oxide films on etched aluminum foil by sol–gel coating and anodizing. **Ceramics International**, v. 30, n. 7, p. 1741–1743, 2004. Disponível em: <<http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0272884204002172>>. Acesso em: 26/6/2014.

YAO, L.; LIU, J.; YU, M.; LI, S.; WU, H. Formation and capacitance properties of Ti-Al composite oxide film on aluminum. **Transactions of Nonferrous Metals Society of China**, v. 20, n. 5, p. 825–830, 2010. The Nonferrous Metals Society of China. Disponível em: <<http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S1003632609602211>>. Acesso em: 23/10/2014.

YOUNG, H. D.; FREEDMAN, R. A. **Física III Eletromagnetismo**. 12^a ed. São Paulo: Pearson, 2009.

APÊNDICE A

Os Valores das capacitâncias referentes às amostras apenas anodizadas com média, desvio padrão e erro para análise de EIE, realizada em triplicata, são mostrados nas tabelas abaixo.

Amostras de alumínio (Branco)

Tempo	Branco A	Branco B	Branco C	Média	Desvio	Erro
0,5	5,81E-06	6,36E-06	7,48E-06	6,55E-06	8,51E-07	4,91E-07
24	1,85E-05	1,98E-05	2,63E-05	2,15E-05	4,18E-06	2,41E-06
48	2,49E-05	2,02E-05	2,49E-05	2,33E-05	2,71E-06	1,57E-06
72	1,85E-05	1,38E-05	2,67E-05	1,97E-05	6,53E-06	3,77E-06
98	2,02E-05	1,75E-05	2,25E-05	2,01E-05	2,50E-06	1,44E-06
120	2,12E-05	1,60E-05	2,45E-05	2,06E-05	4,29E-06	2,47E-06

Fonte: O autor, 2014.

Amostras de alumínio anodizadas por 15 min

Tempo	15 A	15 B	15 C	Média	Desvio	Erro
0,5	4,08E-06	3,49E-06	4,48E-06	4,02E-06	4,98E-07	2,88E-07
24	1,21E-05	1,08E-05	1,48E-05	1,26E-05	2,04E-06	1,18E-06
48	1,18E-05	1,02E-05	1,44E-05	1,21E-05	2,12E-06	1,22E-06
72	1,16E-05	1,09E-05	1,15E-05	1,13E-05	3,79E-07	2,19E-07
98	1,21E-05	8,94E-06	1,25E-05	1,12E-05	1,95E-06	1,13E-06
120	1,40E-05	1,18E-05	9,77E-06	1,19E-05	2,12E-06	1,22E-06

Fonte: O autor, 2015.

Amostras de alumínio anodizadas por 20 min.

Tempo	20 A	20 B	20 C	Média	Desvio	Erro
0,5	3,48E-06	4,19E-06	4,31E-06	3,99E-06	4,49E-07	2,59E-07
24	7,85E-06	7,90E-06	8,49E-06	8,08E-06	3,56E-07	2,06E-07
48	9,51E-06	8,36E-06	9,19E-06	9,02E-06	5,94E-07	3,43E-07
72	9,07E-06	8,43E-06	9,03E-06	8,84E-06	3,59E-07	2,07E-07
98	7,74E-06	7,29E-06	8,89E-06	7,97E-06	8,25E-07	4,76E-07
120	9,71E-06	1,02E-05	1,11E-05	1,03E-05	7,05E-07	4,07E-07

Fonte: O autor, 2015.

Amostras de alumínio anodizadas por 30 min.

Tempo	30 A	30 B	30 C	Média	Desvio	Erro
0,5	5,66E-06	5,01E-06	5,57E-06	5,41E-06	3,52E-07	2,03E-07
24	1,03E-05	6,30E-06	7,24E-06	7,95E-06	2,09E-06	1,21E-06
48	1,13E-05	7,23E-06	8,93E-06	9,15E-06	2,04E-06	1,18E-06
72	1,13E-05	7,68E-06	8,62E-06	9,20E-06	1,88E-06	1,08E-06
98	1,13E-05	7,68E-06	8,63E-06	9,20E-06	1,88E-06	1,08E-06
120	1,25E-05	6,96E-06	1,04E-06	6,83E-06	5,73E-06	3,31E-06

Fonte: O autor, 2015.

APÊNDICE B

Os Valores das capacitâncias referentes às amostras das oito composições sol-gel, com média, desvio padrão e erro para análise de EIE, realizada em triplicata são mostrados nas tabelas a seguir.

Amostras de alumínio recobertas com Sg1.

Tempo	Sg1 A	Sg1 B	Sg1 C	Média	Desvio	Erro
0,5	2,26E-07	7,07E-08	1,39E-07	1,45E-07	7,80E-08	4,50E-08
24	1,14E-05	3,25E-06	6,66E-06	7,09E-06	4,08E-06	2,35E-06
48	1,35E-05	4,72E-06	9,16E-06	9,14E-06	4,41E-06	2,55E-06
72	1,05E-05	1,11E-06	1,13E-05	7,67E-06	5,69E-06	3,29E-06
98	8,25E-06	6,28E-06	1,19E-05	8,82E-06	2,87E-06	1,66E-06
120	4,41E-08	1,65E-07	2,09E-05	7,05E-06	1,20E-05	6,95E-06

Fonte: O autor, 2015.

Amostras de alumínio anodizadas e recobertas com Sg1.

Tempo	SgQ1 A	SgQ1 B	SgQ1 C	Média	Desvio	Erro
0,5	3,78E-06	3,57E-06	1,85E-06	3,07E-06	1,06E-06	6,10E-07
24	2,91E-08	1,71E-05	6,34E-06	7,83E-06	8,64E-06	4,99E-06
48	9,42E-06	2,27E-07	1,03E-07	3,25E-06	5,35E-06	3,09E-06
72	1,31E-05	5,07E-06	9,70E-08	6,09E-06	6,57E-06	3,79E-06
98	1,06E-05	1,91E-05	1,71E-05	1,56E-05	4,47E-06	2,58E-06
120	1,87E-05	2,10E-05	1,86E-05	1,94E-05	1,33E-06	7,66E-07

Fonte: O autor, 2015.

Amostras de alumínio recobertas com Sg2.

Tempo	Sg2 A	Sg2 B	Sg2 C	Média	Desvio	Erro
0,5	6,32E-07	5,70E-07	5,80E-07	5,94E-07	3,32E-08	1,92E-08
24	1,71E-05	2,63E-05	2,99E-05	2,44E-05	6,56E-06	3,79E-06
48	1,38E-05	2,23E-05	2,92E-05	2,18E-05	7,71E-06	4,45E-06
72	1,24E-05	3,31E-05	1,36E-05	1,97E-05	1,16E-05	6,70E-06
98	3,19E-05	3,26E-05	1,71E-05	2,72E-05	8,72E-06	5,03E-06
120	1,58E-05	2,92E-05	3,60E-05	2,70E-05	1,02E-05	5,91E-06

Fonte: O autor, 2015.

Amostras de alumínio anodizadas e recobertas com Sg2.

Tempo	SgQ2 A	SgQ2 B	SgQ2 C	Média	Desvio	Erro
0,5	7,77E-08	7,59E-08	3,24E-06	1,13E-06	1,83E-06	1,06E-06
24	1,86E-05	1,35E-05	3,00E-05	2,07E-05	8,44E-06	4,87E-06
48	1,37E-06	1,86E-05	2,10E-05	1,37E-05	1,07E-05	6,18E-06
72	1,93E-05	1,87E-05	2,18E-05	1,99E-05	1,68E-06	9,68E-07
98	2,53E-05	2,37E-05	2,40E-05	2,43E-05	8,69E-07	5,02E-07
120	2,15E-05	2,11E-05	2,19E-05	2,15E-05	3,82E-07	2,21E-07

Fonte: O autor, 2015.

Amostras de alumínio recobertas com Sg3.

Tempo	Sg3 A	Sg3 B	Sg3 C	Média	Desvio	Erro
0,5	1,82E-07	2,71E-07	2,70E-07	2,41E-07	5,12E-08	2,96E-08
24	1,68E-05	1,36E-05	4,10E-07	1,03E-05	8,68E-06	5,01E-06
48	1,11E-05	1,39E-05	2,12E-05	1,54E-05	5,25E-06	3,03E-06
72	3,25E-05	3,37E-05	2,20E-05	2,94E-05	6,46E-06	3,73E-06
98	1,25E-05	2,23E-05	2,20E-05	1,89E-05	5,57E-06	3,21E-06
120	1,11E-05	1,23E-05	1,72E-05	1,35E-05	3,25E-06	1,88E-06

Fonte: O autor, 2015.

Amostras de alumínio anodizadas e recobertas com Sg3.

Tempo	SgQ3 A	SgQ3 B	SgQ3 C	Média	Desvio	Erro
0,5	3,31E-06	2,27E-06	2,69E-06	2,76E-06	5,26E-07	3,04E-07
24	7,23E-08	2,61E-05	9,36E-08	8,76E-06	1,50E-05	8,68E-06
48	2,12E-05	1,95E-05	1,99E-05	2,02E-05	8,76E-07	5,06E-07
72	2,25E-05	1,96E-05	2,00E-05	2,07E-05	1,58E-06	9,14E-07
98	2,26E-05	2,11E-05	1,94E-05	2,10E-05	1,62E-06	9,34E-07
120	2,63E-05	1,99E-05	2,07E-05	2,23E-05	3,49E-06	2,02E-06

Fonte: O autor, 2015.

Amostras de alumínio recobertas com Sg4.

Tempo	Sg4 A	Sg4 B	Sg4 C	Média	Desvio	Erro
0,5	1,03E-04	1,43E-07	2,21E-07	3,43E-05	5,91E-05	3,41E-05
24	1,71E-06	1,98E-06	9,39E-07	1,54E-06	5,41E-07	3,12E-07
48	1,17E-06	1,40E-06	1,31E-06	1,29E-06	1,18E-07	6,83E-08
72	2,72E-06	2,33E-06	1,57E-06	2,21E-06	5,82E-07	3,36E-07
98	2,63E-06	2,55E-06	1,36E-06	2,18E-06	7,15E-07	4,13E-07
120	1,15E-06	5,12E-06	3,31E-06	3,19E-06	1,99E-06	1,15E-06

Fonte: O autor, 2015.

Amostras de alumínio anodizadas e recobertas com Sg4.

Tempo	SgQ4 A	SgQ4 B	SgQ4 C	Média	Desvio	Erro
0,5	1,46E-06	4,01E-06	6,26E-06	3,91E-06	2,40E-06	1,39E-06
24	1,48E-06	3,81E-07	1,15E-05	4,44E-06	6,11E-06	3,53E-06
48	8,57E-06	1,40E-05	1,24E-05	1,16E-05	2,78E-06	1,61E-06
72	5,04E-06	1,15E-05	1,18E-05	9,43E-06	3,81E-06	2,20E-06
98	9,77E-06	1,49E-05	1,68E-05	1,38E-05	3,64E-06	2,10E-06
120	9,30E-06	1,59E-05	1,78E-05	1,43E-05	4,46E-06	2,57E-06

Fonte: O autor, 2015.

Amostras de alumínio recobertas com Sg5.

Tempo	Sg5 A	Sg5 B	Sg5 C	Média	Desvio	Erro
0,5	2,72E-08	2,25E-08	2,99E-08	2,66E-08	3,73E-09	2,15E-09
24	1,42E-06	1,53E-06	1,45E-06	1,47E-06	5,91E-08	3,41E-08
48	1,45E-06	1,91E-06	1,40E-06	1,59E-06	2,81E-07	1,62E-07
72	5,91E-06	2,92E-06	3,01E-06	3,95E-06	1,70E-06	9,82E-07
98	3,24E-06	2,12E-06	2,95E-06	2,77E-06	5,85E-07	3,37E-07
120	2,15E-06	3,44E-06	1,29E-06	2,29E-06	1,09E-06	6,27E-07

Fonte: O autor, 2015.

Amostras de alumínio anodizadas e recobertas com Sg5.

Tempo	SgQ5 A	SgQ5 B	SgQ5 C	Média	Desvio	Erro
0,5	6,67E-07	4,29E-07	7,89E-08	3,92E-07	2,96E-07	1,71E-07
24	1,97E-06	2,67E-06	2,90E-07	1,64E-06	1,22E-06	7,05E-07
48	9,03E-07	3,50E-06	4,21E-07	1,61E-06	1,65E-06	9,55E-07
72	6,80E-07	3,32E-06	4,68E-07	1,49E-06	1,59E-06	9,17E-07
98	1,31E-06	2,50E-06	7,15E-07	1,51E-06	9,10E-07	5,26E-07
120	2,42E-07	3,10E-07	5,09E-06	1,88E-06	2,78E-06	1,60E-06

Fonte: O autor, 2015.

Amostras de alumínio recobertas com Sg6.

Tempo	Sg6 A	Sg6 B	Sg6 C	Média	Desvio	Erro
0,5	2,71E-07	3,07E-07	2,81E-07	2,86E-07	1,88E-08	1,08E-08
24	3,06E-05	2,16E-05	2,60E-05	2,61E-05	4,51E-06	2,60E-06
48	1,78E-05	1,90E-05	1,59E-05	1,76E-05	1,56E-06	9,01E-07
72	1,44E-05	1,59E-05	1,41E-05	1,48E-05	9,79E-07	5,65E-07
98	1,91E-05	1,94E-05	1,54E-05	1,80E-05	2,24E-06	1,29E-06
120	4,62E-08	2,90E-07	3,37E-07	2,24E-07	1,56E-07	9,02E-08

Fonte: O autor, 2015.

Amostras de alumínio anodizadas e recobertas com Sg6.

Tempo	SgQ6 A	SgQ6 B	SgQ6 C	Média	Desvio	Erro
0,5	2,71E-07	3,07E-07	2,81E-07	2,86E-07	1,88E-08	1,08E-08
24	3,06E-05	2,16E-05	2,60E-05	2,61E-05	4,51E-06	2,60E-06
48	1,78E-05	1,90E-05	1,59E-05	1,76E-05	1,56E-06	9,01E-07
72	1,44E-05	1,59E-05	1,41E-05	1,48E-05	9,79E-07	5,65E-07
98	1,91E-05	1,94E-05	1,54E-05	1,80E-05	2,24E-06	1,29E-06
120	4,62E-08	2,90E-07	3,37E-07	2,24E-07	1,56E-07	9,02E-08

Fonte: O autor, 2015.

Amostras de alumínio recobertas com Sg7.

Tempo	Sg7 A	Sg7 B	Sg7 C	Média	Desvio	Erro
0,5	2,48E-08	5,52E-08	2,75E-07	1,18E-07	1,36E-07	7,88E-08
24	5,79E-08	7,86E-06	4,36E-06	4,09E-06	3,91E-06	2,26E-06
48	1,24E-07	3,46E-06	1,83E-06	1,80E-06	1,67E-06	9,62E-07
72	2,03E-07	1,68E-06	1,88E-06	1,26E-06	9,18E-07	5,30E-07
98	4,47E-08	4,17E-06	2,62E-06	2,28E-06	2,08E-06	1,20E-06
120	3,19E-07	5,90E-06	2,01E-06	2,74E-06	2,86E-06	1,65E-06

Fonte: O autor, 2015.

Amostras de alumínio anodizadas e recobertas com Sg7.

Tempo	SgQ7 A	SgQ7 B	SgQ7 C	Média	Desvio	Erro
0,5	4,09E-08	9,02E-07	1,05E-06	6,65E-07	5,46E-07	3,15E-07
24	3,58E-06	1,96E-06	5,23E-06	3,59E-06	1,64E-06	9,44E-07
48	3,63E-06	2,05E-06	2,38E-06	2,69E-06	8,35E-07	4,82E-07
72	1,48E-06	3,72E-06	2,96E-06	2,72E-06	1,14E-06	6,56E-07
98	1,41E-06	2,83E-06	4,12E-06	2,79E-06	1,35E-06	7,82E-07
120	5,12E-06	4,45E-06	4,08E-06	4,55E-06	5,30E-07	3,06E-07

Fonte: O autor, 2015.

Amostras de alumínio recobertas com Sg8.

Tempo	Sg8 A	Sg8 B	Sg8 C	Média	Desvio	Erro
0,5	4,93E-08	1,10E-07	5,59E-07	2,39E-07	2,78E-07	1,61E-07
24	1,40E-06	5,29E-06	9,78E-06	5,49E-06	4,19E-06	2,42E-06
48	7,68E-08	6,84E-06	1,22E-05	6,38E-06	6,09E-06	3,52E-06
72	4,17E-07	4,77E-06	9,91E-06	5,03E-06	4,75E-06	2,74E-06
98	3,61E-07	4,64E-06	1,05E-05	5,18E-06	5,11E-06	2,95E-06
120	1,31E-07	3,02E-06	1,17E-05	4,96E-06	6,03E-06	3,48E-06

Fonte: O autor, 2015.

Amostras de alumínio anodizadas e recobertas com Sg8.

Tempo	SgQ8 A	SgQ8 B	SgQ8 C	Média	Desvio	Erro
0,5	6,17E-07	3,85E-06	3,59E-06	2,69E-06	1,80E-06	1,04E-06
24	2,65E-06	8,64E-06	4,23E-06	5,18E-06	3,10E-06	1,79E-06
48	3,28E-06	8,27E-06	3,99E-06	5,18E-06	2,70E-06	1,56E-06
72	5,21E-06	8,90E-06	6,59E-06	6,90E-06	1,87E-06	1,08E-06
98	7,65E-06	8,00E-06	4,93E-06	6,86E-06	1,68E-06	9,71E-07
120	3,44E-06	7,29E-06	9,51E-08	3,61E-06	3,60E-06	2,08E-06

Fonte: O autor, 2015.

Amostras de alumínio anodizadas com Sg9.

Tempo	Sg9 A	Sg9 B	Sg9 C	Média	Desvio	Erro
0,5	2,06E-06	3,37E-07	2,80E-07	8,93E-07	1,01E-06	5,85E-07
24	1,30E-05	8,55E-06	7,56E-06	9,70E-06	2,88E-06	1,66E-06
48	9,32E-06	1,01E-05	8,77E-06	9,39E-06	6,50E-07	3,75E-07
72	1,15E-05	1,10E-05	1,01E-05	1,09E-05	6,99E-07	4,03E-07
98	8,39E-07	9,54E-06	1,13E-05	7,23E-06	5,61E-06	3,24E-06
120	1,24E-05	1,73E-05	1,58E-05	1,52E-05	2,50E-06	1,45E-06

Fonte: O autor, 2015.

Amostras de alumínio anodizadas com Sg9.

Tempo	SgQ9 A	SgQ9 B	SgQ9 C	Média	Desvio	Erro
0,5	3,77E-06	1,29E-06	1,01E-06	2,02E-06	1,52E-06	8,79E-07
24	4,73E-06	6,84E-07	4,55E-06	3,32E-06	2,29E-06	1,32E-06
48	5,23E-06	9,10E-06	9,95E-06	8,09E-06	2,52E-06	1,45E-06
72	5,02E-06	8,31E-06	9,72E-06	7,68E-06	2,41E-06	1,39E-06
98	5,23E-06	8,40E-06	9,28E-06	7,64E-06	2,13E-06	1,23E-06
120	7,52E-06	8,78E-06	9,80E-06	8,70E-06	1,14E-06	6,58E-07

Fonte: O autor, 2015.