



**República Federativa do Brasil**  
Ministério da Indústria, Comércio Exterior  
e Serviços  
Instituto Nacional da Propriedade Industrial

**(21) BR 102016027731-0 A2**

**(22) Data do Depósito:** 25/11/2016

**(43) Data da Publicação:** 12/06/2018



\* B R 1 0 2 0 1 6 0 2 7 7 3 1 A

**(54) Título:** MÉTODO DE ANODIZAÇÃO SULFÚRICO-SILÂNICA COM INCORPORAÇÃO DE SILANOS NA SUPERFÍCIE PARA PROTEÇÃO CONTRA A CORROSÃO E CONDENSAÇÃO DE ÁGUA EM ALUMÍNIO

**(51) Int. Cl.:** C25D 11/08; C23F 13/00

**(73) Titular(es):** UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL

**(72) Inventor(es):** LUIS FREDERICO PINHEIRO DICK; ANTONIO SHIGUEAKI TAKIMI; YESENIA RÁTIVA MELO; PEDRO ATZ DICK

**(57) Resumo:** Método de anodização sulfúrico-silânica com incorporação de silanos na superfície para proteção contra a corrosão e condensação de água em alumínio . A presente patente se refere a um processo de anodização de alumínio e suas ligas, bem como a preparação do respectivo eletrólito de anodização para obtenção de superfícies de alta resistência à corrosão e alta hidrofobicidade, num só passo. Os eletrólitos de anodização são compostos por água, etanol, ácido sulfúrico e algum alcoxissilano hidrofóbico hidrolisável, previamente hidrolisado ou não em solução alcoólica. Após a preparação do eletrólito de anodização, realiza-se imediatamente o processo de oxidação anódica, que resulta em camadas de óxido de alta resistência à corrosão e alta hidrofobicidade. Devido a essas características, o processo tem aplicação em peças sujeitas à corrosão atmosférica ou situações industriais onde a condensação de água é prejudicial, como em sistemas de refrigeração.

processo preocupante em sistemas de refrigeração, onde a condensação e solidificação de água tem efeito prejudicial. O invento aqui descrito é uma modificação da anodização porosa comum, a fim de fazer uso das características hidrofóbicas dos silanos.

[004]Silanos são compostos químicos a base de silício, nos quais o silício está ligado a outros quatro grupos químicos que podem ser iguais ou diferentes. Quando ao menos um desses grupos é um grupo alcóxi, o composto é chamado de alcoxissilano. Alcoxissilanos são hidrolisados em meio ácido, formando silanois (Si-OH), o que dá origem a uma reação de condensação através de ligações Si-O-Si (liberando H<sub>2</sub>O) entre as moléculas ou com grupos hidroxila de alguma superfície. Se o alcoxissilano utilizado possui um radical que repele a água, ele pode ser condensado sobre uma superfície para dar características hidrofóbicas à mesma.

[005]O presente invento propõe o uso desse princípio aliado à anodização, possibilitando, num só passo, o aumento da resistência à corrosão e o aumento da hidrofobicidade de superfícies de alumínio. Portanto, o silano a ser empregado deve ter cadeia apolar em um dos radicais ligados ao átomo de silício.

[006]Foram feitas buscas no estado da técnica e, até o presente momento, nenhuma tecnologia encontrada adianta o conteúdo descrito na presente patente. A título de ilustração, abaixo são descritas as tecnologias relacionadas ao presente invento:

[007]*IL-197164-Treatment for improved magnesium surface corrosion-resistance*: É um método de tratamento de ligas de magnésio. Não envolve anodização, apenas silanização de ligas de magnésio. O presente invento é um processo de anodização com silanização simultânea aplicável a ligas de alumínio.

[008]*CN104131322-Aluminum product surface super-hydrophobic film and making*: Descreve uma anodização para a produção de óxido na superfície seguida de um processo de silanização desse óxido. No presente invento o processo tem um passo só, pois o eletrólito permite que a silanização seja feita simultaneamente à anodização.

[009]*CN103276429-Preparation method of aluminum or aluminum alloy super-hydrophobic surface*: Assim como na anterior, utiliza um processo em mais de uma etapa (o presente invento é realizado em uma única etapa) e utiliza outro eletrólito (oxálico).

[010]CA2213168- *Water repellent coating composition, method for preparing the same, and coating films and coated articles using the same*: Este é simplesmente um processo de revestimento que pode envolver silanos (algo como uma tinta). Não envolve anodização, logo, não tem semelhança.

[011]US20120045954-*Highly durable superhydrophobic, oleophobic and anti-icing coatings and methods and compositions for their preparation*: Assim como na anterior, é apenas um método de pintura hidrofóbica. Não é uma anodização.

[012]WO2014123376-*Water and oil ultra-repellent structure and manufacturing method therefore*: Descreve uma sequência de passos que incluem uma anodização genérica e também uma posterior criação de camada hidrofóbica. Ou seja, não é uma anodização com silanização simultânea.

[013]TW201043720-*Surface treatment method for treating surface of substrate to be highly hydrophobic*: Não envolve anodização, apenas uma silanização de uma superfície.

[014]JP2006028535-*Surface-treated aluminum material, and heat exchanger*: Descreve a criação de um revestimento de três camadas sobre o alumínio, sendo cada camada feita por um processo diferente. Apenas uma das camadas nessa patente é um óxido anódico. No presente invento é descrito um revestimento homogêneo feito num passo único de anodização.

### **DESCRIÇÃO DETALHADA DA INVENÇÃO**

[015]É objeto do invento primeiramente a elaboração de uma solução eletrolítica de anodização que deve conter: 5 – 15% em peso de ácido sulfúrico ( $H_2SO_4$ ) ou outro ácido com acidez semelhante (crômico, fosfórico, tartárico, oxálico, não limitante; ou uma mistura destes); 5 – 45% em peso de água ( $H_2O$ ), 50 – 90% em peso de etanol ( $C_2H_6O$ ) e 0,5 – 3,5% em peso de um alcoxissilano hidrofóbico (tal como hexadeciltrimetóxissilano – HDTMS, octadeciltrimetóxi-silano – ODTMS, tetraetóxissilano – TEOS, entre outros). A solução pode ser preparada em diferentes sequências de passos, contanto que o silano entre em contato com o eletrólito ácido a partir do momento de início da anodização, ou seja, a partir do momento em que a corrente elétrica começa a circular.

## **Método de anodização sulfúrico-silânica com incorporação de silanos na superfície para proteção contra a corrosão e condensação de água em alumínio**

### **CAMPO DA INVENÇÃO**

[001]A presente patente se refere a um processo de anodização de alumínio e suas ligas, bem como a preparação do respectivo eletrólito de anodização para obtenção de superfícies de alta resistência à corrosão e alta hidrofobicidade, num só passo. Os eletrólitos de anodização são compostos por água, etanol, ácido sulfúrico e algum alcoossilano hidrofóbico hidrolisável, previamente hidrolisado ou não em solução alcoólica. Após a preparação do eletrólito de anodização, realiza-se imediatamente o processo de oxidação anódica, que resulta em camadas de óxido de alta resistência à corrosão e alta hidrofobicidade. Devido a essas características, o processo tem aplicação em peças sujeitas à corrosão atmosférica ou situações industriais onde a condensação de água é prejudicial, como em sistemas de refrigeração.

### **ESTADO DA TÉCNICA**

[002]O invento descrito é um processo de acabamento superficial para ligas de alumínio, consistindo da combinação entre o anodização e silanização *in situ*, produzindo, num só passo, superfícies de alta hidrofobicidade e alta resistência à corrosão.

[003]A anodização porosa é um processo de acabamento corriqueiro na indústria do alumínio, utilizado principalmente em peças ou estruturas de maior valor agregado, onde a durabilidade do material é fundamental. De forma geral, emprega-se a peça a ser anodizada como ânodo de uma célula eletrolítica, conectando-a ao polo positivo de uma fonte de tensão ou corrente, e um eletrodo inerte como cátodo (polo negativo). Quando o eletrólito utilizado é suficientemente ácido para que haja dissolução parcial do óxido de alumínio, obtém-se a formação de uma camada de óxido porosa na superfície do material. Essa camada aumenta a resistência à corrosão da liga, consequentemente prolongando a vida do material. No entanto, o processo de anodização resulta em aumento da hidroflicidade da superfície, uma vez que a alumina porosa é mais hidrofílica do que a fina camada de óxido originalmente presente. Isso significa que a condensação de água sobre essas superfícies é facilitada, o que torna o uso isolado desse

[016]A função básica do ácido sulfúrico no eletrólito é proporcionar um ambiente suficientemente ácido para que ocorra formação de alumina porosa na superfície do alumínio. Portanto, não se deve utilizar, em substituição ao ácido sulfúrico, ácidos de acidez muito baixa ou ácidos que promovam dissolução total da alumina. A água permite que o ácido sulfúrico se dissocie e, por isso, não é aconselhável seu uso em concentrações abaixo do indicado. O etanol tem como função a diminuição da polaridade do eletrólito, característica necessária para a hidrolização dos alcoxissilanos e formação de silanol, cuja reação de condensação simultânea ao crescimento do óxido permite que a superfície adquira características hidrofóbicas.

[017]Para que se tenha maior controle da hidrólise do silano, uma pré-hidrólise em condições controladas pode ser empregada. Para isso, deve-se preparar uma solução de 98% em volume de etanol e 2% de água, ajustando-se o pH entre 4 e 5,5. Adiciona-se entre 0,5 e 3,5% em peso de silano e a solução é mantida por até 5 minutos sob agitação moderada. Então, adiciona-se a solução pré-hidrolizada ao eletrólito de anodização, e a anodização é iniciada imediatamente. É importante ressaltar que as quantidades de álcool e água utilizadas na pré-hidrólise dos silanos devem ser levadas em conta na elaboração do eletrólito de anodização, evitando que as concentrações finais sejam erradas. Soluções mais ácidas do que pH 4 podem ser empregadas na pré-hidrólise, levando-se em conta que, com o aumento da acidez, acelera-se a hidrolização e a condensação do silano, sendo indicado então um tempo de espera menor do que 5 minutos. Soluções de pH 5,5 - 7 também podem ser usadas em casos onde se deseja uma pré-hidrólise lenta antes do início da anodização.

[018]Quanto aos parâmetros de processo, a anodização com silanização simultânea pode ser realizada tanto no modo galvanostático como no modo potencioestático. A corrente (ou voltagem) de processo pode ser aplicada como nas normas vigentes para anodização sulfúrica porosa de alumínio (SAE AMS 2471H ou equivalente). No entanto, é necessário ressaltar que, no modo galvanostático, se observa um aumento da voltagem não apenas durante o crescimento da camada barreira de óxido, mas também durante o crescimento da camada porosa, diferentemente da anodização sulfúrica comum.

[019]Entre as composições de eletrólito e parâmetros de processo desenvolvidos pelos inventores, os melhores resultados de hidrofobicidade (mais altos ângulos de contato) foram obtidos para misturas contendo 10% em peso de ácido sulfúrico, 10% em peso de água, 78% em peso de etanol e 2% em peso de HDTMS, utilizando-se o processo de pré-hidrólise como supracitado. Após 25 minutos de anodização galvanostática em densidade de corrente  $i = 14\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$  à temperatura de 20°C, obtém-se superfícies com ângulos de contato de até 135°.

[020]Devido ao caráter exotérmico da reação de condensação do silano, o aumento da temperatura do eletrólito na anodização com alcóxissilanos é consideravelmente maior do que na anodização porosa comum. Por isso, é necessário que se faça uso de resfriamento externo intenso para que o eletrólito se mantenha na mesma faixa de temperaturas. O processo também pode ser realizado em temperaturas diferentes da temperatura ambiente (5 – 40°C), não sendo aconselhável que se ultrapasse a temperatura de 40°C, o que poderia resultar em excessiva dissolução do óxido no eletrólito.

## REIVINDICAÇÕES

- 1. Método de anodização sulfúrico-silânica com incorporação de silanos na superfície para proteção contra a corrosão e condensação de água em alumínio,** CARACTERIZADO POR compreender o uso de uma solução eletrolítica de anodização com ácido de acidez semelhante ao ácido sulfúrico na concentração de 5-15% p/p; 5 – 45% p/p em peso de água; 50 – 90% p/p de etanol e 0,5 – 3,5% p/p de um alcoxissilano hidrofóbico.
- 2. Método de anodização sulfúrico-silânica com incorporação de silanos na superfície para proteção contra a corrosão e condensação de água em alumínio,** de acordo com a reivindicação 1, CARACTERIZADO POR a solução ser preparada em diferentes sequências de passos, contanto que o silano entre em contato com o eletrólito ácido a partir do momento de início da anodização, a partir do momento em que a corrente elétrica começa a circular.
- 3. Método de anodização sulfúrico-silânica com incorporação de silanos na superfície para proteção contra a corrosão e condensação de água em alumínio,** de acordo com as reivindicações 1 e 2, CARACTERIZADO POR ser realizado tanto no modo galvanostático como no modo potenciostático.
- 4. Método de anodização sulfúrico-silânica com incorporação de silanos na superfície para proteção contra a corrosão e condensação de água em alumínio,** de acordo com as reivindicações 1 - 3, CARACTERIZADO POR ser realizado em temperaturas de eletrólito entre 5° C e 40°C.
- 5. Método de anodização sulfúrico-silânica com incorporação de silanos na superfície para proteção contra a corrosão e condensação de água em alumínio,** de acordo com as reivindicações 1 - 4, CARACTERIZADO POR compreender as seguintes etapas: i) preparar uma solução de 98% em volume de etanol e 2% de água, ajustando-se o pH para uma faixa ácida; adicionar entre 0,5 e 3,5% p/p de silano e manter a solução por até 5 minutos com ou sem agitação moderada; ii) adicionar a solução pré-hidrolisada ao eletrólito de anodização, e a anodização é iniciada imediatamente.

## RESUMO

### **Método de anodização sulfúrico-silânica com incorporação de silanos na superfície para proteção contra a corrosão e condensação de água em alumínio**

A presente patente se refere a um processo de anodização de alumínio e suas ligas, bem como a preparação do respectivo eletrólito de anodização para obtenção de superfícies de alta resistência à corrosão e alta hidrofobicidade, num só passo. Os eletrólitos de anodização são compostos por água, etanol, ácido sulfúrico e algum alcoxissilano hidrofóbico hidrolisável, previamente hidrolisado ou não em solução alcoólica. Após a preparação do eletrólito de anodização, realiza-se imediatamente o processo de oxidação anódica, que resulta em camadas de óxido de alta resistência à corrosão e alta hidrofobicidade. Devido a essas características, o processo tem aplicação em peças sujeitas à corrosão atmosférica ou situações industriais onde a condensação de água é prejudicial, como em sistemas de refrigeração.