
UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
ESCOLA DE ENGENHARIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA DE MINAS,
METALÚRGICA E DE MATERIAIS – PPGE3M

DAIANA GUERRA SACILOTTO

AVALIAÇÃO DA CORROSÃO DA LIGA DE ALUMÍNIO 5052 UTILIZANDO
REVESTIMENTOS SUPERHIDROFÓBICOS À BASE DE
VINILTRIETOXISILANO E ÁCIDO ESTEÁRICO

ORIENTADORA: Prof.^a Dr.^a. JANE ZOPPAS FERREIRA

Porto Alegre, janeiro de 2023.

DAIANA GUERRA SACILOTTO

**AVALIAÇÃO DA CORROSÃO DA LIGA DE ALUMÍNIO 5052 UTILIZANDO
REVESTIMENTOS SUPERHIDROFÓBICOS À BASE DE
VINILTRIETOXISILANO E ÁCIDO ESTEÁRICO**

Tese apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais da Universidade Federal do Rio Grande do Sul, como requisito parcial à obtenção do título de Doutora em Engenharia, modalidade acadêmica.

Orientadora: Prof.^a Dra. Jane Zoppas Ferreira

Porto Alegre, janeiro de 2023.

DAIANA GUERRA SACILOTTO

**AVALIAÇÃO DA CORROSÃO DA LIGA DE ALUMÍNIO 5052 UTILIZANDO
REVESTIMENTOS SUPERHIDROFÓBICOS À BASE DE
VINILTRIETOXISILANO E ÁCIDO ESTEÁRICO**

Esta tese de doutorado foi analisada e julgada adequada para a obtenção do título de Doutora em Engenharia e aprovada em sua forma final pelo Orientador e pela Banca Examinadora designada pelo Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais da Universidade Federal do Rio Grande do Sul.

Orientadora: Prof.^a Dra. Jane Zoppas Ferreira

BANCA EXAMINADORA

Examinador: Prof.^a Dra. Claudia Trindade Oliveira

Examinador: Consultora Dra. Josiane Soares Costa

Examinador: Prof. Dr. Álvaro Meneguzzi

Porto Alegre, janeiro de 2023.

AGRADECIMENTOS

Agradeço a minha orientadora, Professora Dra. Jane Zoppas Ferreira, pelo tempo dedicado às minhas dúvidas, pelo conhecimento transmitido e muita paciência por aguardar a tese, além do apoio dado para execução deste trabalho.

Aos amigos e colegas do LACOR pela parceria, ajuda e os momentos de risos;

Aos meus IC's que me ajudaram na execução dos ensaios e nos procedimentos de preparação das amostras, Antônio e Vitória.

Quero agradecer a Técnica Regina e a Ivone pelo auxílio na execução dos ensaios e pelos risos à toa.

Agradeço a Universidade Federal do Rio Grande do Sul (UFRGS), ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e Materiais (PPG3M) e especialmente ao Laboratório de Corrosão, Proteção e Reciclagem de Materiais (LACOR) pela oportunidade de realizar esta pesquisa.

Agradeço a CAPES pelo apoio financeiro.

À minha namorada, Rafaela, por todo o apoio e incentivo para concluir este ciclo. Te amo.

Aos meus pais por todo suporte e apoio dado em todos os momentos que precisei e aos meus irmãos.

Mãe e pai, do pouco estudo que vocês tiveram a vida ensinou-lhes o certo e o errado, orgulho de tê-los na minha vida dando incentivo, mas ensinando que precisamos caminhar com nossas próprias pernas e lutar por nossos ideais e objetivos. Poderia ser mais fácil, mas se a vida tem de ser assim para tornar-me igual a vocês...

Amo-os!!!

“Os benefícios da ciência não são para os cientistas,
E sim para a humanidade.”

Louis Pasteur

RESUMO

A hidrofobicidade de uma superfície confere propriedades peculiares, tornando-a autolimpante, antiaderente, anti-gelo e mais resistente à corrosão. Estas propriedades ocorrem em substratos que possuem baixa energia livre superficial, ou seja, os átomos presentes na superfície apresentam ligações completas e estáveis, tornando-os menos reativos com o meio. Quando a superfície apresenta elevada energia superficial, o ângulo de contato (CA) formado com gotas aquosas é menor que 90° . Combinando superfícies de baixa energia e que apresentam morfologia rugosa é possível atingir CA superiores a 150° , apresentando característica superhidrofóbica. Neste trabalho foi avaliada a resistência à corrosão de uma liga de alumínio 5052 pelo desenvolvimento de superfícies superhidrofóbicas utilizando silanos e ácido esteárico. O silano tetraetoxisilano (TEOS) foi utilizado como nanopartículas (NPTs) a fim de proporcionar a rugosidade morfológica para os substratos estudados. Combinações das NPTs de TEOS e viniltriétoxissilano (VTES) foram realizadas para verificar o efeito sinérgico na obtenção de ângulos superiores a 150° . A fabricação da solução das NPTs de TEOS foi à base de propanona e hidróxido de sódio, já para a solução do VTES foi utilizado etanol, água e ácido acético. A deposição dos silanos foi realizada por meio das técnicas de dip-coating e deposição eletroassistida. O ácido esteárico (SA) em solução etanólica a 1% foi depositado utilizando apenas o dip-coating. O substrato de alumínio com SA foi testado com três variações da morfologia superficial, como recebido (L), lixado (#) e jateado (J). A rugosidade dos substratos foi analisada por perfilometria ótica e microscopia eletrônica de varredura (MEV) e a composição química do revestimento/substratos por espectroscopia de energia dispersiva (EDS) e fluorescência de raio-X (XRF). A análise de CA foi realizada para verificar a hidrofobicidade proporcionada pelo revestimento. A resistência à corrosão foi verificada por técnicas de espectroscopia de impedância eletroquímica (EIE), polarização potencioestática e névoa salina. Foi constatado que os melhores ângulos de contato foram obtidos com a superfície jateada, com média de $158,9^\circ$. A amostra superhidrofóbica apresentou melhor resultado de resistência à corrosão em relação aos demais substratos estudados, os quais apresentaram ângulos de contato inferiores a 150° .

ABSTRACT

The wettability of a surface confers unique properties, making them self-cleaning, anti-stick, anti-freezing and corrosion resistant. These properties occurs on substrates that have low surface free energy, this means that, the atoms on the surface have complete and stable bonds, making them less reactive with the environment. When the surface has high surface energy, the contact angle (CA) with aqueous droplets is smaller than 90° . Combining low energy surfaces with rough morphology is possible to achieve angles greater than 150° , exhibiting superhydrophobic character. This work aimed to evaluate the corrosion resistance through the development superhydrophobic surfaces using silanes and stearic acid as a coating on 5052 Aluminum alloy. Tetraethyl orthosilicate (TEOS) alkoxide silane was used as nanoparticles (NPTs) to provide the morphological roughness for the studied substrates. However, combinations of TEOS NPTs and vinyltriethoxysilane (VTES) were performed to verify the synergistic effect in obtaining angles greater than 150° . The manufacture of TEOS NPTs solution was based on acetone and sodium hydroxide, whereas, for the VTES solution, alcohol, water and acetic acid were used. The deposition of silanes was conducted through dip-coating and electro-assisted deposition techniques. Stearic acid (SA) was manufactured in ethanolic solution using 1% SA, which was deposited by dip-coating. Substrates with SA coat was evaluated with three different surface morphology, as received (L), sanded (#) and sandblasted (J). The substrate morphology was analyzed through optical profilometry and scanning electron microscopy (SEM). The chemical composition of the coating/substrates was analyzed through energy dispersive spectroscopy (EDS) and x-ray fluorescence. The contact angle analysis was performed to verify the hydrophobicity provided through the coating. The corrosion resistance was verified by electrochemical impedance spectroscopy (EIS), potentiostatic polarization and salt spray techniques. It was found that the greatest contact angles was obtained for the sandblasted surface, reaching an average of 158.9° . The superhydrophobic sample shows better corrosion resistance results in relation to the other studied substrates.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Ilustração da gota de água sobre a superfície apresentando o ângulo θ e as tensões superficiais presentes entre o sólido/líquido (γ_{sl}), sólido/vapor (γ_{sv}) e líquido/vapor (γ_{lv}) [24].	22
Figura 2. Tipos de molhabilidade em superfícies sólidas: (a) completamente não molhável, (b) superhidrofóbica, (c) hidrofóbica, (d) hidrofílica e (e) superhidrofílica [25].	23
Figura 3. Efeito da rugosidade superficial em relação à molhabilidade utilizando uma superfície hidrofóbica [42].	26
Figura 4. Imagens do CA e MEV do substrato de alumínio (a) como recebido, (b) com ataque químico em KOH durante 5 min e revestido com ácido láurico, (c) 10 min, (d) 20 min, (e) 30 min, (f) 45 min e (g) 60 min [43].	27
Figura 5. Variabilidade do CA (θ) em superfícies inicialmente lisas e suas respectivas variações durante o acréscimo de rugosidade [1].	28
Figura 6. Representação da molhabilidade superficial usando os modelos de Wenzel (esquerda) e Cassie-Baxter (direita) [45].	29
Figura 7. Relação do CA (θ) e o fator de rugosidade (R_f) para diferentes valores da fração de área líquido - ar (f_{la}) em superfícies hidrofóbicas [46].	30
Figura 8. (a) CA de histerese definido pela diferença entre os CA de avanço e de regresso. (b) Tilt ou ângulo de inclinação da superfície para o começo do deslizamento da gota [46].	31
Figura 9. Microscopia eletrônica de varredura de uma pétala de rosa vermelha mostrando (a) a rugosidade como microesferas interligadas e (b) nano - pregas presente no topo das esferas; (c) gota de água na superfície da pétala com CA de $152,4^\circ$ indicando a superhidrofobicidade e (d) a gota suspensa quando a pétala é virada em lado oposto [53].	32
Figura 10. Direção das forças de coesão que atuam sob os átomos presentes na superfície de um líquido, à esquerda, e no interior, à direita [56].	34
Figura 11. Imagens da folha de lótus (<i>Nelumbo nucifera</i>) (a) na presença de sujeira (b) e a propriedade self-cleaning (c); representação da rugosidade superficial (d) na escala micro (e) e nano (f) [61].	38

Figura 12. Folha superhidrofóbica de <i>Salvinia molesta</i> em diferentes ampliações (a) e (b) e a representação da camada de ar retida entre a rugosidade superficial da folha (c) [59].	39
Figura 13. Estrutura superficial do cactus (a) com os clusters; (b-c) imagem ótica de um cluster e espinhos que compõe a estrutura; (d) imagem obtida através do MEV apresentando as três regiões do espinho (e) imagem do topo do espinho; (f-g) ranhuras presentes na parte estreita e mais espessa do espinho e (h) imagem de um único espinho presente na estrutura das agulhas [59].	40
Figura 14. Imagens de microscopia ótica da coleta de água pela agulha do cactus em vários estágios [62].	41
Figura 15. Estrutura química do (a) mono-silano funcional e (b) bis-silano não funcional [66].	43
Figura 16. Hidrólise da molécula γ -aminopropiltriétoxissilano (a) e o processo de condensação (b) [56].	46
Figura 17. Espectroscopia elipsométrica comparando a espessura do revestimento curado (180 min/200°C) e sem cura em função da concentração de BTSE utilizado na solução [77].	48
Figura 18. EIE variando a concentração (%) de BTSE em 2, 4, 5, 6, 8 e 10% utilizando a solução eletrolítica 0,39 Mol/L de Na ₂ SO ₄ [77].	48
Figura 19. Taxas de hidrólise e condensação das moléculas de silano em função do pH [76].	49
Figura 20. Hidrólise do γ -GPS em solução aquosa com diferentes valores de pH: (a) pH 6 ajustado com KOH, (b) pH 4 sem adição de HCl ou KOH e (c) pH 3,5 com HCl [78].	50
Figura 21. Hidrólise dos silanos (A) metiltrimetoxissilano, (B) hexiltrimetoxissilano e (C) metiltripropoxissilano em solução aquosa com propanona ajustados para pH 3 com HCl no gráfico 1 (esquerdo) e pH 6,5 com KOH, gráfico 2 (direito) [78].	51
Figura 22. Espessura média e desvio padrão dos filmes de silanos APS, BAS e BTSE com e sem o processo de cura [74].	53
Figura 23. Estrutura química dos principais ácidos carboxílicos [81].	56
Figura 24. Representação da adesão e ligação do revestimento de SA com o substrato metálico [95].	60
Figura 25. Representação esquemática da deposição do revestimento de SA sobre o óxido de magnésio [96].	61

Figura 26. MEV do substrato de cobre após deposição do revestimento de SA aplicando potencial de 30V durante (a) 30 min, (b) 90 min, (c) 180 min e (d) da morfologia da partícula de SA, ampliada, formada com 180 min de deposição do revestimento [97].	62
Figura 27. CA (a) e de histerese (b) do substrato de cobre revestido com SA em função do tempo de deposição [97].	63
Figura 28. CA estático em função da variação do pH com a amostra S (35V, 180min) após 48h de imersão [95].	64
Figura 29. Curvas de polarização potenciodinâmica do latão e da amostra superhidrofóbica com imersão de 5, 10, 15 e 20 dias em solução de NaCl 3,5% em massa [98].	65
Figura 30. Espectroscopia de impedância eletroquímica do substrato de latão superhidrofóbico com imersão de 5, 10, 15 e 20 dias em solução de NaCl 3,5% em massa [98].	66
Figura 31. Representação das etapas que ocorrem durante a técnica de deposição por dip-coating [101].	67
Figura 32. Representação do sistema de deposição eletroassistida com três elétrodos [105].	68
Figura 33. Fluxograma das etapas de preparação das amostras com revestimento de (a) VTES (b) NPTs deTEOS e VTES e (c) ácido esteárico.	71
Figura 34. Esquema representativo da nomenclatura adotada para as amostras estudadas.	74
Figura 35. Composição química da liga de Alumínio 5052 analisada por Fluorescência de Raios-X.	76
Figura 36. Perfilometria ótica da liga de alumínio 5052 como recebida.	79
Figura 37. Perfilometria ótica da liga de alumínio 5052 após processo de lixamento manual.	80
Figura 38. Perfilometria ótica da liga de alumínio 5052 após processo de jateamento.	81
Figura 39. Perfilometria ótica da liga de alumínio 5052 após processo de jateamento e lixamento.	82
Figura 40. Micrografia do substrato de alumínio 5052 sem modificação superficial obtida por MEV.	83
Figura 41. Micrografias do substrato de alumínio 5052 jateado com (a) 20 μm e (b) 200 μm de resolução, obtidas por MEV.	84

Figura 42. CA comparando a hidrofobicidade atingida com a deposição eletroassistida do VTES, variando o potencial aplicado entre -0,8V, -1,2V, -1,6V e as amostras lisas (L) e jateadas (J) sem revestimentos (B).....	85
Figura 43. Diagramas de Bode das amostras com revestimento e substrato liso (L/VTES -0,8V e -1,2V) e jateada (J/VTES -0,8V e -1,2V) comparando com as amostras sem revestimento L/B e J/B em 2h de imersão em NaCl 0,1Mol/L.....	86
Figura 44. Diagramas de Bode das amostras com revestimento e substrato liso (L/VTES -0,8V e -1,2V) e jateada (J/VTES -0,8V e -1,2V) comparando com as amostras sem revestimento L/B e J/B em 24h de imersão em NaCl 0,1Mol/L.....	89
Figura 45. Diagramas de Bode das amostras com revestimento e substrato liso (L/VTES -0,8V e -1,2V) e jateada (J/VTES -0,8V e -1,2V) comparando com as amostras sem revestimento L/B e J/B em 48h de imersão em NaCl 0,1Mol/L.....	91
Figura 46. Diagramas de Bode das amostras com revestimento e substrato liso (L/VTES -0,8V e -1,2V) e jateada (J/VTES -0,8V e -1,2V) comparando com as amostras sem revestimento L/B e J/B em 72h de imersão em NaCl 0,1Mol/L.....	93
Figura 47. Diagramas de Bode das amostras com revestimento e substrato liso (L/VTES -0,8V e -1,2V) e jateada (J/VTES -0,8V e -1,2V) comparando com as amostras sem revestimento L/B e J/B em 48, 72 e 96h de imersão em NaCl 0,1 M.	94
Figura 48. Diagramas de Bode da amostra de Alumínio, como recebido, sem modificação superficial (L/B), analisada em 2, 24, 48, 72 e 96h de imersão em NaCl 0,1Mol/L.....	95
Figura 49. Diagramas de Bode da amostra de Alumínio jateada, sem revestimento (J/B), analisada em 2, 24, 48, 72 e 96h de imersão em NaCl 0,1Mol/L.....	96
Figura 50. Diagramas de Bode da amostra de Alumínio, como recebida (superfície lisa), com revestimento de VTES aplicado com potencial de -0,8V, analisada em 2, 24, 48, 72 e 96h de imersão em NaCl 0,1Mol/L.....	97
Figura 51. Diagramas de Bode da amostra de Alumínio jateada com revestimento de VTES aplicado com potencial de -0,8V, analisada em 2, 24, 48, 72 e 96h de imersão em NaCl 0,1Mol/L.....	99

Figura 52. Diagramas de Bode da amostra de Alumínio, como recebida (superfície lisa), com revestimento de VTES aplicado com potencial de -1,2V, analisada em 2, 24, 48, 72 e 96h de imersão em NaCl 0,1Mol/L.	100
Figura 53. Diagramas de Bode da amostra de Alumínio jateada com revestimento de VTES aplicado com potencial de -1,2V, analisada em 2, 24, 48, 72 e 96h de imersão em NaCl 0,1Mol/L.	101
Figura 54. Curvas de polarização potencioestática das amostras com revestimento de VTES através da deposição eletroassistida comparando-as com as amostras brancas em solução 0,1Mol/L de NaCl.	103
Figura 55. Microscopia eletrônica de transmissão das NPTs de TEOS variando o pH da solução entre 8, 10 e 12.	106
Figura 56. Mecanismo de reação de hidrólise em meio básico [154].	107
Figura 57. CA do substrato de alumínio com dupla camada de silano, tetraetoxisilano e viniltrióxissilano, com aplicação de potenciais de -0,8V, -1,2V e -1,6V durante a deposição eletroassistida.	108
Figura 58. Diagramas de Bode das amostras de Alumínio com revestimento e substrato liso (L/VTES - 1,2V e -1,2V IST), jateada (J/VTES -1,2V) comparando com a amostra sem revestimento L/B em 24h de imersão em NaCl 0,1Mol/L.	112
Figura 59. Ligações entre um silano e o substrato de Al: (a) bis-silano; (b) mono-silano [122].	113
Figura 60. Diagramas de Bode das amostras com revestimento e substrato liso (L/VTES -1,2V e -1,2V IST), jateada (J/VTES -1,2V) comparando com a amostra sem revestimento L/B em 48, 72 e 96h imersão em NaCl 0,1Mol/L.	115
Figura 61. Microscopia Eletrônica de Varredura dos substratos liso e jateado com aplicação do revestimento com aumento de 20 e 200 μm , respectivamente.	120
Figura 62. Espectroscopia de energia dispersiva comparando os substratos com superfície lisa e jateada (L-B e J-B) com as amostras revestidas de SA (L-SA e J-SA).	121
Figura 63. CA do substrato de alumínio 5052 sem presença de revestimento L-B e J-B e com revestimento de SA com substrato liso (L), lixado (#), jateado (J) e jateado + lixado (J+#).	123
Figura 64. Foto da amostra J-SA com gotas de azul de metileno depositadas.	123

Figura 65. Diagramas de Bode da triplicata das amostras lisas com SA comparando com o substrato branco imersas em solução de NaCl 0,1Mol/L.	125
Figura 66. Diagramas de Bode da triplicata das amostras lixadas com SA comparando com o substrato branco imersas em solução de NaCl 0,1Mol/L.	126
Figura 67. Diagramas de Bode da triplicata das amostras jateadas com SA comparando com o substrato branco imersas em solução de NaCl 0,1Mol/L.	127
Figura 68. Diagramas de Bode e Nyquist das amostras com substrato liso (L), lixado (#) e jateado (J) com revestimento de SA comparando com o substrato branco (L/B) em 30min de imersão em solução de NaCl 0,1Mol/L.....	128
Figura 69. Diagramas de Bode das amostras com substrato liso, lixado e jateado com revestimento de SA comparando com o substrato branco em 1, 24, 48, 72 e 96 horas de imersão em solução de NaCl 0,1Mol/L.....	130
Figura 70. Relação do CA com a resistência real, em 1h de imersão em NaCl, para as amostras com substrato liso (L/SA), lixado (#/SA) e jateado (J/SA) revestidas com SA e o substrato branco (L/B) de Alumínio 5052.....	133
Figura 71. Gráfico da triplicata das amostras com revestimento de SA comparado com o substrato nu, durante 1632h, em câmara de névoa salina.	134

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Tipos de ligações químicas e energia necessária para desassociá-las [56].....	36
Tabela 2. Tensão crítica superficial de superfícies com baixa energia [38].	37
Tabela 3. Nomenclatura dos silanos mais usuais na aplicação de revestimentos em substratos metálicos [45, 46].	44
Tabela 4. Relação de silanos, metais e polímeros com as respectivas tensões críticas superficiais (γ_c – dines/cm) [79].	55
Tabela 5. Relação de ácidos graxos alifáticos [87,88].	58
Tabela 6. Tensão interfacial dos ácidos graxos saturados à 75°C verificados com água [92].....	59
Tabela 7. Siglas utilizadas na nomenclatura das amostras.	75
Tabela 8. Simulação das retas de Tafel das amostras estudadas.....	103
Tabela 9. Comparação do CA das amostras com superfícies lisas e jateadas em relação ao tipo de revestimento (NPTs+VTES ou VTES) e potencial aplicado para a deposição do revestimento (-0,8V, -1,2V e -1,6V).	110

LISTA DE ABREVIATURAS E SÍMBOLOS

CA	Ângulo de contato
Al	Alumínio
NPTs	Nanopartículas
TEOS	Tetraetoxissilano
VTES	Viniltriétoxissilano
SA	Ácido esteárico
L	Liso
#	Lixado
J	Jateado
B	Branco (sem revestimento)
MEV	Microscopia eletrônica de varredura
EDS	Espectroscopia de energia dispersiva
EIE	Espectroscopia de Impedância Eletroquímica
I _{corr}	Corrente de corrosão
Θ	Ângulo teta
γ_{lv}	Tensão superficial líquido-vapor
γ_{sv}	Tensão superficial sólido-vapor
γ_{sl}	Tensão superficial sólido-líquido
Ra	Rugosidade média aritmética
Rq	Rugosidade média quadrática

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	20
2	OBJETIVOS	21
3	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	22
3.1	Hidrofobicidade de superfícies	22
3.1.1	Modelos de Wenzel e Cassie-Baxter	25
3.1.2	Energia Livre Superficial	33
3.1.3	Superhidrofobicidade na natureza e estruturas superficiais.....	37
3.2	Silanos e Superfícies Superhidrofóbicas	41
3.2.1	Nomenclaturas e Classificações	41
3.2.2	Limpeza da superfície metálica	45
3.2.3	Processo de hidrólise e condensação	45
3.2.4	Concentração de silano e pH da solução.....	47
3.2.5	Tempo e Temperatura de cura.....	52
3.2.6	Silanos hidrofóbicos e superhidrofóbicos	54
3.3	Ácidos Graxos	56
3.3.1	Ácido esteárico.....	59
3.3.2	Mecanismo de ligação com o substrato.....	60
3.3.3	Processos de fabricação, deposição e propriedades do filme.....	61
3.4	Processos de deposição	66
3.4.1	Dip-coating.....	66

3.4.2	Deposição eletroassistida	67
4	MATERIAIS E MÉTODOS.....	70
4.1	 Materiais	70
4.2	 Metodologia de preparação das amostras.....	70
4.2.1	Procedimentos preliminares e rugosidade	72
4.2.2	Desengraxe e ativação superficial.....	73
4.2.3	Preparação das soluções, deposição e cura do ácido esteárico e silano.....	73
4.2.4	Nomenclaturas das amostras	74
4.3	 Caracterizações.....	75
4.3.1	Fluorescência de Raios X.....	75
4.3.2	Microscopia Eletrônica de Varredura/Espectroscopia de Energia Dispersiva	77
4.3.3	Microscopia Eletrônica de Transmissão	77
4.3.4	Perfilometria.....	77
4.3.5	Ângulo de Contato.....	77
4.3.6	Ensaio Eletroquímicos.....	77
4.3.7	Ensaio de corrosão acelerada: névoa salina.....	78
5	 RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	79
5.1	 Caracterizações do Alumínio 5052.....	79
5.1.1	<i>Caracterizações do substrato.....</i>	79
5.1.1.1	Perfilometria	79
5.1.1.2	Microscopia Eletrônica de Varredura.....	82
5.1.2	<i>Caracterizações Alumínio - Viniltriétoxisilano</i>	84

5.1.2.1	Ângulo de Contato	84
5.1.2.2	Espectroscopia de Impedância Eletroquímica.....	86
5.1.2.3	Polarização Potenciostática.....	102
5.1.3	<i>Caracterizações Alumínio - TEOS + VTES.....</i>	<i>105</i>
5.1.3.1	Microscopia Eletrônica de Transmissão	105
5.1.3.2	Ângulo de Contato	108
5.1.3.3	Espectroscopia de Impedância Eletroquímica.....	111
5.1.4	<i>Caracterizações Alumínio – Ácido Esteárico.....</i>	<i>118</i>
5.1.4.1	Microscopia Eletrônica de Varredura e Espectroscopia de Energia Dispersiva	118
5.1.4.2	Ângulo de Contato	121
5.1.4.3	Espectroscopia de Impedância Eletroquímica.....	124
5.1.4.4	Névoa Salina.....	133
5.1.5	<i>Conclusões Parciais – Alumínio 5052.....</i>	<i>136</i>
6	<i>CONCLUSÕES GERAIS.....</i>	<i>139</i>
7	<i>SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS</i>	<i>141</i>
8	<i>REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....</i>	<i>142</i>

1 INTRODUÇÃO

Superfícies superhidrofóbicas, que possuem ângulos de contato maiores de 150° formados entre o substrato e a gota líquida, têm atraído a atenção de pesquisadores e indústrias devido às potenciais aplicações e propriedades que esta superfície proporciona. As características que se destacam são: autolimpeza (“*self cleaning*”), *anti-fouling*, “*anti-icing*”, resistência à corrosão e impermeabilidade [1–6]. Geralmente, a fabricação destas superfícies envolve dois processos cruciais, baseados na construção de microestruturas rugosas na superfície e a redução da energia livre superficial. O primeiro procedimento visa aprisionar camadas de ar, nas depressões proporcionadas devido à rugosidade, a fim de diminuir a área de contato entre a superfície (rugosidade) e o líquido. Neste procedimento várias técnicas podem ser utilizadas, tais como: sol-gel, deposição eletroquímica, abrasão a laser, corrosão química, deposição química e física a vapor e processos mecânicos, como o jateamento. Para a obtenção da baixa energia livre superficial, geralmente são empregados revestimentos à base de silanos, fluorossilanos e ácidos graxos de longa cadeia carbônica [1,7–15].

A elevada aplicabilidade do alumínio e suas ligas em diversos setores, tais como aeroespacial, transporte, civil e marítimo, torna-o um dos principais metais utilizados atualmente. A abundante aplicação deste substrato deve-se às características apresentadas, destacando-se a baixa densidade, excelente usinabilidade, alta resistência à fadiga, ótimos condutores de calor e baixo custo. Porém, quando em contato com íons, principalmente haletos (em destaque o Cl^-), dissolvidos em água, podem atacar a camada de óxido natural do alumínio destruindo a passividade deste material em pontos localizados. Na célula ativa-passiva formada, a área anódica está localizada em regiões onde a camada passiva é destruída, as quais se tornam pequenas em relação as áreas catódicas, acelerando o processo de corrosão nesses pontos [23–29].

Nesse contexto, visando aumentar a durabilidade deste metal frente a ambientes propensos para o desencadeamento de processos corrosivos, este trabalho tem como objetivo estudar a resistência à corrosão pelo desenvolvimento e aplicação de revestimentos superhidrofóbicos à base de silanos e ácido carboxílico.

2 OBJETIVOS

Objetivo geral:

- Proporcionar maior resistência à corrosão para a liga de Alumínio 5052 por meio de modificação superficial para torná-la superhidrofóbica.

Objetivos específicos:

- Identificar o método mais adequado de obtenção de rugosidade, para o desenvolvimento de superfícies superhidrofóbicas, utilizando a técnica de análise de ângulo de contato.

- Desenvolvimento de nanopartículas de tetraetoxisilano (NPTs de TEOS) para a obtenção homogênea de rugosidade.

- Verificar a influência do tipo de revestimento desenvolvido, silano (VTES) e ácido esteárico (SA), na molhabilidade das amostras e na resistência à corrosão.

- Verificar a influência da rugosidade superficial no ângulo de contato e, conseqüentemente, na resistência à corrosão, quando comparado com amostras sem modificação da estrutura da superfície, com/sem a presença de revestimento.

- Verificar o melhor potencial para realizar a deposição eletroassistida do VTES (-0,8V ou -1,2V).

- Avaliar a influência do pH, da solução, no tamanho das nanopartículas de TEOS fabricadas visando o desenvolvimento de rugosidade mais homogênea.

3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 Hidrofobicidade de superfícies

Superfícies superhidrofóbicas possuem alta repelência a qualquer líquido aquoso, ou seja, o ângulo teta (θ) formado entre a superfície e a gota de água se torna igual ou superior a 150° . Qualquer superfície neste estágio tende a deslizar o líquido com uma pequena inclinação da superfície devido à força da gravidade aplicada. Em alguns casos, quando a gota colide com a superfície superhidrofóbica, quando largada de uma certa altura, a gota salta da superfície devido à baixa energia livre superficial. Termodinamicamente, a hidrofobicidade de uma superfície ocorre devido ao equilíbrio entre as energias interfaciais das três fases presentes (líquido, sólido e vapor), como é relatado na equação de Young (Equação 1):

$$\gamma_{LV} \cdot \cos \theta = \gamma_{SV} - \gamma_{SL} \quad (\text{Equação 1})$$

Onde γ_{LV} , γ_{SV} e γ_{SL} referem-se às energias interfaciais do líquido/vapor, sólido/vapor e sólido/líquido, respectivamente e, o $\cos \theta$ representa o ângulo de contato entre a superfície sólida e a gota, ou seja, o grau de molhabilidade da superfície [23]. Na figura 1 é apresentada uma gota de água em repouso sobre uma superfície sólida, visualmente sem rugosidade, demonstrando a interação das três fases presentes na definição de Young.

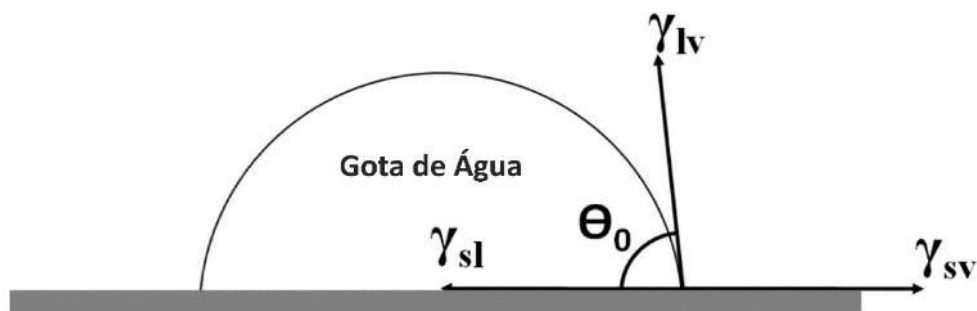


Figura 1. Ilustração da gota de água sobre a superfície apresentando o ângulo θ e as tensões superficiais presentes entre o sólido/líquido (γ_{SL}), sólido/vapor (γ_{SV}) e líquido/vapor (γ_{LV}) [24].

A molhabilidade de uma superfície, quando em contato com um líquido, pode ser dada em diferentes graus. Quando a superfície sólida é considerada hidrofílica, a gota de água irá se espalhar sobre a superfície resultando em um ângulo de contato (CA) inferior

à 90° . Portanto, o caráter hidrofóbico de uma superfície é dado quando o CA for maior que 90° . A diferença nos ângulos de contato para estes dois tipos de superfícies decorre da diferença da natureza química presente na superfície sólida, ou seja, quando a superfície possui algum material com baixa energia livre superficial em sua composição química ou no revestimento aplicado. A ausência da baixa energia livre superficial faz com que a força de coesão entre as moléculas da gota de água seja inferior à força existente entre a superfície/água, assim, a gota irá se espalhar na superfície sólida apresentando um baixo CA, ou seja, alta molhabilidade.

Em geral, existem cinco classificações que determinam o molhamento de uma superfície sólida, como mostrado esquematicamente na Figura 2, com os CA indicados.

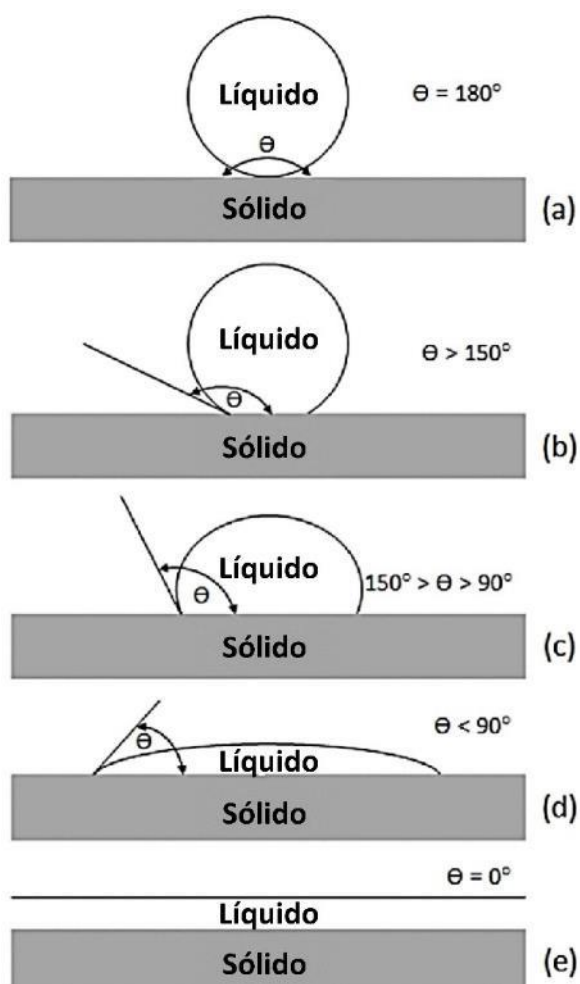


Figura 2. Tipos de molhabilidade em superfícies sólidas: (a) completamente não molhável, (b) superhidrofóbica, (c) hidrofóbica, (d) hidrofílica e (e) superhidrofílica [25].

Os CA podem variar de 180° à 0° , dependendo da energia livre superficial e da rugosidade presente na superfície. Se o líquido formar um CA de 180° com a interface

sólido/líquido indica que a superfície permanece completamente intacta, ou seja, não haverá molhamento. Neste caso, a superfície deve apresentar uma rugosidade totalmente homogênea, com picos e depressões definidos, além do revestimento que, geralmente, é composto por cadeias carbônicas longas. A Figura 2 (a) mostra a gota em contato com a superfície em apenas um ponto específico, idealizando o CA de 180°. A superfície com CA superior a 150° é considerada superhidrofóbica (b). Esta superfície pode ser obtida combinando a presença do revestimento, ou algum material que já apresenta baixa energia livre superficial, com a rugosidade. A maioria das superfícies sólidas são classificadas como hidrofóbicas ($150^\circ > CA > 90^\circ$) Figura 2 (c) ou, hidrofílicas ($CA < 90^\circ$) (d). Geralmente, a fabricação de superfícies hidrofóbicas se dá pela ausência da rugosidade e da presença de revestimento. Alguns materiais poliméricos representam esta classificação de molhabilidade, como o hexafluorpropeno [26], o polipropileno [27], entre outros. Quando um líquido se espalha completamente por toda a superfície, formando uma fina película, é chamada de superfície super – hidrofílica ($CA = 0^\circ$) (e).

Outra forma de avaliar o molhamento de uma superfície sólida por um líquido pelo coeficiente de dispersão (D). Este coeficiente é definido como a diferença entre o trabalho de coesão para o líquido específico ($W_c = 2\gamma_{lv}$) e o trabalho de adesão para a interface sólido/líquido ($W_a = \gamma_{lv} + \gamma_{sv} - \gamma_{sl}$). Se o coeficiente de dispersão ($D = W_a - W_c$) for positivo haverá o espalhamento do líquido sobre a superfície sólida, se negativo, não se espalhará. A Equação 2 fornece o coeficiente de dispersão considerando as três energias interfaciais presentes na molhabilidade de um sólido pelo líquido, simplificada [28]:

$$D = \gamma_{sv} - (\gamma_{lv} + \gamma_{sl}) \quad (\text{Equação 2})$$

Esta equação indica que haverá o espalhamento de um líquido em uma superfície sólida se $\gamma_{sv} > (\gamma_{lv} + \gamma_{sl})$. A Equação 2 explica porque as superfícies sólidas com energias interfaciais muito baixas, como os materiais poliméricos, são difíceis de serem molhados por um determinado líquido.

A aplicação de revestimentos hidrofóbicos em superfícies têm sido alvo de muitas pesquisas acadêmicas e industriais devido às propriedades de impermeabilização, se destacando também: a autolimpeza, anti-aderência, anticorrosão, anti-gelo e anti-fouling [5-8]. As principais aplicações ocorrem em superfícies metálicas, vidros, polímeros, membranas e madeiras [9-14]. Dentre os substratos metálicos mais empregados,

ressaltam-se: alumínio e ligas de alumínio [15-16], ligas de magnésio [46-47], ligas de ferro [48-49], cobre [39] e zinco [40].

3.1.1 Modelos de Wenzel e Cassie-Baxter

Quando uma gota líquida entra em contato com uma superfície sólida rugosa irá formar uma interface homogênea ou heterogênea. A interface heterogênea aprisiona bolsas de ar entre o líquido e a superfície sólida, e o ar preenche as depressões presentes na rugosidade, enquanto a gota fica em contato com os picos e o ar aprisionado. Por outro lado, a interface homogênea tem o contato total do líquido com o sólido, apresentando nenhuma bolsa de ar entre as duas fases. O modelo de Wenzel (1936), interpretado como a interface homogênea, modificou a equação de Young para complementar o efeito da rugosidade na superfície, como é apresentado na Equação 3 [41]:

$$\cos \theta_R = R_f \cos \theta_s \quad (\text{Equação 3})$$

Onde, θ_R é o CA com a superfície rugosa, θ_s é o CA para a superfície lisa (CA de Young) e R_f é o fator de rugosidade. O R_f corresponde à área da interface sólido - líquido (A_{SL}) dividido por sua projeção em um plano liso (A_F), Equação 4:

$$R_f = A_{SL}/A_F \quad (\text{Equação 4})$$

A equação acima indica que, se a rugosidade for introduzida em uma superfície hidrofóbica, inicialmente sem ranhuras, o CA aumentará, tornando-a mais hidrofóbica/superhidrofóbica. Na Figura 3 se indica o efeito da rugosidade em uma superfície hidrofóbica.

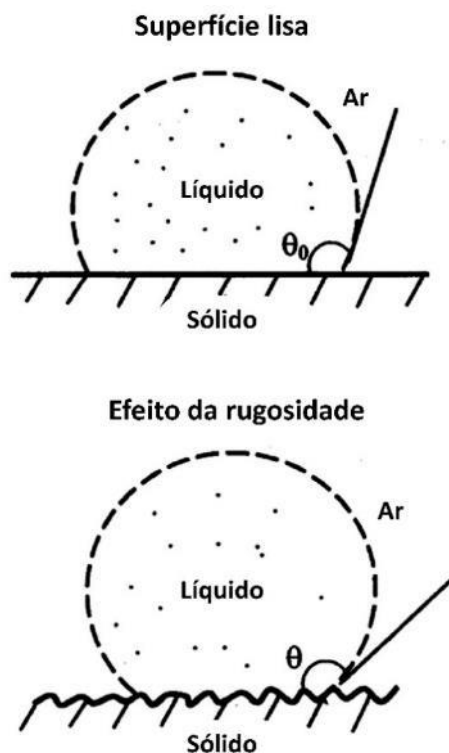


Figura 3. Efeito da rugosidade superficial em relação à molhabilidade utilizando uma superfície hidrofóbica [42].

A molhabilidade da superfície lisa (Figura 3), apresenta um menor CA em relação ao efeito proporcionado através da rugosidade, ou seja, a presença da rugosidade influencia, significativamente, na obtenção de revestimentos superhidrofóbicos. Varshney e colaboradores [43] estudaram a influência do tempo de tratamento químico, em KOH, para a obtenção da rugosidade superficial utilizando substrato de alumínio e aplicando ácido láurico 99% como revestimento. Na Figura 4 se mostra os ângulos de contato com as respectivas imagens de microscopia eletrônica de varredura (MEV), dando ênfase para as rugosidades superficiais obtidas para cada tempo do tratamento químico.

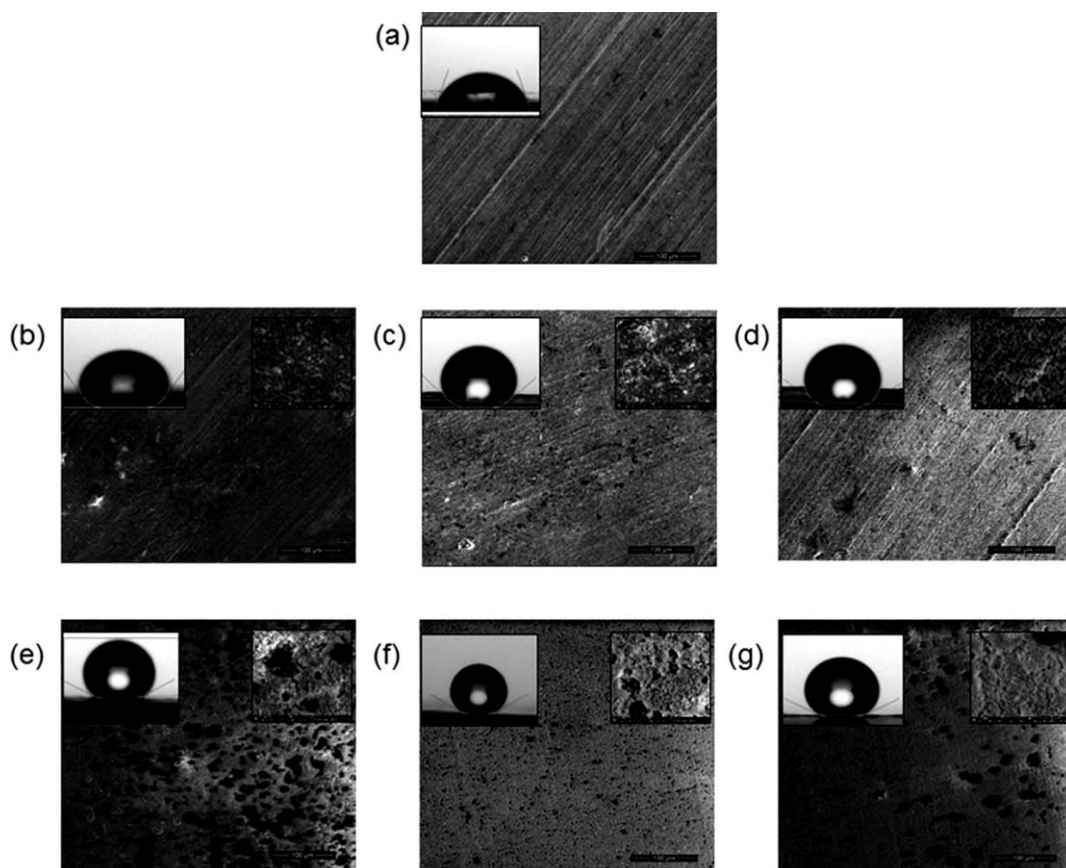


Figura 4. Imagens do CA e MEV do substrato de alumínio (a) como recebido, (b) com ataque químico em KOH durante 5 min e revestido com ácido láurico, (c) 10 min, (d) 20 min, (e) 30 min, (f) 45 min e (g) 60 min [43].

Como resultado, a pesquisa mostra que o CA obtido com o substrato sem modificação da rugosidade, foi de $70,6^\circ$, apresentando caráter hidrofílico. Os demais substratos apresentaram CA de $120,8^\circ$ para o tempo de ataque químico de (b) 5 min, $137,3^\circ$ e $146,2^\circ$ para os respectivos tempos de (c) 10 min e (d) 20 min. No tempo de (e) 30 min o CA aumentou para 153° , no entanto, para (g) 60 min houve um decréscimo para 150° . Entre as amostras (b) e (c), observando as imagens de MEV, não há uma diferença significativa na morfologia superficial após o ataque químico com KOH. Entretanto, a rugosidade é pronunciada nos tempos de tratamento de (d) 20 min e (e) 30 min. Para tempo maiores de (f) 45 min e (g) 60 min, o ataque químico mostrou-se menos eficiente para a criação da rugosidade superficial distribuída de forma homogênea. A diferença na molhabilidade superficial acentua a definição descrita pelo modelo de Wenzel, em que o acréscimo da rugosidade em uma superfície aumenta a hidrofobicidade ou aumenta a molhabilidade quando da sua ausência. Na Figura 5 se apresenta, graficamente, a influência no CA quando é incrementada a rugosidade em uma superfície, considerada

inicialmente sem ranhuras, mas que o material da superfície apresente o caráter hidrofílico/hidrofóbico com os respectivos ângulos iniciais, conforme mostrado no eixo y.

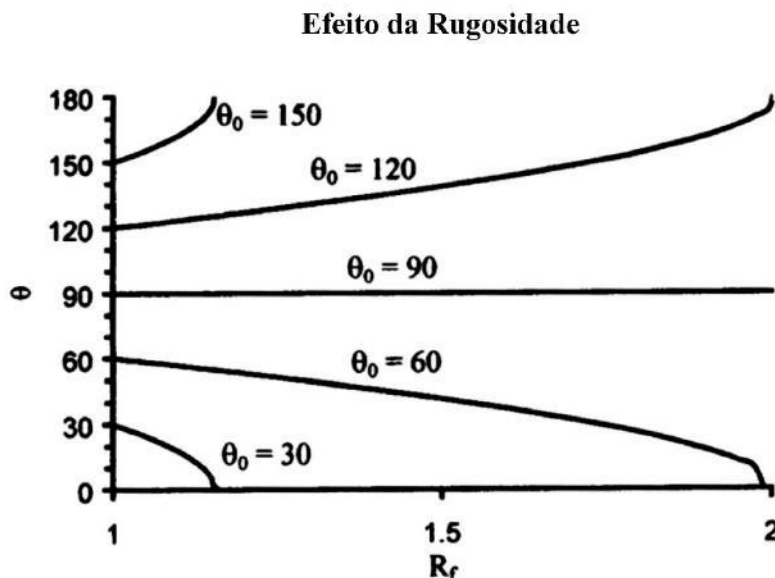


Figura 5. Variabilidade do CA (θ) em superfícies inicialmente lisas e suas respectivas variações durante o acréscimo de rugosidade [1].

Percebe-se que a tendência de uma superfície lisa é aumentar a hidrofilicidade ou a hidrofobicidade conforme aumento da rugosidade, considerando o caráter inicial de cada superfície. Se o material possui uma energia superficial intermediária, a molhabilidade irá permanecer estável com a variação da ranhura, como é o caso do CA de 90° . Entretanto, se apresenta uma energia elevada, a tendência é aumentar a molhabilidade pois haverá maior área de contato, conforme o aumento do fator de rugosidade. Em contraponto, a repelência aumentará com o aumento da rugosidade morfológica se o material apresentar baixa energia superficial, podendo atingir ângulo máximo de 180° .

Em 1944, Cassie-Baxter [44] definiram uma nova equação (Equação 5) para a medida do CA devido à existência de ar aprisionado entre os picos-vales da rugosidade e a gota presente na superfície. Desta forma, a gota mantém contato apenas com os picos da rugosidade e o ar aprisionado, como mostrado na Figura 6.

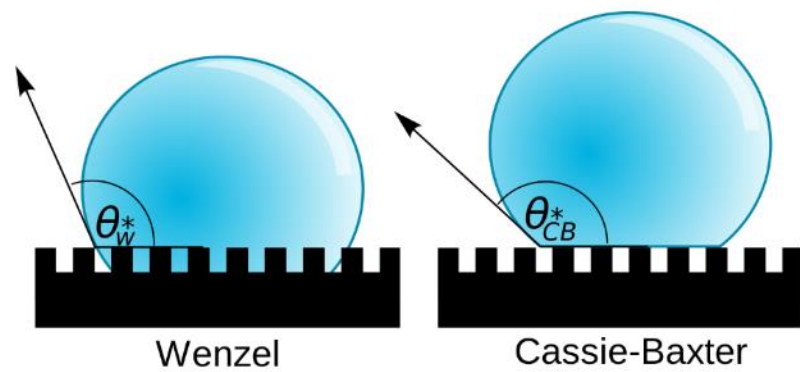


Figura 6. Representação da molhabilidade superficial usando os modelos de Wenzel (esquerda) e Cassie-Baxter (direita) [45].

Geralmente, o modelo de Cassie-Baxter é usado para superfícies superhidrofóbicas, ou seja, para ângulos de contato acima de 150° e ângulo de histerese inferior à 10° [43].

$$\cos \theta_{CB} = R_f \cdot f_{sl} \cdot \cos \theta_o - f_{la} \quad (\text{Equação 5})$$

Onde, f_{sl} e f_{la} representam a fração geométrica interfacial das áreas sólido - líquido e líquido - ar, respectivamente, em contato com a gota; R_f representa o fator de rugosidade, $\cos \theta_{CB}$ é o ângulo θ definido por Cassie-Baxter e $\cos \theta_o$ é o valor do CA inicial da superfície.

O efeito da rugosidade nos valores de ângulo de contato, aplicando o modelo de Cassie-Baxter, tendo como variável diferentes valores de f_{la} para três superfícies hidrofóbicas ($\theta_o = 90^\circ$, 120° e 150°) são mostrados na Figura 7 [42].

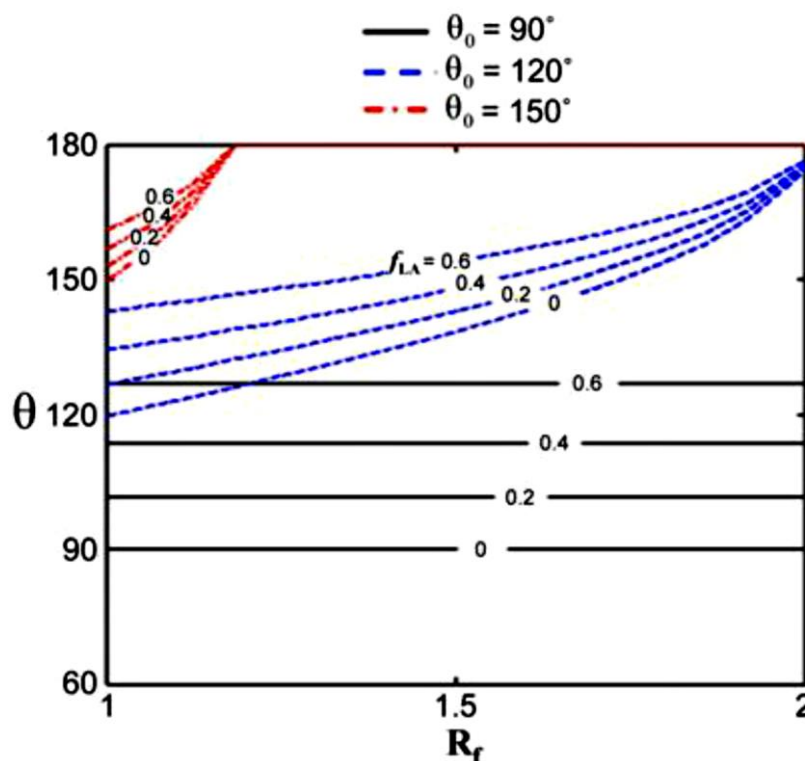
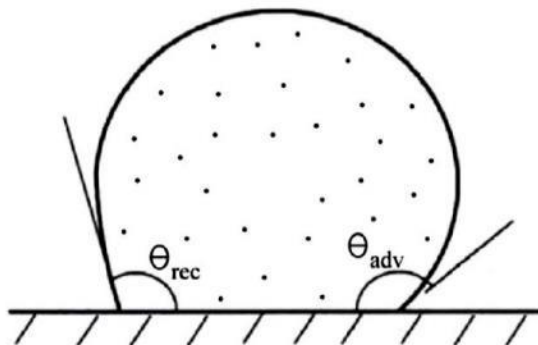


Figura 7. Relação do CA (θ) e o fator de rugosidade (R_f) para diferentes valores da fração de área líquido - ar (f_{la}) em superfícies hidrofóbicas [46].

O aumento do valor de f_{la} e R_f sobre a superfície hidrofóbica com ângulo de 90° mostrou-se indiferente, ou seja, para valores iguais ou menores de 90° a definição de Cassie-Baxter não se aplica devido ao caráter hidrofílico. Porém, para ângulos superiores a 120° nota-se que o acréscimo no CA é bastante pronunciado, atingindo CA superiores a 170° . O limite máximo de superhidrofobicidade, 180° , é obtido quando as duas variáveis, f_{la} e R_f , aumentam para a amostra com CA inicial de 150° .

Dentre as várias propriedades que são favorecidas pela hidrofobicidade de uma determinada superfície, se destaca a auto-limpeza (do inglês, “*self-cleaning*”) [47]. Para considerar uma superfície autolimpante é necessário que o CA estático seja igual ou superior a 150° e que o ângulo de histerese (θ_H) seja inferior a 10° [57–60]. O ângulo de histerese é dado pela diferença entre os ângulos de avanço, ângulo verificado quando a gota está aumentando de volume, (θ_{Adv}) e de recuo (θ_{Rec}), ângulo medido quando da redução do volume da gota, como ilustrado na Figura 8 (a). Aliado ao ângulo de avanço e regresso, a superhidrofobicidade de uma superfície é dada pelo ângulo dinâmico, considerando uma gota em movimento sobre a superfície sólida, como representado na Figura 8 (b) [57,61].

(a) **Ângulo de contato de histerese (θ_H)**



$$\theta_H = \theta_{adv} - \theta_{rec}$$

(b) **Ângulo de inclinação (α) para o deslizamento da gota**

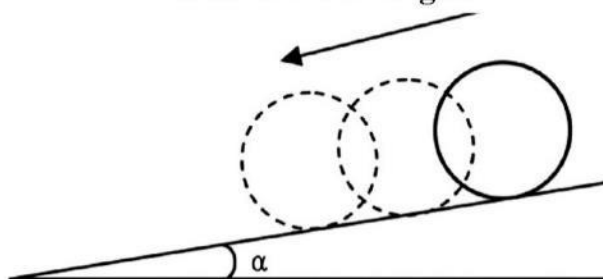


Figura 8. (a) CA de histerese definido pela diferença entre os CA de avanço e de regresso. (b) Tilt ou ângulo de inclinação da superfície para o começo do deslizamento da gota [46].

Um baixo $\Delta\theta_H$ indica que a superfície é homogênea, tanto química quanto fisicamente, sendo que a parte química se refere à homogeneidade do revestimento e a física é relacionada à rugosidade superficial. Nestas condições, a gota rola facilmente carregando consigo qualquer sujeira exposta sobre a superfície. Este efeito de deslizamento da gota, também chamado de “*roll-off*”, é indicado pelo tilt da superfície que deve apresentar um ângulo inferior a 10° de inclinação, representado pelo ângulo α na Figura 8 (b). Fisicamente, este efeito é dito como a energia dissipada durante o movimento do líquido ao longo da superfície sólida [48].

A molhabilidade superficial também apresenta outra classificação, quando o CA estático é acima de 150° e o ângulo de histerese é superior a 10° . Neste caso, a superfície aparenta boa hidrofobicidade, mas, a gota fica fortemente aderida ao substrato quando da inclinação da superfície (tilt). Neste caso, ocorre o chamado “efeito pétala” que é definido como um estado de molhabilidade impregnada por Cassie-Baxter. Esse estado também

descrito como uma transição entre os modelos de Wenzel e Cassie-Baxter está relacionado com o tamanho e o formato da rugosidade superficial [53]. O nome descrito para representar este estado, efeito pétala, deve-se às pétalas da rosa vermelha. A rosa apresenta elevado ângulo de contato, porém, a gota fica impregnada devido à rugosidade presente na superfície, como mostrado na Figura 9.

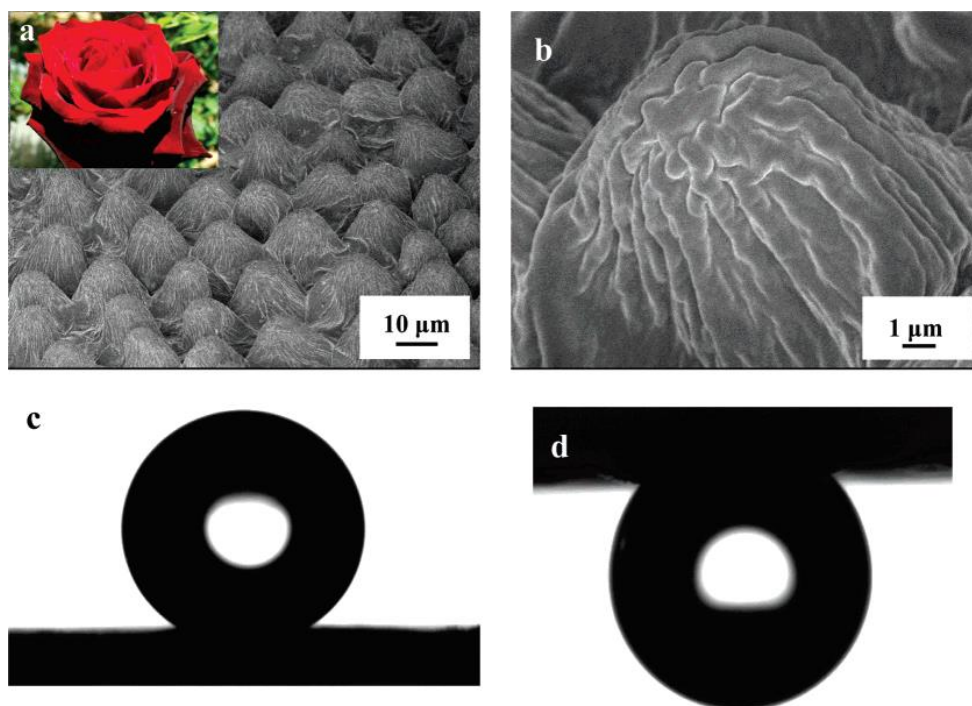


Figura 9. Microscopia eletrônica de varredura de uma pétala de rosa vermelha mostrando (a) a rugosidade como microsferas interligadas e (b) nano – pregas presente no topo das esferas; (c) gota de água na superfície da pétala com CA de $152,4^\circ$ indicando a superhidrofobicidade e (d) a gota suspensa quando a pétala é virada em lado oposto [53].

Na Figura 9 (a) é observado, na escala de $10\mu\text{m}$, uma rugosidade em formato semelhante a esferas, mas, ao aproximá-la para $1\mu\text{m}$, verifica-se a presença de rugosidade, de 730nm , que está presente na superfície das microsferas, as quais foram denominadas de nano-pregas. A estrutura destas ranhuras, presentes em escala menor ao volume da gota, proporciona elevada aderência na superfície líquida, impedindo o deslizamento da mesma. Este efeito, do estado impregnado, acontece quando o volume de água é inferior a $10\mu\text{L}$. Neste caso, o peso da gota é pequeno quando comparado com a força de tensão superficial da pétala, assim, a gota fica aderida à superfície. Quando o volume da gota é superior a $10\mu\text{L}$, o balanço entre o peso e a tensão superficial é atingido, nesta condição

a gota irá rolar facilmente. Outras pétalas tais como o lírio chinês Kafir e o girassol também apresentam elevado CA estático e alto ângulo de histerese [53].

3.1.2 Energia Livre Superficial

A molhabilidade de uma superfície deve-se ao contato físico entre as fases líquida e sólida, sendo que o nível máximo das interações que ocorrem entre estas fases é em escala atômica, ou seja, a molhabilidade depende da energia dos átomos que compõem a superfície do material e do líquido. Outros fatores que influenciam no balanço dinâmico da energia superficial são as interações intermoleculares, polaridade, força eletrostática e gravitacional [54].

Os átomos presentes no interior de um corpo sólido completam todas as suas ligações. Entretanto, os átomos da superfície possuem menor número de átomos vizinhos ocorrendo, assim, a instabilização química dos átomos presentes na superfície devido às ligações incompletas, ou seja, sobra de par de elétrons ou carga elétrica na camada de valência. Um exemplo, são as células hexagonais compactas, HC, que possuem denso empacotamento, onde um átomo presente no interior da célula está ligado a outros 12 átomos, enquanto os átomos superficiais interagem com 9 átomos apenas, ou seja, 25% da energia dos átomos que compõem a superfície ou interface do material que apresenta esta estrutura cristalina encontra-se instabilizada. Considerando-se a soma da energia de todos os átomos superficiais, atinge-se um excesso de energia que é denominado, termodinamicamente, como energia livre superficial [34,35].

A energia livre superficial, representada pelo símbolo γ , quando associada para superfícies sólidas ou interfaces, a unidade de medida é dada em energia por unidade de área (mJ/m^2) ou, equivalentemente, força por unidade de distância (mN/m ou dina/cm) que é usada para tensão superficial. A nomenclatura de tensão superficial, geralmente, é utilizada para descrever a energia livre superficial para os líquidos. Quando a gota de água é formada, se faz necessário uma energia extra para formar a superfície da gota, que é representada com o formato esférico. Neste formato, a gota apresenta a menor tensão superficial, ou seja, o equilíbrio das moléculas que compõem a gota do líquido é atingido quando se organiza de tal forma, apresentando a menor área superficial. Quando se trata de um mesmo líquido, as forças de coesão são responsáveis por manter as moléculas de

água unidas. Na Figura 10 é possível verificar, ilustrativamente, a interação que ocorre entre os átomos que se encontram na superfície e no interior de um líquido [56].

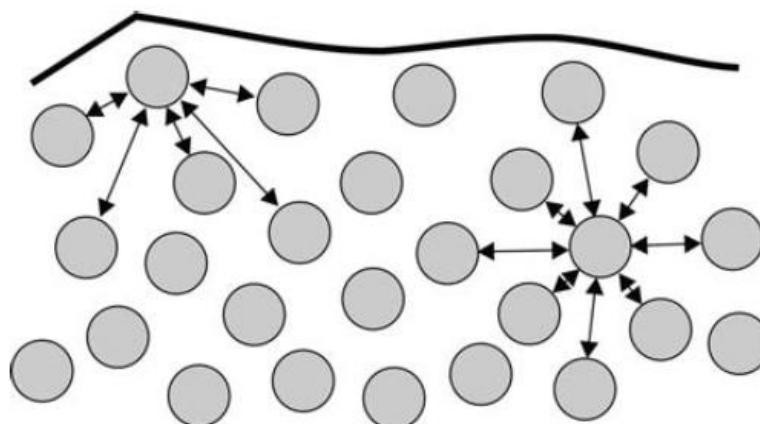


Figura 10. Direção das forças de coesão que atuam sob os átomos presentes na superfície de um líquido, à esquerda, e no interior, à direita [56].

Observando a Figura 10, nota-se que a molécula presente no interior do líquido distribui uniformemente, com as moléculas vizinhas, a força atrativa de coesão, tendo como resultante a força igual a zero. No entanto, as moléculas que estão presentes na superfície apresentam forças coesivas somente para o interior do líquido, ou seja, as moléculas da superfície encontram-se desequilibradas, apresentando força resultante diferente de zero, assim, como acontece para as superfícies sólidas. Então, quando uma molécula começa a se mover longe da superfície, as forças de coesão puxam-na novamente para o líquido, criando assim uma tensão na superfície devido à instabilidade dos átomos que a compõe. Desta forma, a tensão superficial pode ser escrita, termodinamicamente, conforme a Equação 6:

$$\gamma = \frac{dW}{dA} \quad (\text{Equação 6})$$

Onde, a tensão superficial (γ) é descrita como o trabalho (w), reversível, necessário para aumentar a área (A) da superfície líquida. Em outras palavras, a tensão superficial é interpretada como o trabalho (força) realizado por unidade de área (comprimento) contra a força coesiva do líquido para mover as moléculas do interior do volume da gota para a superfície. Em temperatura ambiente, por exemplo, a tensão superficial da água é 72,75 dina/cm e 487 dina/cm para o mercúrio, interpretando estes números, isto significa que o trabalho realizado para mover uma molécula de água é cerca de sete vezes menor do que a força necessária para mover uma molécula de mercúrio. Ou

seja, a força de ligação ou energia de coesão dos átomos de mercúrio são maiores quando comparados com a água [56].

Quando a área superficial de um líquido aumenta, uma quantidade de trabalho é realizada para mover os átomos ou moléculas do volume do líquido para uma nova posição de equilíbrio, sendo essa quantidade de trabalho realizada, dividida pela nova área superficial, correspondente à tensão superficial. No entanto, este trabalho é reversível, momentaneamente, quando a área do líquido é reduzida para a área original; neste instante, os átomos ou moléculas se movimentam das regiões de maior energia superficial para o interior do volume da gota, regiões de menor energia. Para a maioria dos líquidos, o movimento entre as posições da superfície e volume ocorrem a uma curta distância, cerca de diâmetros atômico ou moleculares, conseqüentemente, os líquidos de baixa viscosidade liberam rapidamente a energia superficial. Desta forma, a tensão superficial dos líquidos não mudam quando há alteração na área ($\partial\gamma/\partial A = 0$), entretanto, a energia superficial para os materiais sólidos aumentam, pois quanto maior a área, maior energia superficial [57].

A energia livre superficial depende, diretamente, das interações moleculares que ocorrem em cada material, sendo influenciados pelo tipo de ligação. A ligação covalente é a ligação mais forte em magnitude, ou seja, a energia necessária para dissociar esta ligação é maior entre os demais tipos de ligações. Como consequência, devido à elevada estabilização da ligação atômica, os materiais que apresentam este tipo de ligação, geralmente possuem baixa energia livre superficial, como é o caso de muitos polímeros, se destacando o politetrafluoretileno, mais conhecido como TEFLON. Em sequência, as pontes de hidrogênio, que são formadas entre o hidrogênio e o flúor, oxigênio ou nitrogênio possuem a segunda maior energia de ligação, precisando de 20 kJ/mol para romper a ligação. As atrações entre as cargas parciais nas moléculas polares, interação dipolo-dipolo, atrações instantâneas de momentos dipolo em moléculas não polares e forças de Van Der Waals são exemplos de ligações mais fracas [56].

Na Tabela 1 se mostra a energia necessária para a dissociação das ligações, ou seja, a quebra das ligações moleculares.

Tabela 1. Tipos de ligações químicas e energia necessária para desassociá-las [56].

Tipo de Interação	Energia de Dissociação (kJ/mol)
Ligação covalente	400
Ponte de Hidrogênio	20
Dipolo – dipolo	0,3 – 2
Força de Van Der Waals	2

A molhabilidade e a adesão são fenômenos que ocorrem na superfície sólida devido à elevada energia livre superficial. A estabilização de gotas líquidas na forma esférica para minimizar a área superficial e a aglomeração de pequenas gotas líquidas em gotas maiores limitando a relação volume/superfície são exemplos de fenômenos atribuídos à energia livre superficial. Concluindo, a gota líquida ao entrar em contato com a superfície sólida, adotará uma configuração geométrica de forma que minimize a energia total do sistema líquido – sólido. A forma geométrica da gota, ou o ângulo de contato adquirido, dependerá da energia livre superficial do sólido e da tensão superficial do líquido em estudo. Se a tensão superficial do líquido é maior do que a diferença da energia livre superficial do sólido e da energia interfacial sólido – líquido ($\gamma_L > \gamma_S - \gamma_{SL}$), a gota apresentará um CA hidrofóbico, caso contrário, se a tensão superficial da gota for inferior à diferença ($\gamma_L < \gamma_S - \gamma_{SL}$), a gota se espalhará pela superfície sólida.

Na Tabela 2 se apresenta a variação da energia livre superficial, denominada de tensão crítica superficial (γ_c), segundo Shafrin [58], conforme a composição química da superfície de materiais sólidos.

Tabela 2. Tensão crítica superficial de superfícies com baixa energia [38].

Constituição Superficial	γ_c à 20°C (mN/m)
<i>Superfícies de Fluorcarbono</i>	
-CF ₃	6
-CF ₂ H	15
-CF ₃ e -CF ₂ -	17
-CF ₂ -	18
-CH ₂ -CF ₃	20
-CF ₂ -CFH-	22
-CF ₂ -CH ₂ -	25
-CFH-CH ₂ -	28
<i>Superfícies de Hidrocarbonetos</i>	
-CH ₃ (cristal)	20-22
-CH ₃ (monocamada)	22-24
-CH ₂ -	31
-CH ₂ - e =CH-	33
borda anel fenil	35
<i>Superfícies de Clorocarbono</i>	
-CClH-CH ₂ -	39
-CCl ₂ -CH ₂ -	40
=CCl ₂	43
<i>Superfícies de Hidrocarbonetos Nitrados</i>	
-CH ₂ ONO ₂ (cristal)	40
-C(NO ₂) ₃ (monocamada)	42
-CH ₂ NHNO ₂ (cristal)	44
-CH ₂ ONO ₂ (cristal)	45

Analisando a Tabela 2, observa-se que materiais que são compostos por fluorocarbono e hidrocarbonetos proporcionam menor energia livre superficial. Quando uma superfície com morfologia rugosa apresenta estas composições químicas, baixos níveis de molhabilidade são atingidos.

3.1.3 Superhidrofobicidade na natureza e estruturas superficiais

O exemplo mais reconhecido de planta superhidrofóbica encontrada na natureza é a folha de lótus (*Nelumbo nucifera*) que é caracterizada pelo elevado CA estático ($\theta > 150^\circ$) e baixo ângulo de histerese, favorecendo a propriedade autolimpante, conforme observar-se nas Figura 11 (a-c). Este conjunto de estrutura morfológica, Figura 11 (d-f), encontrada na planta, as mantém intactas, mesmo com o impacto da chuva, removendo todo o líquido independentemente do tamanho da partícula e composição química (sujeiras) [68,69].

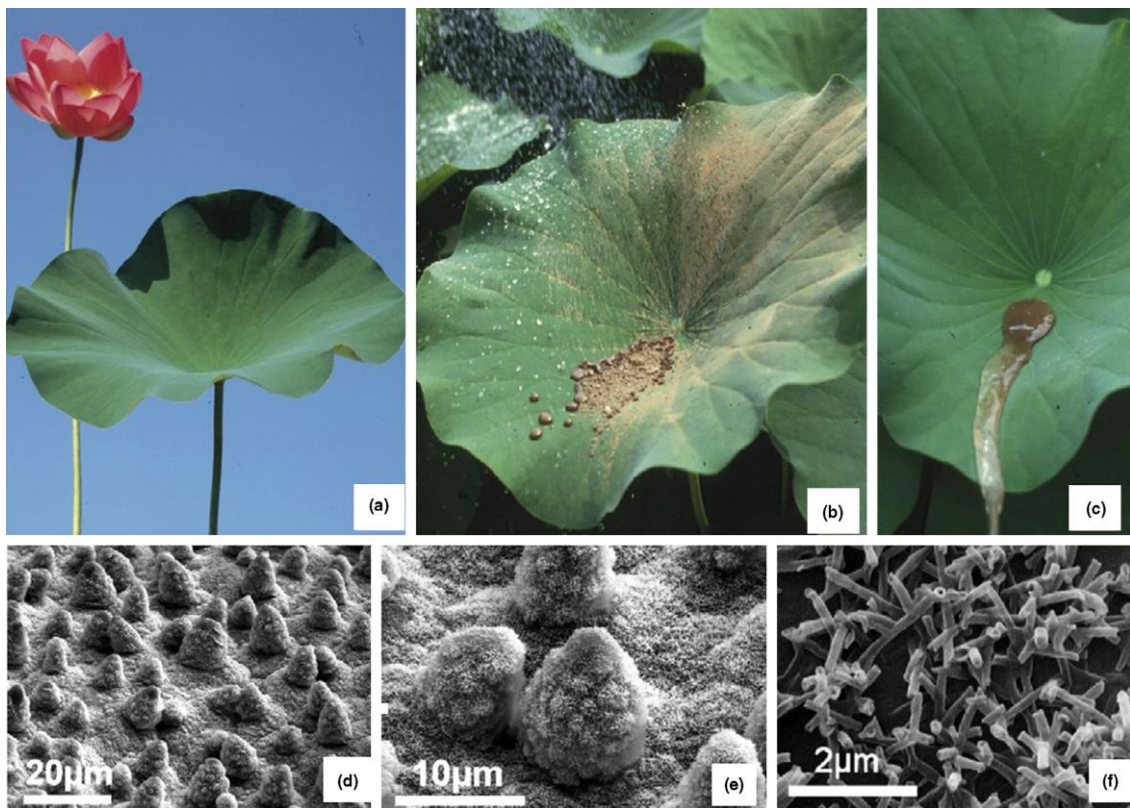


Figura 11. Imagens da folha de lótus (*Nelumbo nucifera*) (a) na presença de sujeira (b) e a propriedade self-cleaning (c); representação da rugosidade superficial (d) na escala micro (e) e nano (f) [61].

A *Salvinia molesta* é uma espécie de samambaia que apresenta caráter superhidrofóbico, a qual se encontra flutuando sob a água, como representado na Figura 12 (a). Diversos pelos multicelulares, ou simplesmente a unidade de repetição que proporciona a rugosidade presente nas folhas, no lado superior, apresenta uma estrutura hierárquica complexa (semelhante ao batedor de ovos) Figura 12 (b). Esta morfologia apresentada na ponta é responsável pelo caráter superhidrofóbico da planta. A haste da estrutura, Figura 12 (c), retém uma camada de ar na superfície mesmo quando submersa por água durante dias [68-70].

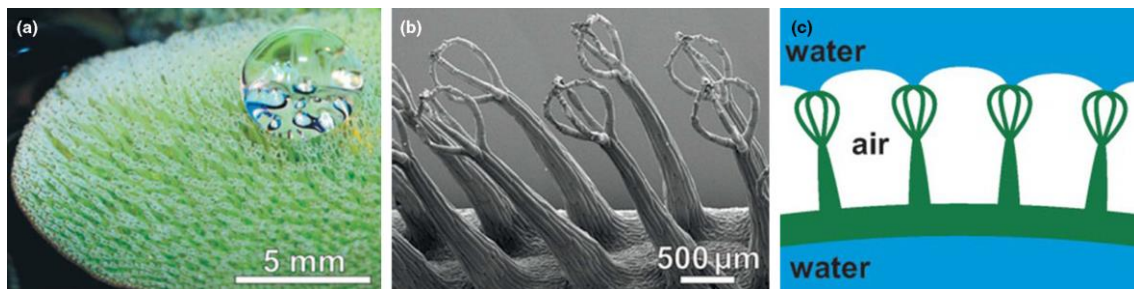


Figura 12. Folha superhidrofóbica de *Salvinia molesta* em diferentes magnificações (a) e (b) e a representação da camada de ar retida entre a rugosidade superficial da folha (c) [59].

A planta *O. microdasys* mais conhecida como cactus é uma das espécies presente na natureza mais complexa quando se trata de superfícies superhidrofóbicas devido à estrutura presente nos aglomerados de agulhas, ou clusteres, que nela se encontram aderidos, Figura 13 (a-c). A estrutura superficial da agulha que compõe o cluster (d) apresenta três variações, onde a ponta contém farpas orientadas (e), no meio apresenta ranhuras (f-g) e a base é composta por tricomas estruturados em cinta (d). A integração destas estruturas contribui para a capacidade da planta em coletar água da chuva e de nevoeiros.

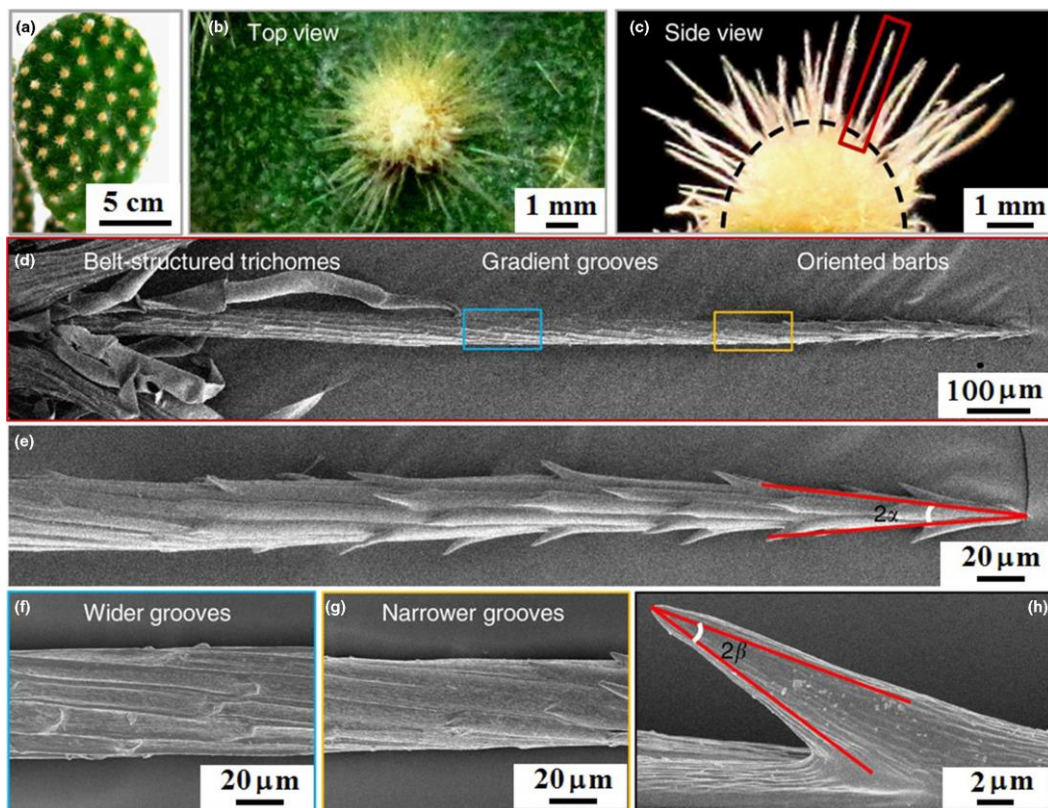


Figura 13. Estrutura superficial do cactus (a) com os clusters; (b-c) imagem ótica de um cluster e espinhos que compõe a estrutura; (d) imagem obtida através do MEV apresentando as três regiões do espinho (e) imagem do topo do espinho; (f-g) ranhuras presentes na parte estreita e mais espessa do espinho e (h) imagem de um único espinho presente na estrutura das agulhas [59].

A complexidade da estrutura do cactus deve-se ao fato de uma única agulha apresentar todos os estágios de hidrofobicidade, ou seja, desde a hidrofiliabilidade até a superhidrofobicidade, como mostrado na Figura 14. Na ponta da estrutura da agulha a superfície apresenta-se completamente molhável para facilitar a coleta ou a aderência da água. Entretanto, no meio da estrutura a hidrofobicidade aumenta, facilitando o deslizamento da gota até chegar na região superhidrofóbica, na haste, favorecendo a coleta das gotas de água.

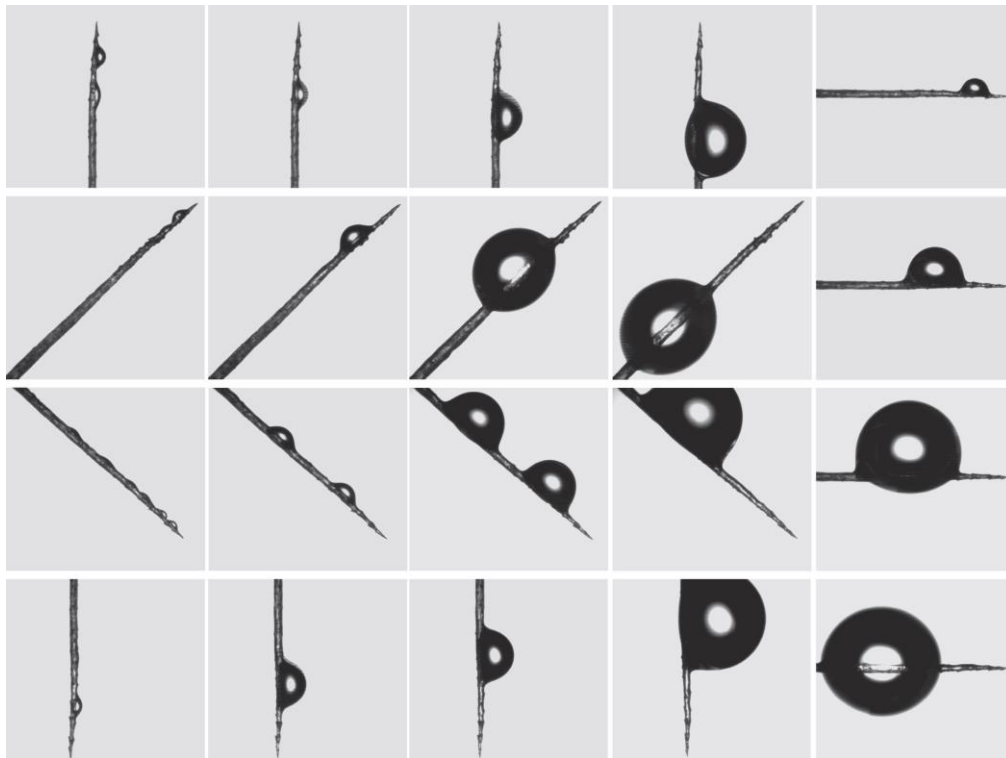


Figura 14. Imagens de microscopia ótica da coleta de água pela agulha do cactus em vários estágios [62].

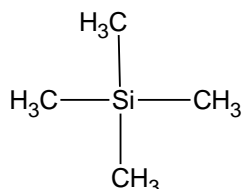
3.2 Silanos e Superfícies Superhidrofóbicas

Os silanos oferecem excelentes propriedades de proteção à corrosão e de adesão com revestimentos orgânicos, sendo conhecidos, também, como agentes de acoplamento. Estas propriedades provêm da capacidade que os silanos possuem de formar ligações tanto com superfícies inorgânicas quanto orgânicas, por apresentarem na sua estrutura molecular uma parte inorgânica e outra orgânica, sendo, assim, definidos como compostos híbridos. Os grupos orgânicos apresentam propriedades de materiais poliméricos, aumentando a flexibilidade e características funcionais ao revestimento. Já, os grupos inorgânicos fornecem propriedades de materiais cerâmicos, aumentando a resistência, durabilidade e adesão ao substrato metálico [72,73].

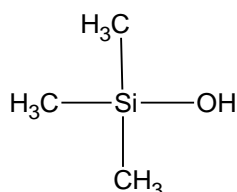
3.2.1 Nomenclaturas e Classificações

A nomenclatura dos silanos pode ser dividida conforme as estruturas básicas devido a alteração de elementos químicos presentes em cada molécula [65]. Entre elas se destacam:

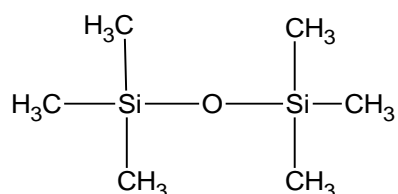
- I) Silanos: Os silanos são moléculas compostas por um átomo de silício, sendo denominados de alquil silanos. Esta molécula corresponde aos alcanos, tendo a substituição do átomo de carbono por silício.



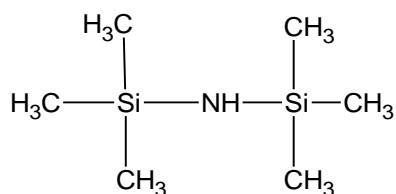
- II) Silanóis: é a molécula de silano onde pelo menos um dos grupos alquil foi substituído por uma hidroxila.



- III) Siloxanos: são moléculas de silano ligadas através de um átomo de oxigênio. Os siloxanos correspondem aos éteres onde os átomos de carbono ligados ao oxigênio são substituídos por átomos de silício.



- IV) Silazanos: são moléculas de silano ligadas por um átomo de nitrogênio. Os silazanos correspondem às aminas, onde os átomos de carbono ligados ao nitrogênio são substituídos por átomos de silício.



Outra classificação é realizada conforme a quantidade de átomos de silício por molécula, dividindo-se entre mono-silanos e bis-silanos. Os mono-silanos apresentam fórmula geral $X_3Si(CH_2)_nR'$ onde X representa o grupo alcoóxi hidrolisável da molécula, assim como o metóxi (OCH_3) ou etóxi (OC_2H_5), e R' é um grupo organofuncional tal como o vinil ($-HC=CH_2$), mercapto ($-SH$) ou amino ($-NH_2$). Os bis-silanos tem dois átomos de silício por molécula, apresentando a estrutura geral $X_3Si(CH_2)_nR'_m(CH_2)_nSiX_3$, onde R' representa o grupo organofuncional e seis grupos alcoóxi hidrolisáveis (SiX_3), enquanto os mono-silanos apresentam três ou quatro. Assim, as moléculas de silano (mono-silanos e bis-silanos) podem se apresentar como funcionais, quando há a presença de um grupo funcional orgânico (R'), ou não-funcionais. A Figura 15 mostra a estrutura química do mono-silano funcional (a) e do bis-silano não-funcional (b).

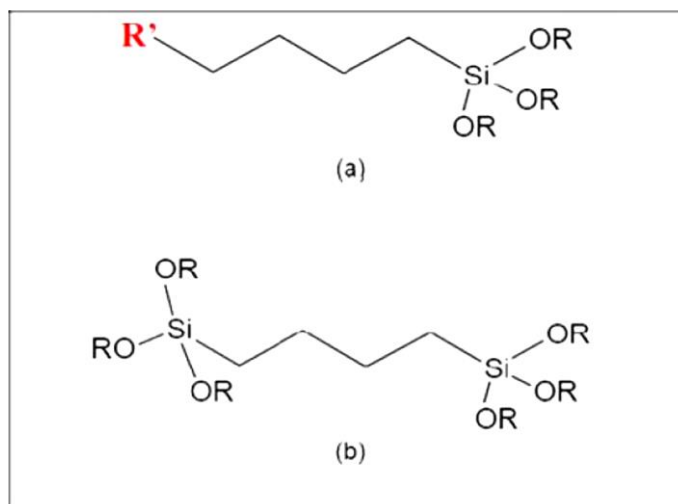


Figura 15. Estrutura química do (a) mono-silano funcional e (b) bis-silano não funcional [66].

Geralmente, os bis-silanos oferecem maior capacidade de formar filmes espessos e compactos, devido à presença de maior quantidade de grupos alcóxi hidrolisáveis para formar ligações com os demais átomos presentes na solução/deposição do revestimento. Os mono-silanos e bis-silanos que geralmente são empregados na obtenção de revestimentos estão apresentados na Tabela 3, com a respectiva fórmula estrutural.

Tabela 3. Nomenclatura dos silanos mais usuais na aplicação de revestimentos em substratos metálicos [45, 46].

Organoalcoxisilanos (abreviação)	Fórmula
Mono-silanos funcionais	
Viniltriacetoxissilano (VTAS)	$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{Si}(\text{OCOCH}_3)_3$
Viniltriethoxissilano (VTES)	$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$
Viniltrimetoxissilano (VTMS)	$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$
γ -Aminopropiltriethoxissilano (γ -APTES)	$\text{NH}_2-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$
γ -Mercaptopropiltrimetoxissilano (MPTMS)	$\text{SH}-(\text{CH}_2)_3-\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$
3-Glicidoxipropiltrimetoxissilano (GPTMS)	$\text{CH}_2\text{OCHCH}_2\text{O}(\text{CH}_2)_3-\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$
3-Metacriloxipropiltrimetoxissilano (MPS)	$\text{CH}_3\text{CCH}_2\text{COO}(\text{CH}_2)_3-\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$
γ -Ureidopropiltriethoxissilano (γ -UPS)	$\text{NH}_2-\text{CO}-\text{NH}-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$
Mono-silanos não funcionais	
Metiltrimetoxissilano (MTMS)	$\text{CH}_3-\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$
Metiltriethoxissilano (MTES)	$\text{CH}_3-\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$
Tetraethoxissilano (TEOS)	$\text{Si}-(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$
Bis-silanos funcionais	
Bis-(trimetoxissililpropilamino) (Bis-amino)	$(\text{CH}_3\text{O})_3\text{Si}-(\text{CH}_2)_3-\text{NH}-(\text{CH}_2)_3-\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$
Bis-(triethoxissililpropiltetrasulfide) (Bis-sulfur)	$(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_3\text{Si}-(\text{CH}_2)_3-\text{S}_4-(\text{CH}_2)_3-\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$
N, N' – Bis[(3-trimethoxissilil)propil]etilenodiamina	$(\text{CH}_3\text{O})_3\text{Si}-(\text{CH}_2)_3-\text{NH}-(\text{CH}_2)_2-\text{NH}-(\text{CH}_2)_3-\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$
Bis-silanos não funcionais	
Bis-1,2-(triethoxissililetano) (BTSE)	$(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_3\text{Si}-\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$
Bis-1,6-(trimetoxissilil)hexano	$(\text{CH}_3\text{O})_3\text{Si}-(\text{CH}_2)_6-\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$
Bis-1,2-(trimetoxissilil)decano	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_7-(\text{CH}_3\text{O})_3\text{Si}-(\text{CH}_2)_2-\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$

Os silanos funcionais são empregados, geralmente, quando deseja-se melhorar a adesão do metal com a camada polimérica, ou seja, os silanos exercem a função como agentes de acoplamento, fornecendo melhor adesão entre as fases inorgânicas e orgânicas. Esta característica convém ser escolhida conforme a compatibilidade e reatividade do grupo funcional do silano com a tinta que será utilizada. Já, os silanos não-funcionais são conhecidos como agentes reticuladores (*cross-linking*), os quais geralmente são utilizados como revestimento final sobre o substrato metálico. Os silanos não-funcionais se destacam pelo efeito barreira, inibindo o contato eletrolítico com o substrato metálico.

Quando da presença de longas cadeias carbônicas, os silanos apresentam a propriedade hidrofóbica/superhidrofóbica [78,79] .

3.2.2 Limpeza da superfície metálica

A oxidação espontânea da superfície metálica que ocorre quando em contato com a atmosfera ou proveniente dos tratamentos térmicos, minimizam a aderência dos revestimentos. Assim, a preparação da superfície é um fator importante para a obtenção de um revestimento com boa aderência ao substrato metálico. Além dos óxidos, o processo de limpeza visa remover qualquer contaminação presente, como sujeiras, óleos ou graxas. O preparo da superfície metálica pode ser realizado por tratamentos químicos, mecânicos ou limpeza com solventes [70].

Muitos estudos mostram a importância do tratamento alcalino, pois proporciona o aumento da concentração de hidroxilas na superfície metálica (Me-OH). O tratamento superficial deve ser realizado após a etapa de retirada do óxido e do desengraxe com detergente comercial ou com solventes (propanona e etanol) e, antes da aplicação da camada de silano. A limpeza neutra e ácida não favorecem o aumento das hidroxilas quando comparadas à limpeza alcalina. Após a limpeza superficial, as amostras metálicas devem ser lavadas com água corrente e deionizada e secadas em corrente de ar. Nesta etapa, quando as amostras são molhadas, não devem mais apresentar o fenômeno da quebra d'água, ou seja, a superfície do metal é completamente molhada pela água [80,81].

3.2.3 Processo de hidrólise e condensação

Para realizar o processo de deposição do revestimento, é necessário a preparação do silano que se baseia em duas etapas: a hidrólise e a condensação. A maioria dos silanos, devido à sua natureza hidrofóbica, necessita de uma grande quantidade de solvente orgânico, tal como etanol ou metanol para a preparação da solução, ou seja, grande parte dos silanos possui limitada solubilidade em água e por isso devem ser dissolvidos em solventes apropriados, de modo a favorecer a reação de hidrólise [73]. A hidrólise é uma etapa de preparação da solução para silanização que antecede a aplicação do revestimento ao metal. A hidrólise do silano, realizada comumente em misturas de água e etanol, conduz à formação de grupos silanol (Si—OH) da desassociação dos grupos alcóxi presentes nas extremidades da molécula de silano. O alto teor de etanol, entre 90-95%,

empregado na preparação do revestimento, melhora a solubilidade dos silanos e aumenta o tempo de estocagem das soluções [74]. Entretanto, para evitar a elevada emissão de VOC's (compostos orgânicos voláteis), tem sido fabricadas soluções com 50% em volume de etanol e 50% de água deionizada. A água otimiza o tempo de hidrólise dos grupos alcóxis em silanóis além de diminuir o risco de inflamabilidade [75]. Na Figura 16 se mostra o esquema de hidrólise e condensação do γ -aminopropiltrietoxissilano (γ -APS).

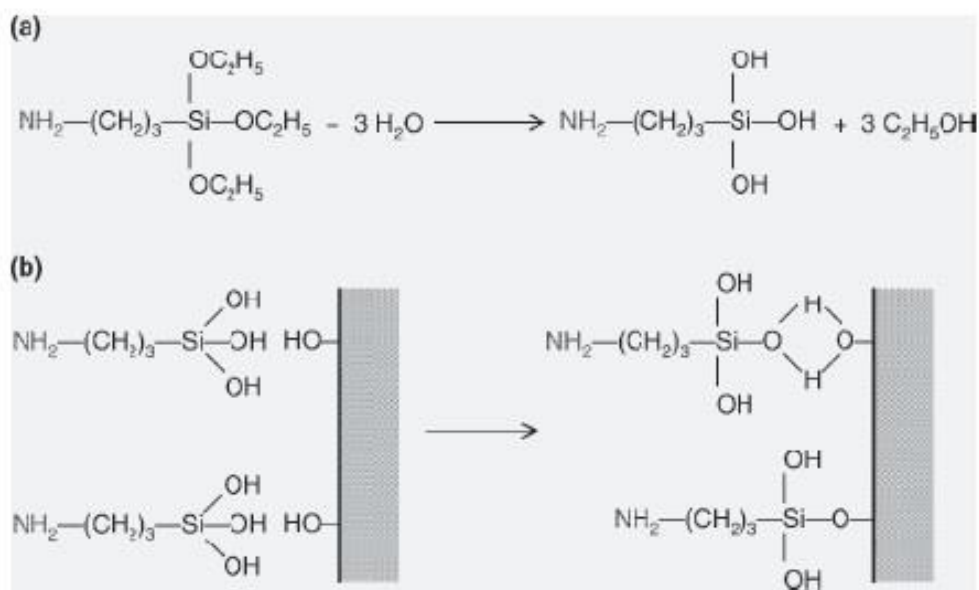


Figura 16. Hidrólise da molécula γ -aminopropiltrietoxissilano (a) e o processo de condensação (b) [56].

Na Figura 16 (a), inicialmente, se apresenta a molécula do γ -APS que na presença de moléculas de água ocorre o processo de hidrólise transformando os grupos etóxi ($-\text{OC}_2\text{H}_5$) em hidroxilas ($-\text{OH}$). Na Figura 16 (b) as hidroxilas presentes na molécula do γ -APS se ligam através das pontes de hidrogênio com as hidroxilas presentes na superfície metálica, provenientes do tratamento superficial. Durante o processo de condensação das moléculas de silano, há a estabilização da ligação entre o revestimento e o metal, por ligações covalentes, conhecidas como metalosiloxano. Ainda nesta etapa ocorre a liberação de moléculas de água devido ao processo de cura (condensação) do revestimento [76]. O processo de deposição do silano ocorre a partir do momento em que o substrato entra em contato com a solução hidrolisada, sendo que a diferença do pH do substrato previamente desengraxado em meio alcalino favoreça a deposição quando em contato com a solução hidrolisada em meio ácido.

Os silanos solúveis em água apresentam maior hidrofiliçidade quando comparados com os silanos baseados em álcool, mesmo após o processo de cura. Assim, os silanos que são hidrolisados na presença de solventes orgânicos oferecem maior resistência à corrosão. A solubilidade e a estabilidade das reações de hidrólise e condensação dependem de alguns fatores, tais como: valor do pH da solução, natureza do grupo funcional, concentração de silano e solvente e o tempo de hidrólise. Dentre estes, o pH da solução é considerado o parâmetro mais importante devido ao controle da estabilidade do silano em solução, já que as reações de hidrólise e condensação são catalisadas tanto em meio ácido como básico [69].

3.2.4 Concentração de silano e pH da solução

A espessura do revestimento de silano depende diretamente da concentração utilizada, uma vez que a quantidade de silano hidrolisado condiz, praticamente, com a quantidade disponível na solução. Lembrando que durante o preparo da solução é perdida certa quantidade de silano que fica aderido aos materiais de laboratório geralmente utilizados durante a obtenção do revestimento.

Portanto, uma concentração mais elevada de silano fornece uma cobertura mais homogênea e espessa, conseqüentemente, melhores propriedades de resistência à corrosão. Franquet *et al* [77] analisaram diferentes concentrações e tempo de cura do Bis-1,2-(trietoxisilil)etano (BTSE) em Al pela verificação de espessura utilizando as técnicas de espectroscopia elipsométrica (SE) e ensaios de impedância (EIS). A Figura 17 mostra a variação da espessura em função da concentração de BTSE utilizado na solução.

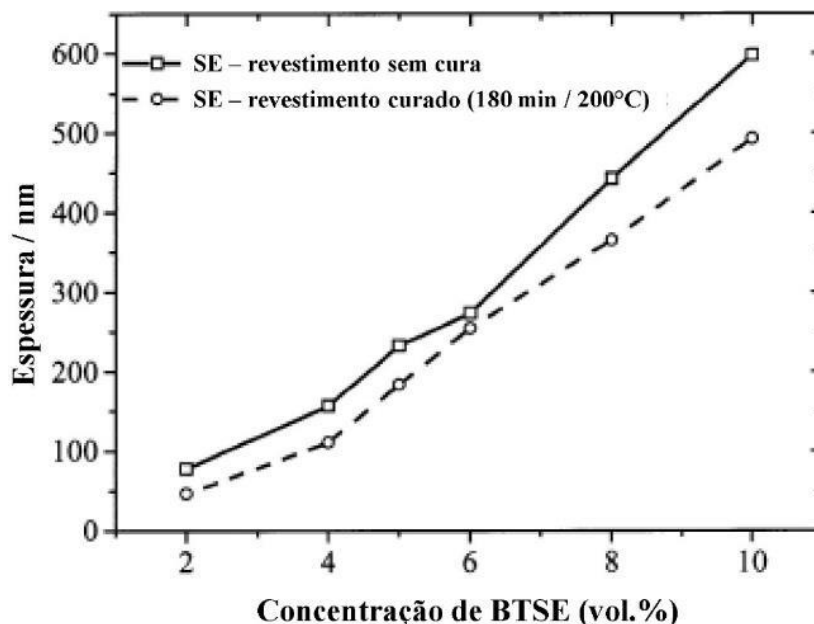


Figura 17. Espectroscopia elipsométrica comparando a espessura do revestimento curado (180 min/200°C) e sem cura em função da concentração de BTSE utilizado na solução [77].

Observa-se no gráfico que há uma redução na espessura do filme depositado, após a cura do revestimento, de 20 – 30 %. A diferença da espessura é devido à reticulação da cadeia polimérica, ou seja, durante a cura ocorrem as reações de condensação do silano transformando o silanol $[(OH - Si) - (OH - Si)]$ em siloxano $(-O - Si - O-)$, liberando moléculas de água e tornando a camada menos porosa e mais densa. Na Figura 18 se mostra a influência da variação da concentração de BTSE frente à resistência à corrosão utilizando a EIE.

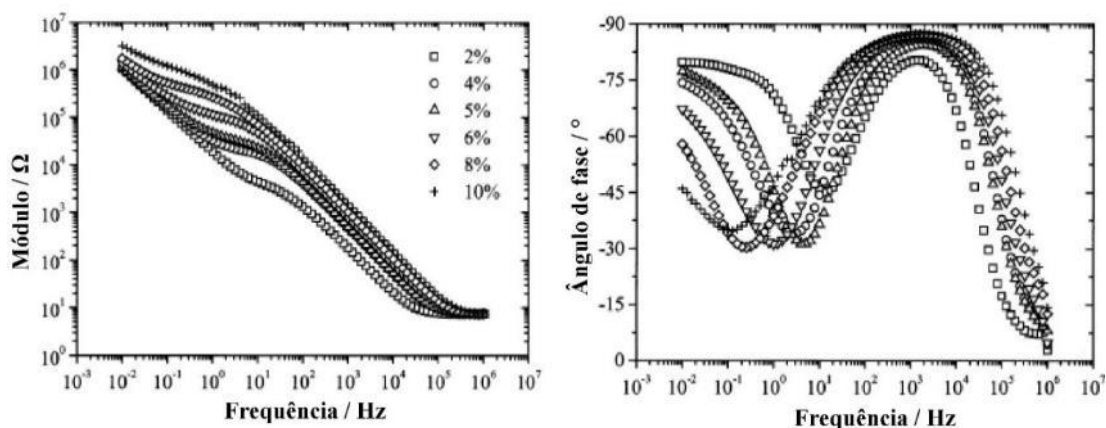


Figura 18. EIE variando a concentração (%) de BTSE em 2, 4, 5, 6, 8 e 10% utilizando a solução eletrolítica 0,39 Mol/L de Na_2SO_4 [77].

Os espectros de impedância apresentam duas constantes de tempo, à fase em altas frequências atribui-se a resistência do filme de silano devido ao efeito barreira. Em baixas frequências ocorre a reação eletrolítica com a camada de óxido de alumínio. Franquet e colaboradores [77] mencionam que as amostras com as concentrações de 2% e 4% de silano são irreprodutíveis devido à heterogeneidade da fina camada do revestimento depositado. A resistência do filme aumenta de forma linear com o aumento da concentração de silano, enquanto a capacitância reduz.

Outro parâmetro que influencia a eficiência da deposição do revestimento é o pH, sendo este o determinante da taxa de hidrólise e condensação do silano. Durante o tempo de hidrólise do silano ocorrem, simultaneamente, reações de condensação na solução, assim, o pH influencia diretamente na velocidade da polimerização ou na formação de hidroxilas (-OH) a partir da hidrólise das moléculas de silano. Na Figura 19 se mostra a taxa de hidrólise e condensação do silano em função do pH da solução.

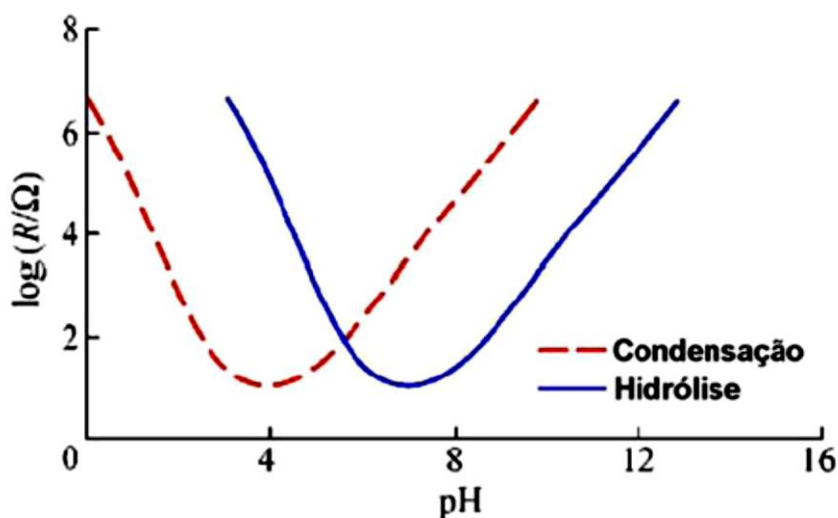


Figura 19. Taxas de hidrólise e condensação das moléculas de silano em função do pH [76].

Verifica-se na Figura 19 que as taxas das reações de hidrólise e condensação dos silanos podem ser elevadas tanto em meio ácido ou básico. Para a formação de um filme de silano uniforme espera-se obter, em solução, o maior número de hidroxilas pela hidrólise dos grupos alcoóxi. Estas reações são favorecidas, principalmente, em pH ácido onde têm-se uma elevada taxa de hidrólise e a menor velocidade de condensação. Quando as reações de hidrólise ocorrem em meio básico, uma elevada taxa de condensação das

moléculas também é favorecida e neste caso as hidroxilas ligam-se entre si, polimerizando o silano [78,79]. A condensação do silano em solução torna-o turvo e com coloração branca quando polimerizado completamente (gel).

Xue e colaboradores [78] estudaram a variação do pH da solução do γ -glicidopropiltrimetoxisilano em função do tempo e da extensão da hidrólise. O ajuste do pH alcalino foi realizado utilizando KOH e HCl para o pH ácido. Observando a Figura 20, conclui-se que a curva da solução A com pH 6 apresenta uma lenta taxa de hidrólise em função do tempo, enquanto as curvas B – pH 4 (pH natural após mistura dos reagentes) e C com pH 3,5 hidrolisam rapidamente. Na condição da curva A ocorre a condensação parcial das moléculas em solução apresentando a extensão da curva de hidrólise incompleta com o decorrer do tempo monitorado. A curva C hidrolisa levemente mais rápido do que a solução com pH 4.

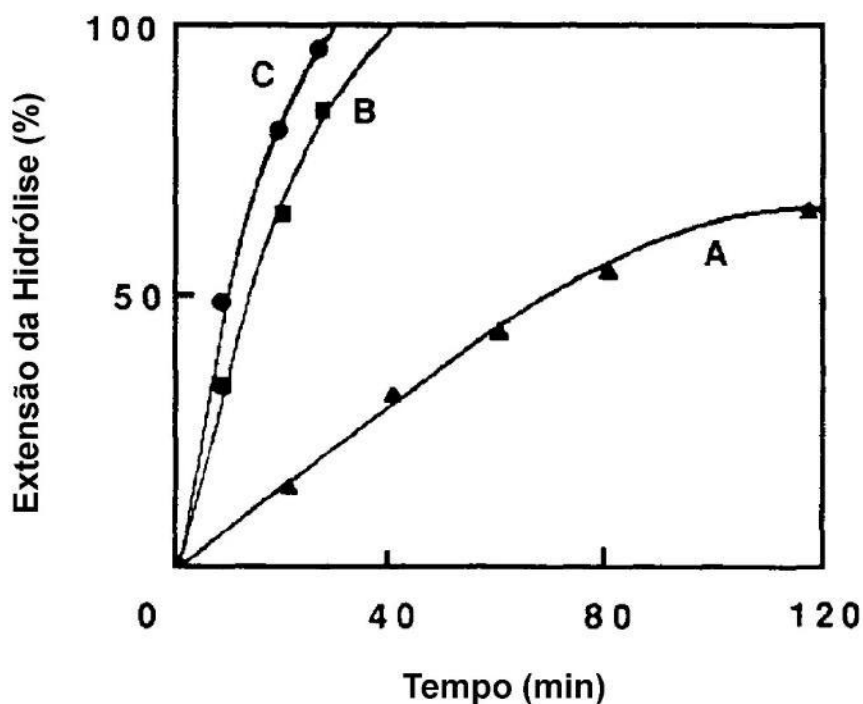


Figura 20. Hidrólise do γ -GPS em solução aquosa com diferentes valores de pH: (a) pH 6 ajustado com KOH, (b) pH 4 sem adição de HCl ou KOH e (c) pH 3,5 com HCl [78].

A influência do pH para a hidrólise de cada silano pode ser modificada conforme a cadeia molecular. Assim como pode-se observar nas Figuras 19 e 20, a maioria dos silanos apresentam maior taxa de hidrólise em pH ácido e alguns silanos ressaltam-se destas condições. Na Figura 21 é reportado um estudo de 3 silanos diferentes com as mesmas proporções de reagentes para a hidrólise em solução. O metiltrimetoxisilano

representado pela curva (a), hexiltrimetoxisilano (b) e metiltripropoxisilano (c) foram avaliados em diferentes condições de pH.

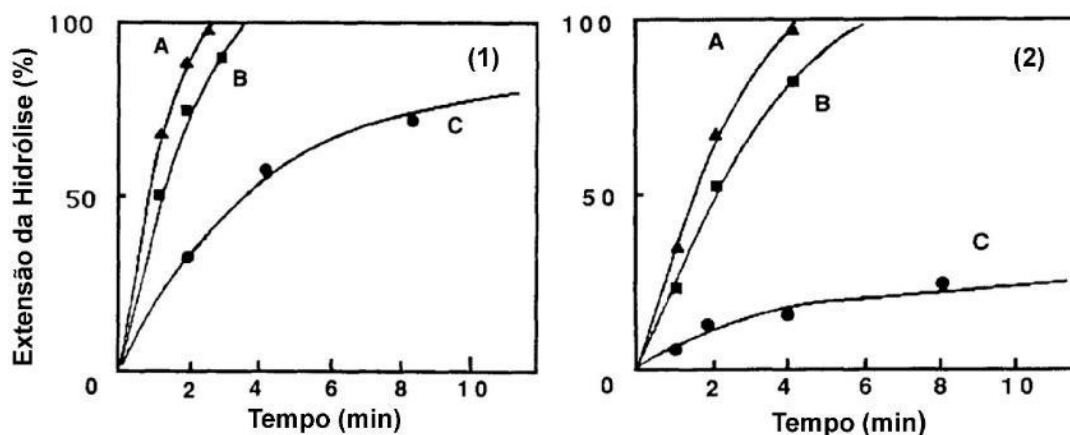


Figura 21. Hidrólise dos silanos (A) metiltrimetoxisilano, (B) hexiltrimetoxisilano e (C) metiltripropoxisilano em solução aquosa com propanona ajustados para pH 3 com HCl no gráfico 1 (esquerdo) e pH 6,5 com KOH, gráfico 2 (direito) [78].

Na Figura 21 observa-se que a taxa de hidrólise do metiltripropoxisilano apresenta um lapso significativo em relação aos demais silanos estudados. Esta variação aponta que o tamanho do grupo propoxi, maior que o metóxi, produz um efeito estérico, reduzindo a taxa de hidrólise. Entretanto, a diferença entre os silanos (A) e (B), não são fortemente influenciados quanto à taxa de hidrólise devido à sua composição. Mas, observando os gráficos (1) e (2) da Figura 21, nota-se que a taxa de hidrólise dos silanos é afetada pela variação do pH da solução de 3 para 6,5, respectivamente.

As curvas A e B apresentam uma diminuição relativamente pequena na taxa de hidrólise quando comparadas com a curva C, afirmando assim, que alguns silanos são influenciados fortemente com a variação do pH, além da estrutura molecular [78]. Em outras palavras, os silanos hidrofílicos hidrolisam-se facilmente em meio aquoso, outros apresentam solubilidade em soluções aquosas com solventes orgânicos e os silanos que apresentam caráter hidrofóbico são catalisados em soluções com elevados percentuais de solventes orgânicos.

O pH da solução é um parâmetro determinante para a produção da solução de revestimentos à base de silanos. Almeja-se na produção de filmes que a solução esteja no estado líquido, conhecida para os silanos, como solução sol. Geralmente, isto ocorre com pH ácido, onde as taxas das reações de condensação são baixas e as de hidrólise são altas. Em caso oposto, as reações de condensação são favorecidas, ocorrendo ligações dentro da solução entre as moléculas de silano e, conseqüentemente, a formação do gel

(gelificação). A partir do gel é possível obter produtos derivados do silano, como pó, xerogel, aerogel e cerâmica densa.

3.2.5 Tempo e Temperatura de cura

As reações de condensação dos silanos ocorrem naturalmente, mesmo quando em solução com pH e solventes apropriados para a hidrólise, formando ligações siloxano Si-O-Si. Simultaneamente com este processo, quando em contato com o substrato metálico, ocorrem as ligações de ponte de hidrogênio entre as hidroxilas do silano com as do substrato, como explicado no item 3.2.3. Quando este processo ocorre sem o controle do tempo e temperatura, a transformação das ligações ocorre lentamente e de forma incompleta. Entretanto, quando estes parâmetros são controlados, ocorre a aceleração deste processo, tornando o filme mais espesso, conseqüentemente, menos poroso e com melhores propriedades do efeito barreira [77].

Schaftinghen e colaboradores [74] verificaram a influência do processo de cura utilizando três silanos diferentes. O método de secagem das amostras foi realizado por rotação, do inglês “*spinning*”, com velocidade de 2000 rpm. A temperatura de cura, à pressão atmosférica, foi de 100°C para os silanos aminopropiltriétoxissilano (APS), bis(trimetoxissililpropil)amino (BAS) e 200°C para o silano bis-1,2-(triétoxissilil)etano (BTSE) com os respectivos tempos de 20, 30 e 60 min. A Figura 22 apresenta graficamente a espessura dos filmes com e sem (“*fresh film*”) o processo de cura dos filmes depositados sobre substrato de aço.

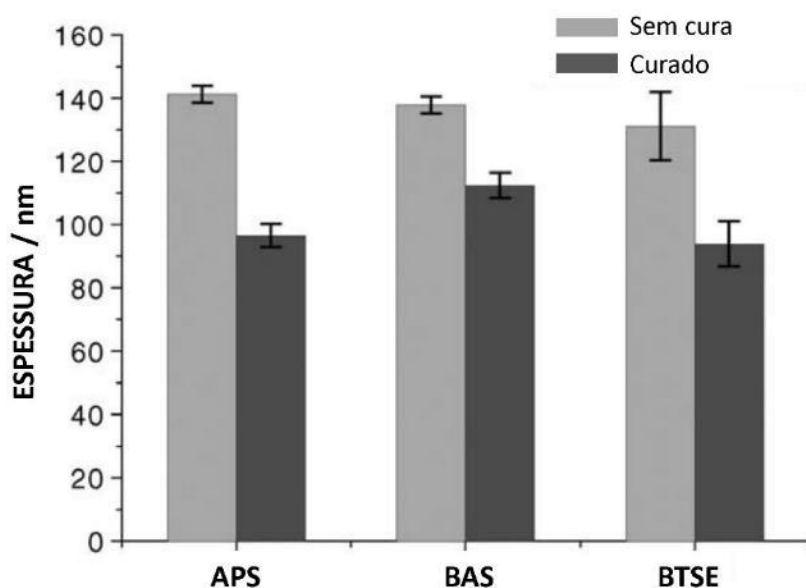


Figura 22. Espessura média e desvio padrão dos filmes de silanos APS, BAS e BTSE com e sem o processo de cura [74].

Conclui-se, a partir da Figura 22, que para todas as amostras avaliadas houve uma redução na espessura dos filmes depositados após o processo de cura, indicando que ocorreu a densificação do filme devido ao aumento da reticulação, “*cross-linking*”, ou seja, a transformação das ligações silanóis para siloxanos. Durante esta conversão ocorre a evaporação do excesso de solventes utilizados na solução além, da liberação de moléculas de água devido a transformação das pontes de hidrogênio em ligações metalosiloxano. A redução da espessura dos filmes foi de 32% APS, 18% BAS e 28% BTSE após cura.

Observando a Figura 22, nota-se que o BTSE apresentou uma redução na espessura de 28% em 60 min de cura à 200°C e o APS, em 20 min à 100°C, apresentou redução de 32%. Geralmente, o tempo e temperatura de cura oscilam conforme as características dos silanos, entre funcionais ou não-funcionais e de acordo com cadeia molecular. A variação do tempo de cura ocorre de 0 a 180 minutos e com temperaturas de até 250°C. A cura do filme contribui para a formação de um revestimento ordenado melhorando o desempenho da camada de silano. Quando ocorre a reticulação do filme de silano, tornando-o mais espesso, simultaneamente, melhores propriedades anticorrosivas serão obtidas. O filme menos poroso dificulta a transfusão dos íons, melhorando as propriedades anticorrosivas [67,70,73].

3.2.6 Silanos hidrofóbicos e superhidrofóbicos

A fabricação de superfícies hidrofóbicas a base de silanos depende de alguns fatores, se destacando a substituição orgânica, a extensão da cobertura superficial, a distribuição de grupos hidroxilas sobre a superfície para a ancoragem do revestimento e a presença de grupos residuais que não reagiram, tanto do silano como da superfície. Geralmente os hidrocarbonetos alifáticos e hidrocarbonetos fluorados, apolares, são os principais substituintes que permitem que a molécula de silano induza a hidrofobicidade do revestimento.

Sabe-se que a maioria dos substratos que requerem a aplicação de revestimentos são polares, ou seja, são facilmente molhados pela água. No entanto, a aplicação de filmes hidrofóbicos contorna esta polaridade do substrato, tornando-o impermeável. Durante o processo de deposição do filme sobre o substrato, as hidroxilas estão presentes na molécula de silano e encontram-se, também, adsorvidas ao substrato. Quando da presença das hidroxilas, aqui descritas como grupos residuais que permanecem após o processo de condensação, tornam-se “sítios” de adsorção de água. Assim, para a fabricação de um revestimento hidrofóbico “bem-sucedido” deve-se eliminar as hidroxilas (ligações de hidrogênio) e proteger o substrato polar de qualquer interação com a água, através da interface apolar [75,76].

A hidrofobicidade ou hidrofiliabilidade de uma superfície, geralmente, é descrita pelo CA formado com a água. Entretanto, esta forma não é um bom indicador para verificar a molhabilidade do substrato por outros líquidos. Sendo assim, a tensão superficial é a melhor forma de representar esta propriedade. Líquidos com tensão superficial inferior a tensão crítica da superfície indica que esta será molhada, caso a tensão superficial do líquido seja superior a tensão crítica da superfície, esta será impermeável. A Tabela 4 apresenta a relação dos silanos mais usuais na fabricação de revestimentos hidrofóbicos e superhidrofóbicos e, também, a tensão crítica superficial de alguns substratos metálicos e poliméricos, considerando a superfície livre de umidade.

Tabela 4. Relação de silanos, metais e polímeros com as respectivas tensões críticas superficiais (γ_c – dines/cm) [79].

Tensão Crítica Superficial (γ_c)			
Material	γ_c	Material	γ_c
Heptadecafluordeciltriclorosilano	12	Poli(tetrafluoretileno)	18.5
Octadeciltriclorosilano	20 – 24	Parafina	25.5
Metiltrimetoxisilano	22.5	Vidro	30
Nonafluorhexiltrimetoxisilano	23	Poli(clorotrifluoetileno)	31
Viniltriethoxisilano	25	Poli(propileno)	31
Etiltrimetoxisilano	27	Polietileno	33
Propiltrimetoxisilano	28.5	Poli(estireno)	34
Trifluorpropiltrimetoxisilano	33.5	Polimetilmetacrilato	39
3-(2-aminoetil) - aminopropiltrimetoxisilano	33.5	Cloreto de Polivinil	39
p-toliltrimetoxisilano	34	Feniltrimetoxisilano	40
cianoetiltrimetoxisilano	34	Poli(etilenotereftalato)	43
Aminopropiltriethoxisilano	35	Cobre	44
Cloropropiltrimetoxisilano	40.5	Alumínio	45
Mercaptopropiltrimetoxisilano	41	Aço	46
Glicidoxipropiltrimetoxisilano	42.5	Nylon 6/6	45-46
		Sílica fundida	78
		Dióxido de Titânio	91
		Óxido Férnico	107
		Óxido de Estanho	111

Existem três classificações de molhabilidade superficial considerando a tensão crítica superficial (γ_c). As superfícies que apresentam γ_c superiores a 45 dines/cm são consideradas hidrofílicas, à medida que este parâmetro aumenta, a diminuição no CA é esperada e, conseqüentemente, a adsorção de qualquer líquido ao substrato será maior. O comportamento hidrofóbico é observado pelas superfícies que apresentam γ_c inferiores a 35 dines/cm. Neste intervalo, associado com a hidrofobicidade, as superfícies apresentam caráter oleofílico, isto é, apresentam molhabilidade superficial por óleos hidrocarbonetos. As superfícies com tensão crítica inferiores a 20 dines/cm resistem a umidificação tanto

por água como por óleos hidrocarbonetos, ou seja, são consideradas superhidrofóbicas e oleofóbicas. As tensões críticas superficiais apresentadas na Tabela 4 foram verificadas utilizando substratos sem a presença de rugosidade superficial.

3.3 Ácidos Graxos

Os ácidos carboxílicos são cadeias que contêm um ou mais grupos de ácido orgânico (COOH). Devido à grande variedade de ácidos carboxílicos existentes, uma gama de propriedades é apresentada conforme a variação do comprimento da cadeia carbônica, estrutura molecular e a presença de grupos funcionais. Alguns exemplos de ácidos multifuncionais são: ácido cítrico, fumárico, málico, succínico e itacônico. As principais aplicações deste grupo na indústria é como acidulantes de alimentos e na fabricação de resinas poliéster. As principais fontes naturais de obtenção dos ácidos carboxílicos são de fontes animais e vegetais. Atualmente, os métodos de produção dos ácidos carboxílicos se baseiam em sínteses químicas utilizando o petróleo como fonte de matéria-prima ou fermentação de carboidratos. Na Figura 23 se apresenta os ácidos carboxílicos mais usuais com a respectiva estrutura química [61].

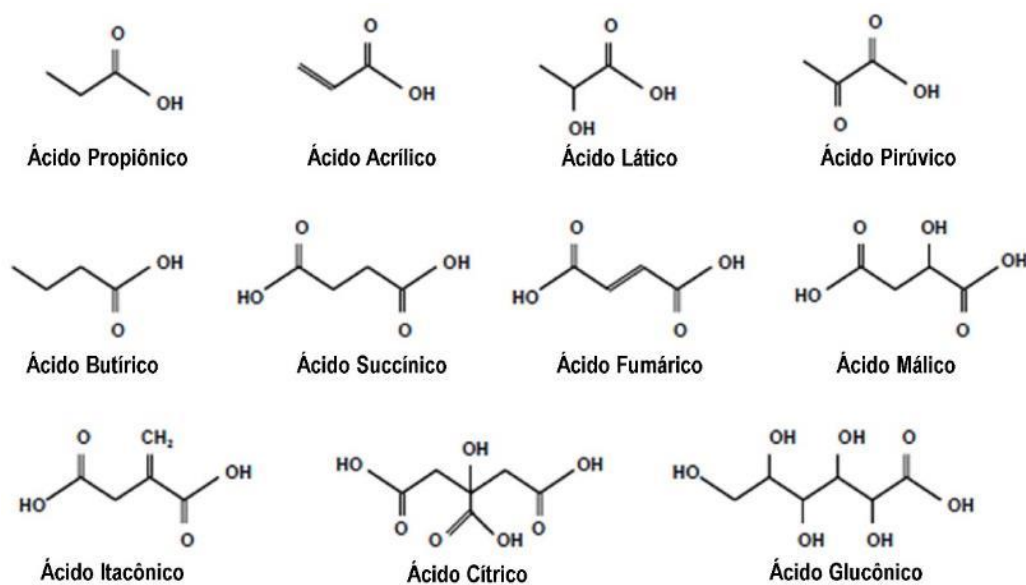


Figura 23. Estrutura química dos principais ácidos carboxílicos [81].

Devido à grande variedade de ácidos carboxílicos, estes são divididos em subgrupos e são classificados conforme a existência de cadeias saturadas, mono e poli – insaturadas, presença de cicloalcanos, alenos e grupos funcionais. Muitas pesquisas

reportam a utilização de ácidos carboxílicos como revestimento para superfícies metálicas devido ao caráter apolar que a cadeia carbônica oferece. Os principais ácidos utilizados para este fim baseiam-se nos que apresentam cadeia carbônica saturada, destacando-se o ácido esteárico [31,78,79], palmítico [80,81], oleico [82,83], láurico [84,85] e mirístico [90].

Os ácidos carboxílicos saturados apresentam 4 classificações, conforme o comprimento da cadeia, sendo divididos em cadeia carbônica pequena ($C_1 - C_5$), média ($C_6 - C_{24}$), longa ($C_{25} - C_{40}$) e muito longa ($C_{40} - C_{60}$). Os ácidos carboxílicos ou, também conhecidos como, ácidos graxos “*fatty acids*” (FAs) apresentam fórmula geral $H-(CH_2)_n-COOH$. Os ácidos graxos saturados encontram-se na natureza como FAs livres puros, como sais de FAs ou como parte de moléculas mais complexas conhecidas como lipídios. Na Tabela 5 se apresenta os ácidos carboxílicos saturados compostos por até C_{30} , com os respectivos nomes convencionais, fórmula química, massa molecular e temperatura de fusão e ebulição [91].

Os ácidos graxos tornaram-se interessantes para aplicação como revestimentos devido ao elevado grau de hidrofobicidade e o baixo custo de produção/aquisição. A insolubilidade dos ácidos saturados aumenta conforme o aumento da cadeia carbônica, tornando-os mais apolares, ou seja, diminuindo a interação com a água. Conseqüentemente, o aumento de carbonos na cadeia molecular eleva o ponto de ebulição, deixando-os menos voláteis e diminuindo o odor. Assim, dentre os ácidos referenciados acima, para a fabricação de revestimentos, o ácido esteárico foi selecionado devido a longa cadeia carbônica, C_{18} , e a elevada temperatura de ebulição, esperando obter maior estabilidade molecular e melhores propriedades anticorrosivas.

Tabela 5. Relação de ácidos graxos alifáticos [87,88].

Nome	Fórmula química	Massa molecular (g/mol)	T. Fusão (°C)	T. Ebulição (°C)
Ácido Fórmico	CH ₂ O ₂	46.03	-	100.7
Ácido Acético	C ₂ H ₄ O ₂	60.05	-	117.9
Ácido Propiônico	C ₃ H ₆ O ₂	74.08	-	140.99
Ácido Butírico	C ₄ H ₈ O ₂	88.12	-	163.53
Ácido Valérico	C ₅ H ₁₀ O ₂	102.13	-	186.53
Ácido Capróico	C ₆ H ₁₂ O ₂	116.16	-3	205
Ácido Enântico	C ₇ H ₁₄ O ₂	130.19	-7,5	223
Ácido Caprílico	C ₈ H ₁₆ O ₂	144.22	16,5	239.3
Ácido Pelargônico	C ₉ H ₁₈ O ₂	158.24	12,4	270
Ácido Cáprico	C ₁₀ H ₂₀ O ₂	172.27	31,6	280
Ácido Undecílico	C ₁₁ H ₂₂ O ₂	186.30	28,5	225
Ácido Láurico/Vúlvico	C ₁₂ H ₂₄ O ₂	200.33	43,8	236
Ácido Tridecílico	C ₁₃ H ₂₆ O ₂	214.35	41,4	250.5
Ácido Mirístico	C ₁₄ H ₂₈ O ₂	228.38	54,2	257
Ácido Pentadecílico	C ₁₅ H ₃₀ O ₂	242.41	52,1	215
Ácido Palmítico	C ₁₆ H ₃₂ O ₂	256.43	62,8	271
Ácido Margárico	C ₁₇ H ₃₄ O ₂	270.46	61,3	219
Ácido Estearico	C ₁₈ H ₃₆ O ₂	284.50	69,6	282
Ácido Nonadecílico	C ₁₉ H ₃₈ O ₂	298.52	68,7	237
Ácido Aracídico	C ₂₀ H ₄₀ O ₂	312.54	75,3	300
Ácido Heneicosílico	C ₂₁ H ₄₂ O ₂	326.57	-	236
Ácido Beênico	C ₂₂ H ₄₄ O ₂	340.60	80	263
Ácido Tricosílico	C ₂₃ H ₄₆ O ₂	354.35	-	-
Ácido Lignocérico	C ₂₄ H ₄₈ O ₂	368.63	84,2	257
Ácido Cérico	C ₂₆ H ₅₂ O ₂	396.69	87,7	271
Ácido Heptacosílico	C ₂₇ H ₅₄ O ₂	410.41	-	-
Ácido Montânico	C ₂₈ H ₅₆ O ₂	424.75	90,9	285
Ácido Nonacosílico	C ₂₉ H ₅₈ O ₂	438.44	-	-
Ácido Melíssico	C ₃₀ H ₆₀ O ₂	452.46	93,6	299

3.3.1 Ácido esteárico

O ácido esteárico (SA) é um ácido carboxílico saturado que apresenta C₁₈ em sua estrutura molecular (CH₃(CH₂)₁₆CO₂H). Quanto maior a cadeia carbônica dos ácidos graxos, menor a solubilidade em água. A solubilidade de 1g de SA em 100g de água é de 0,0003, verificando assim a alta apolaridade deste ácido frente ao meio aquoso. Para a fabricação da solução, os solventes orgânicos como o etanol, metanol e propanona são mais indicados para dissolver os FAs com cadeia carbônica longa. Além da solubilidade em solventes, a tensão superficial é outro parâmetro importante para verificar a molhabilidade de materiais ou revestimentos com diversos líquidos. Entretanto, a tensão superficial dos ácidos graxos, no estado líquido, diminui conforme o comprimento da cadeia carbônica, ou seja, quanto menor a cadeia, menor a tensão superficial. Na Tabela 6 se mostra a tensão superficial em relação ao tamanho da cadeia carbônica à 75°C [88,89].

Tabela 6. Tensão interfacial dos ácidos graxos saturados à 75°C verificados com água [92].

Ácido Graxo	Tensão Interfacial (mN/m)
C ₆	2,1
C ₈	5,8
C ₁₀	8,0
C ₁₂	8,7
C ₁₄	9,2
C ₁₆	9,4
C ₁₈	9,5

Observa-se que os ácidos com cadeias menores (C₆ e C₈) se tornam mais suscetíveis a miscibilidade com a água, devido à menor tensão superficial que estes ácidos apresentam quando aquecidos à 75°C. De acordo com a análise, o SA, C₁₈, apresenta tensão superficial de 9,5 mN/m. Os FAs no estado líquido que apresentam maiores tensões interfaciais com outros líquidos, neste caso a água, indicam maior coalescência molecular, ao contrário, se apresenta baixa tensão interfacial indica menor força de ligação intermolecular, tornando-o mais hidrofílico e volátil.

3.3.2 Mecanismo de ligação com o substrato

Várias pesquisas descrevem [21,24,78] o mecanismo de formação do revestimento superhidrofóbico de SA sobre a camada de óxido metálico. O procedimento para a formação da ligação, SA – substrato, é similar para a maioria dos trabalhos [28,31,90]. O grupo carboxílico ($-\text{COOH}$), lado polar da molécula do SA, adere-se por pontes de hidrogênio com as hidroxilas ($-\text{OH}$) presentes na superfície metálica (Me), que ficam aderidas ao substrato devido ao tratamento em solução alcalina. Durante a etapa de secagem do revestimento, ocorre a liberação de moléculas de água ($-\text{H}_2\text{O}$) devido à transformação das pontes de hidrogênio em ligações covalentes ($\text{Me}-\text{O}-\text{CO}-\text{CH}_2-$), conforme está representado na Figura 24 [103].

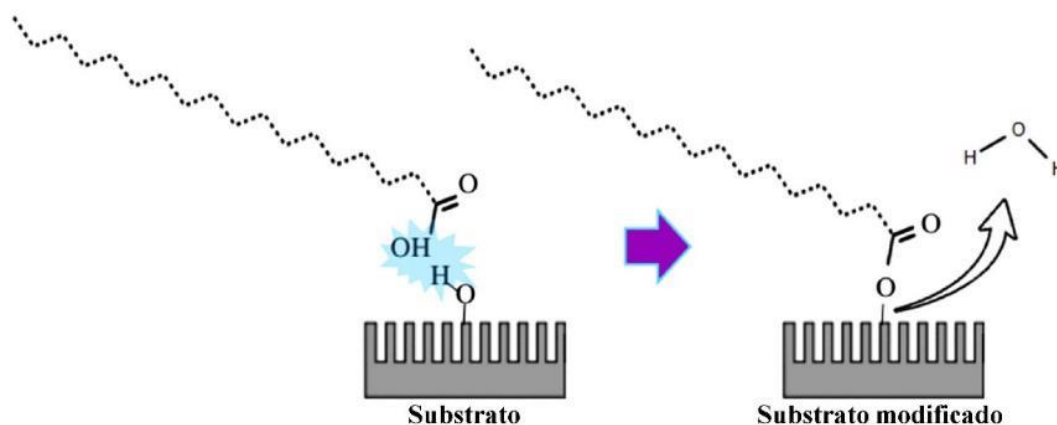


Figura 24. Representação da adesão e ligação do revestimento de SA com o substrato metálico [95].

No trabalho desenvolvido por Cui e colaboradores [83], estes mencionam a deposição do SA sobre substrato de magnésio formando um ângulo de $27,78^\circ$, ou seja, a cadeia carbônica do SA não estabelece uma ligação com o substrato totalmente vertical. A Figura 25 mostra as etapas de formação do filme de SA [96].

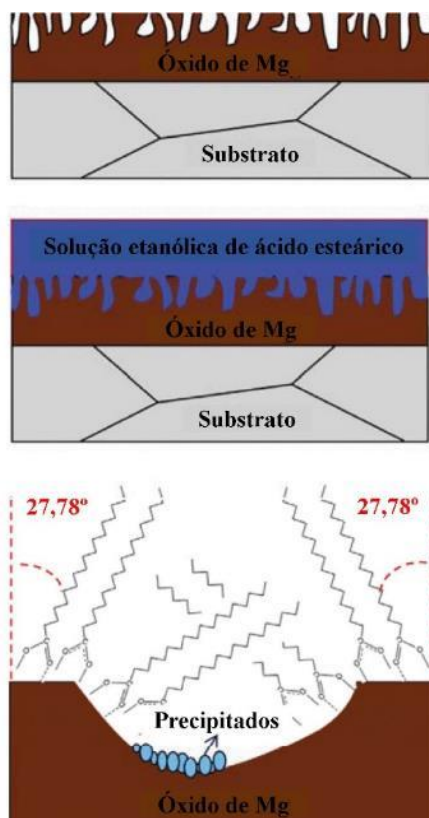


Figura 25. Representação esquemática da deposição do revestimento de SA sobre o óxido de magnésio [96].

Dos resultados obtidos por FTIR, os autores descrevem que ocorre uma ligação bi-dentada, ou seja, ambos oxigênios presentes no grupo carboxílico, Figura 25, reagem com a superfície metálica. Esta associação deve-se ao desaparecimento da banda (C=O) proveniente do ácido carboxílico. No entanto, a formação do ângulo de $27,78^\circ$ está associado à combinação simétrica e assimétrica da molécula do SA devido à ligação dupla e a hidroxila presente na cadeia, resultando na inclinação molecular formada entre o revestimento e o substrato. Observa-se, também, a formação de precipitados que ocorre devido à reação de Mg_2 com o $CH_3(CH_2)_{16}COOH$, os quais ficam retidos nos poros do óxido de Mg, contribuindo para a selagem e, conseqüentemente, melhores propriedades de resistência à corrosão [96].

3.3.3 Processos de fabricação, deposição e propriedades do filme

Neste item estão relatados alguns trabalhos com aplicação de diferentes metodologias de fabricação e deposição do revestimento para a obtenção de superfícies metálicas superhidrofóbicas utilizando o SA.

Huang e colaboradores [97] fabricaram o revestimento superhidrofóbico sobre a superfície metálica de cobre. O processo de limpeza da superfície baseia-se na remoção da gordura superficial utilizando o ultrassom durante 30 min, seguido da remoção do óxido de cobre utilizando 10% vol. de HNO_3 com posterior imersão do substrato em água e etanol. A solução etanólica de SA (0,01Mol/L) foi depositada com aplicação de potencial de 30V utilizando placas de cobre como ânodo e cátodo. A Figura 26 mostra os diferentes estágios de deposição em função do tempo de aplicação do potencial, variando de 30 a 180 min [97].

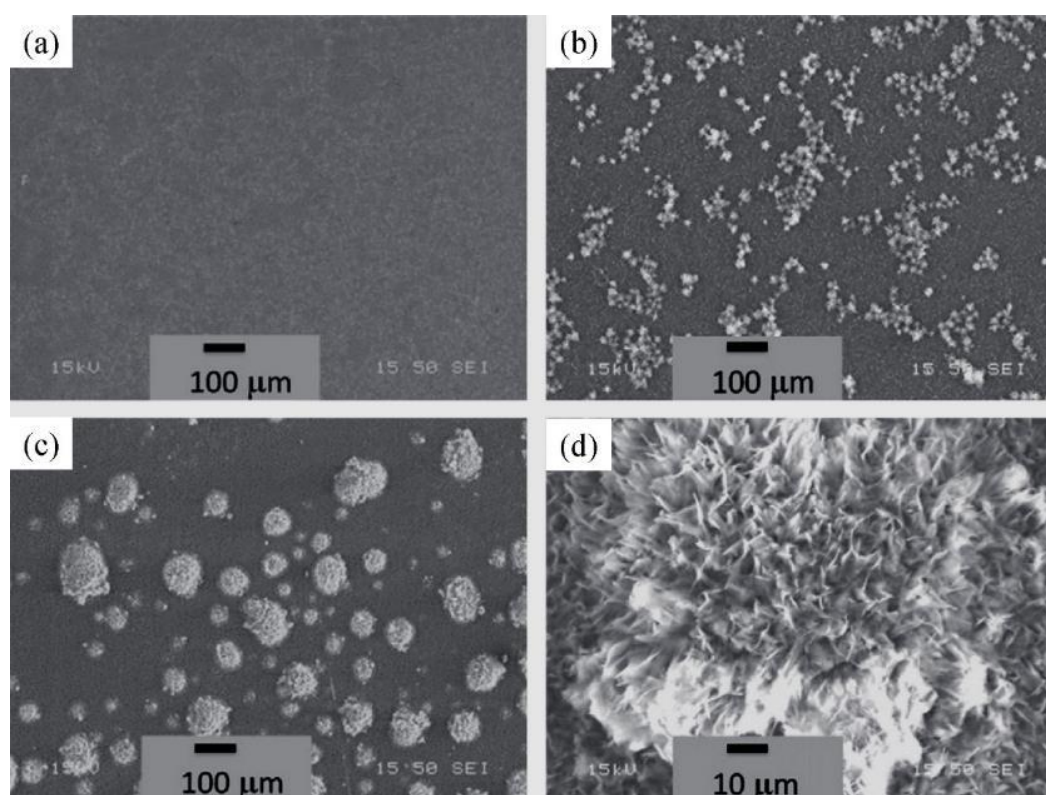


Figura 26. MEV do substrato de cobre após deposição do revestimento de SA aplicando potencial de 30V durante (a) 30 min, (b) 90 min, (c) 180 min e (d) da morfologia da partícula de SA, ampliada, formada com 180 min de deposição do revestimento [97].

Na Figura 26 (d) pode-se observar a formação de uma estrutura morfológica semelhante a uma flor na superfície do substrato de cobre. Em 30 min de deposição o revestimento apresenta-se de forma mais uniforme e compacto. Em 90 min (b), a superfície apresenta aglomerações de pequenas estruturas formadas pelo aumento do tempo da aplicação do potencial e (d) o aumento volumétrico destas partículas com 180 min de deposição. A variação do CA e de histerese com a aplicação desta metodologia está representado na Figura 27.

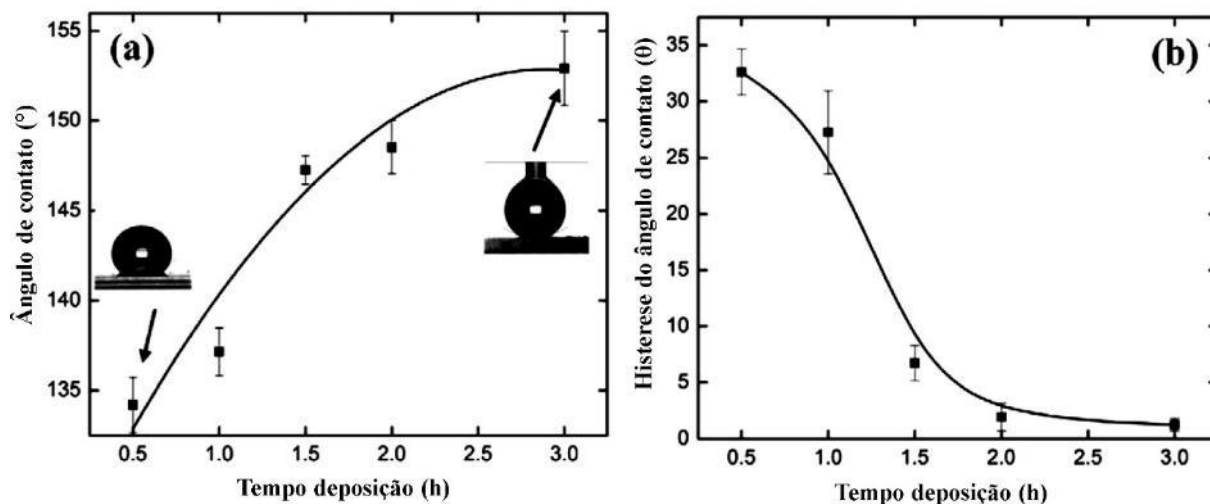


Figura 27. CA (a) e de histerese (b) do substrato de cobre revestido com SA em função do tempo de deposição [97].

Na Figura 27 se apresenta a variação dos CA conforme o tempo de deposição do revestimento. O CA verificado, na amostra da Figura 26 (a), com 30 min de deposição apresentou um caráter hidrofóbico com um ângulo de contato de $134 \pm 1,5^\circ$. Com o aumento da rugosidade, devido à formação das estruturas morfológicas de SA, a superfície apresentou superhidrofobicidade com CA de $153 \pm 2^\circ$ verificado após os 180 min de deposição, Fig. 26 (c). Simultaneamente, o ângulo de histerese de $32,6 \pm 2^\circ$ diminuiu para $1,3 \pm 0,5$, verificando assim a homogeneidade do revestimento fabricado com o aumento do tempo do potencial aplicado para a deposição.

Na metodologia desenvolvida por Mizardeh e colaboradores [95], foi aplicado SA sobre o substrato de titânio. O procedimento se baseou no lixamento das placas de Ti variando a granulometria das lixas (o mesh) de 220# a 1500# para a remoção do óxido. Em seguida, as placas de Ti foram desengraxadas em solução de propanona e etanol, respectivamente, com posterior imersão em água durante 10 min. Na etapa seguinte, foi realizado o polimento químico por imersão das amostras em solução contendo ácido hidrofúorídrico, ácido nítrico e água destilada durante 60 s com posterior imersão em água DI (destilada) por 10 min. Após polimento mecânico e químico, foi realizado o processo de anodização do substrato variando a voltagem e o tempo de 5 até 50V e 30 min até 300 min. A deposição do revestimento foi realizada com imersão na solução de SA durante 40 min com posterior imersão em ultrassom com etanol para remoção do excesso de SA. O processo de secagem ocorreu por 40 min a 100°C [95]. Com a análise de CA, foi verificada que a amostra anodizada durante 180 min com potencial de 35 V

apresentou maior hidrofobicidade ($160,1^\circ$) dentre as combinações realizadas. O revestimento desta amostra, denominada de S (35V, 180min), foi avaliada quanto à estabilidade frente a meio ácido e básico. Para tal, soluções diluídas em meio aquoso de HNO_3 e NaOH foram preparadas variando o pH de 1 a 13. Após, as amostras, S (35V, 180 min), permaneceram imersas durante 48h em cada solução com posterior análise de CA com água. A Figura 28 apresenta a variação do CA em função da resistência do revestimento nos pH's estudados.

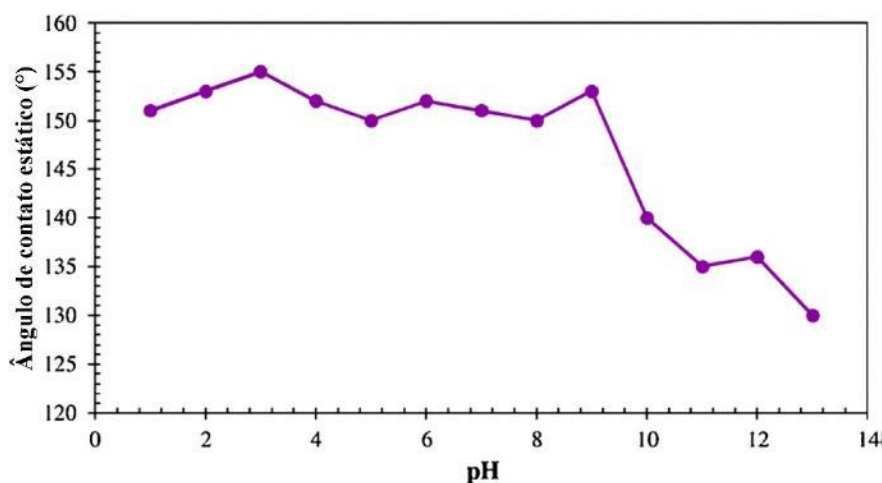


Figura 28. CA estático em função da variação do pH com a amostra S (35V, 180min) após 48h de imersão [95].

Verifica-se, conforme Figura 28, que o SA apresenta boa estabilidade química em função do pH em meio ácido. Entretanto, em pH básico houve perda da superhidrofobicidade, variando o CA de 150° para 128° .

No trabalho de Jie [98], foi avaliada a degradação do revestimento de SA, em latão, em função do tempo de imersão em NaCl 3,5%, em massa, utilizando polarização potenciodinâmica e EIE. No procedimento de preparação das amostras, foi realizado o ataque químico e tratamento térmico para posterior revestimento. Após polimento e desengraze das amostras de latão, estas foram imersas em 30 mL de solução aquosa contendo FeCl_3 (10% em massa) e 100 μL HCl (35% em massa) variando de 15 até 75 min. Na etapa seguinte, foi realizado o aquecimento da amostra à 350°C até 25 min com posterior imersão em solução etanólica de SA. A melhor combinação de tempo de ataque químico (45 min) e de tratamento térmico (20 min) apresentou CA de $153,6^\circ$, com 10 s de deposição do revestimento, a qual foi denominada de amostra superhidrofóbica. Na Figura 29 se mostra as curvas de polarização da amostra de latão comparando com a

amostra superhidrofóbica e o comportamento desta amostra imersa em solução de NaCl 3,5% durante 5, 10, 15 e 20 dias [98].

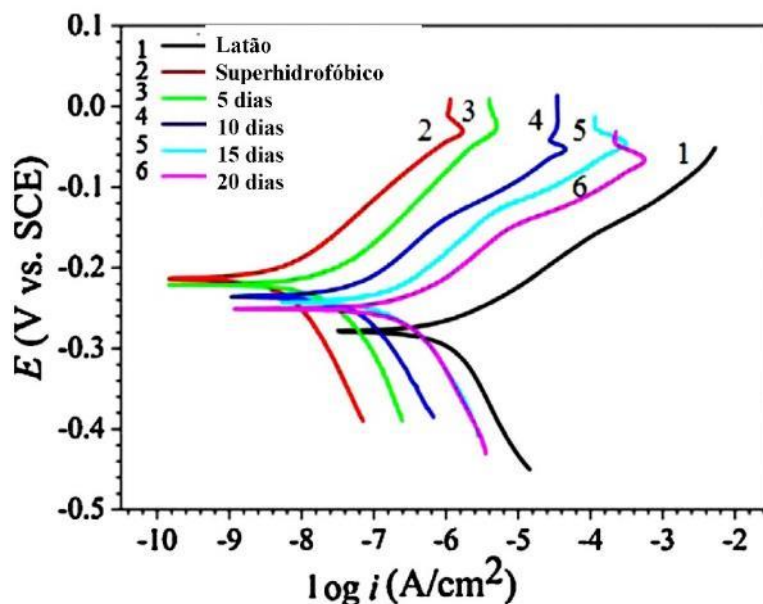


Figura 29. Curvas de polarização potenciodinâmica do latão e da amostra superhidrofóbica com imersão de 5, 10, 15 e 20 dias em solução de NaCl 3,5% em massa [98].

Observando as curvas de polarização, Figura 29, nota-se que a amostra superhidrofóbica, analisada no primeiro dia de imersão em NaCl, apresenta menor densidade de corrente de corrosão que a amostra de latão. Durante o aumento do tempo de imersão, nota-se que a corrente de corrosão aumenta indicando a perda da proteção obtida com a aplicação do revestimento. Entretanto, após 20 dias em solução de NaCl a amostra permanece oferecendo melhores propriedades anticorrosivas quando comparada com o latão sem revestimento. Durante o aumento da corrente de corrosão da amostra superhidrofóbica, ocorre o aumento da molhabilidade superficial, facilitando a permeação dos íons Cl^- através das fissuras presentes no filme. A Figura 30 mostra o gráfico de Nyquist obtido apenas para as amostras com revestimento superhidrofóbico e a avaliação da resistência em função do tempo de imersão.

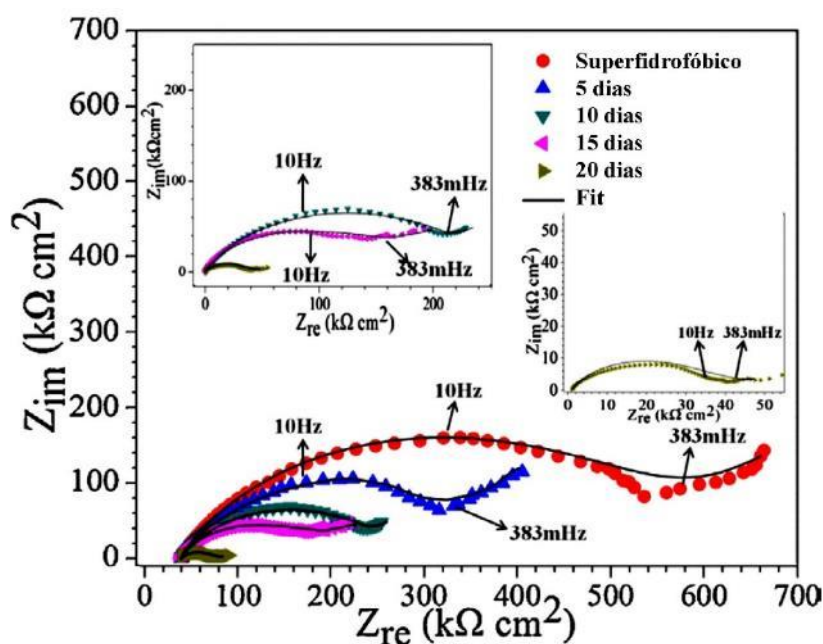


Figura 30. Espectroscopia de impedância eletroquímica do substrato de latão superhidrofóbico com imersão de 5, 10, 15 e 20 dias em solução de NaCl 3,5% em massa [98].

Nota-se na Figura 30, assim como ocorreu no ensaio de polarização, Figura 29, que há a perda da resistência do revestimento superhidrofóbico de SA com o decorrer do tempo de imersão. Observa-se que a resistência total das amostras diminui significativamente com 20 dias de imersão, representando a perda da propriedade superhidrofóbica e, conseqüentemente, a difusão dos íons Cl^- através do revestimento [98].

3.4 Processos de deposição

Várias técnicas de deposição são utilizadas para a aplicação de filmes finos, se destacando os métodos por dip-coating, deposição eletroassistida, spinning, deposição química a vapor (CVD) e deposição física a vapor (PVD). Neste trabalho foi aplicada as técnicas de dip-coating e deposição eletroassistida, as quais serão explicadas no item a seguir.

3.4.1 Dip-coating

A técnica de dip-coating é um processo simples, barato e eficiente para a deposição de filmes utilizando soluções sol-gel, tornando-o um dos métodos mais utilizados atualmente. Esta técnica consiste na imersão do substrato, na posição vertical,

dentro da solução aquosa contendo o precursor. O substrato deve permanecer dentro da solução um tempo mínimo para que ocorra as ligações entre as hidroxilas presentes no substrato com as moléculas hidrolisadas do precursor. A diferença do pH do substrato, geralmente ativado em meio alcalino, deve instigar o começo da reação com a solução ácida. As etapas posteriores consistem na retirada do substrato, etapa com velocidade controlada para evitar o escorrimento do revestimento, drenagem e evaporação do solvente. Durante o processo de cura e secagem do filme ocorre a transformação das pontes de hidrogênio para ligações covalentes, ocorrendo evaporação de moléculas de água. Na Figura 31 se mostra as etapas que se sucedem durante o processo de aplicação do revestimento por dip-coating [95,96].

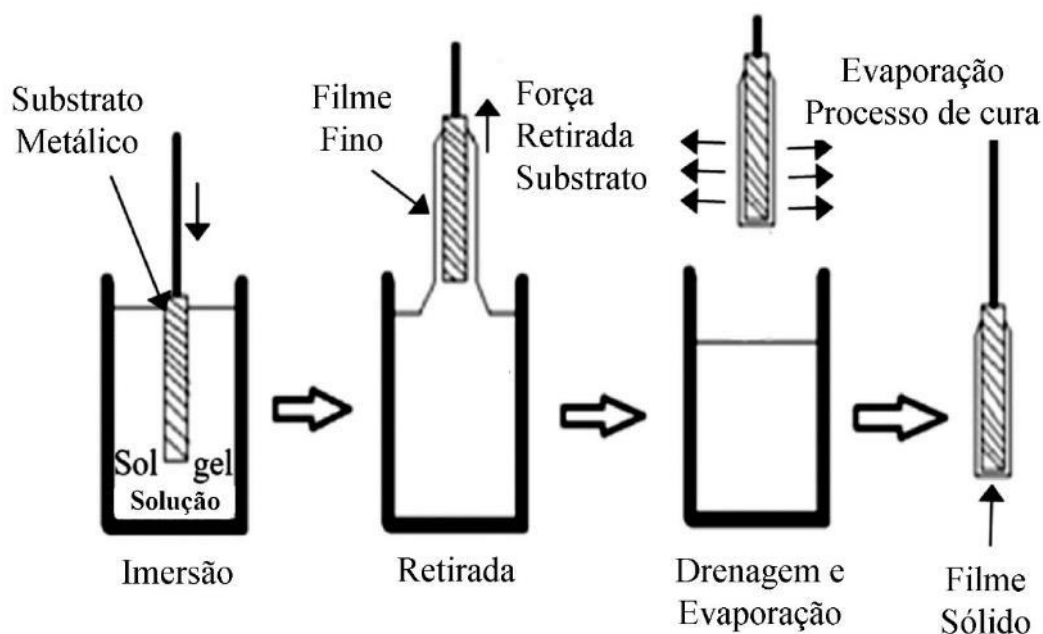


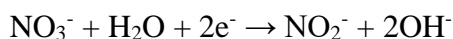
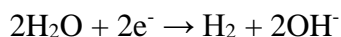
Figura 31. Representação das etapas que ocorrem durante a técnica de deposição por dip-coating [101].

Esta técnica permite a deposição de camadas duplas, visando o aumento de espessura e melhores propriedades do revestimento final. Além do baixo custo de aplicação e instalação do processo, permite a deposição simultânea em ambos os lados do substrato.

3.4.2 Deposição eletroassistida

A deposição eletroassistida vem se destacando entre as técnicas de deposição de filmes finos a base de soluções sol-gel. Esta técnica baseia-se na catálise básica do

processo sol-gel, ou seja, permite reações de hidrólise e condensação quando aplicado um potencial negativo. Durante este processo, ocorre o aumento do pH da solução próximo à superfície do substrato devido à redução do oxigênio pela hidrólise da água ou de algum íon específico presente na solução, por exemplo NO_3^- [98,99]. As reações que descrevem a redução do oxigênio e a produção das hidroxilas, favorecendo a elevação do pH utilizando água e do nitrato estão detalhadas a seguir:



Comparando este método com as técnicas convencionais de deposição, pode-se destacar três vantagens particulares: (I) A catálise básica fornece força motriz adicional para a formação do filme, obtendo revestimentos mais espessos e rugosos. (II) A gelificação do sol e a evaporação do solvente são dois processos que ocorrem durante a deposição eletroassistida, contribuindo para a formação de filmes coesos. (III) Garante boas propriedades de aderência ao substrato devido às hidroxilas (OH^-) produzidas durante a catálise, aumentando as ligações químicas entre o substrato e o filme depositado [103,104]. Na Figura 32 se mostra, esquematicamente, o sistema utilizado na deposição eletroassistida.

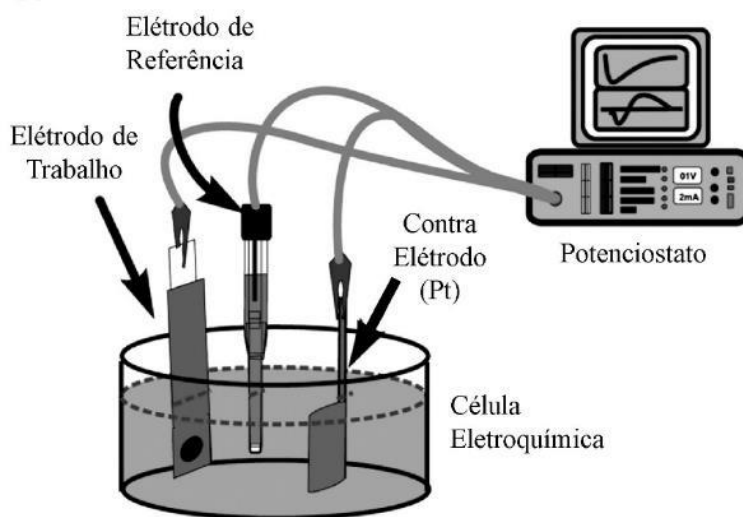


Figura 32. Representação do sistema de deposição eletroassistida com três eletrodos [105].

Nesta técnica, apresentada na Figura 32, o potenciostato serve para verificar a diferença de potencial entre os eletrodos de trabalho (WE) e de referência (RE), assim,

controlando o potencial aplicado entre os WE (cátodo) e o contra elétrodo (CE - ânodo). Durante a aplicação do potencial ocorre o aumento do pH da solução, próxima a superfície do WE, devido à formação de hidroxilas (OH^-) pela hidrólise da água. A elevação do pH permite a condensação das moléculas de silano e, conseqüentemente, a formação do filme na superfície da amostra.

Outro ponto relevante a ser considerado na utilização desta técnica se detém nos ânions hidroxilas (OH^-) que atuam como catalisadores para a policondensação de oligômeros de silano devido à elevação do pH. Como resultado, as hidroxilas não são consumidas e o pH global da solução é modificado pela difusão dos ânions. Considerando este efeito, a estabilidade da solução é alterada com o tempo. Assim, a qualidade ótica, transparência, e a eficiência da deposição são modificados devido à condensação das moléculas [106].

4 MATERIAIS E MÉTODOS

Neste capítulo estão expostos todos os materiais utilizados para a preparação das soluções, deposição dos revestimentos, o tratamento superficial dos substratos metálicos e as técnicas utilizadas para a caracterização e avaliação do desempenho dos revestimentos.

4.1 Materiais

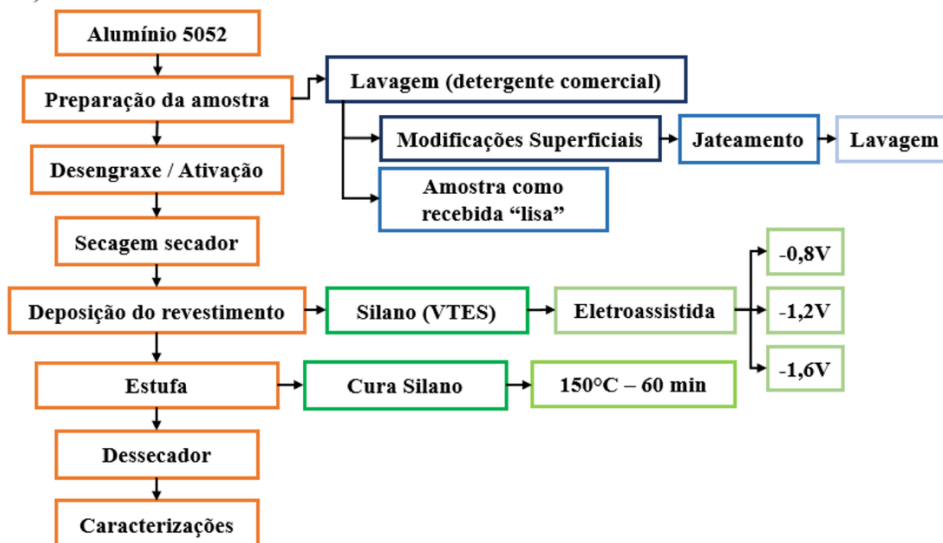
Os materiais utilizados na confecção das amostras foram:

- ❖ Chapas de alumínio AA5052 – tamanho 7x4 cm;
- ❖ Ácido Esteárico (SA) 95% - Aldrich Chemistry;
- ❖ Viniltrietoxissilano (VTES) 96% - Aldrich Chemistry;
- ❖ Tetraetoxissilano (TEOS) 98% - Aldrich Chemistry;
- ❖ Desengraxante Saloclean 667N (alumínio) - Klintex® Insumos Industriais Ltda;
- ❖ Álcool Etilico P.A. 99,5% - Synth;
- ❖ propanona P.A 99% - Synth;
- ❖ Ácido Acético Glacial P.A. 100% - Synth;
- ❖ Água DI (água deionizada);
- ❖ Abrasivo Renfert Óxido de Alumina 50 - Renfert;
- ❖ Dessecador com sílica;

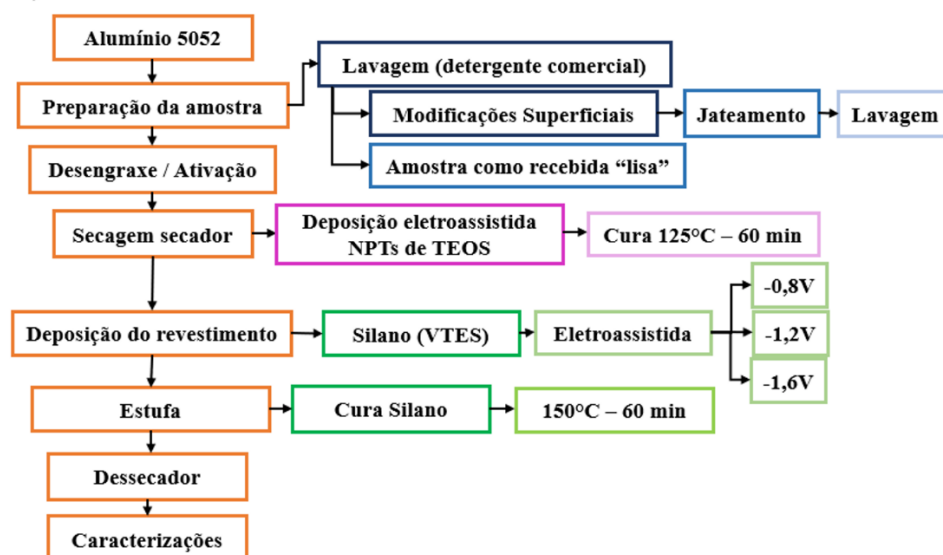
4.2 Metodologia de preparação das amostras

Neste item está descrito todo o procedimento utilizado para a fabricação das amostras analisadas. Metodologias semelhantes foram utilizadas para a deposição dos revestimentos. A preparação da solução de SA e de silano são as principais etapas que diferenciam o modo de obtenção dos revestimentos. No revestimento de NPTs de TEOS + VTES, uma terceira amostra foi fabricada a partir da mistura de 50% de cada solução, tendo uma única etapa de cura do revestimento e foi denominada nos resultados de IST. Ainda, nas amostras com a deposição eletroassistida das NPTs de TEOS, foram seguidos os respectivos potenciais utilizados para a aplicação da camada de VTES. Para facilitar a compreensão, todos os subitens seguem a ordem das etapas de preparação, conforme segue o fluxograma da Figura 33.

a) Revestimento Viniltriétoxisilano



b) NPTs de TEOS + VTES



c) Revestimento Ácido Esteárico

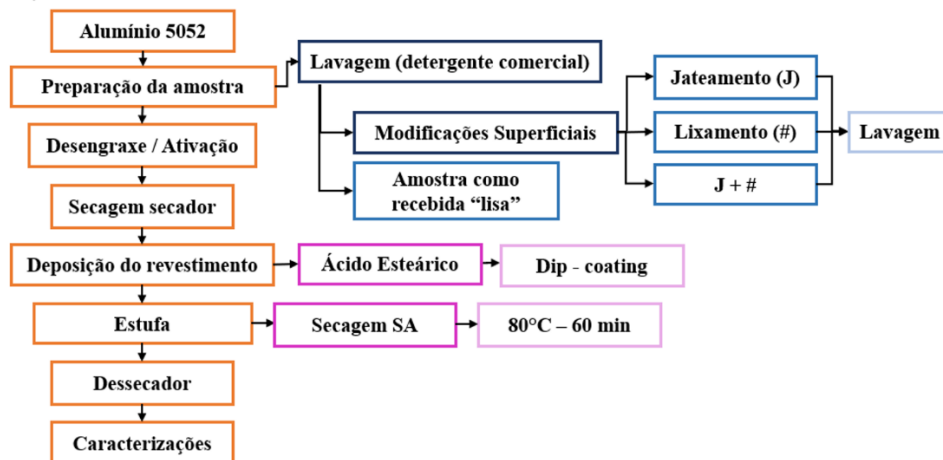


Figura 33. Fluxograma das etapas de preparação das amostras com revestimento de (a) VTES (b) NPTs de TEOS e VTES e (c) ácido esteárico.

4.2.1 Procedimentos preliminares e rugosidade

A etapa inicial da preparação superficial baseia-se no processo de obtenção de rugosidade. Visando evitar a contaminação das partículas utilizadas no processo de jateamento e da própria superfície metálica, primeiramente, as amostras passaram por uma simples etapa de lavagem utilizando detergente comercial e água. A obtenção da rugosidade foi desenvolvida por três métodos detalhados a seguir:

Jateamento: para o processo de jateamento foi utilizado uma jateadora Renfert com micropartículas de alumina 50 μ m. Este método é realizado manualmente, ou seja, o controle da distância e ângulo de emissão das micropartículas no substrato é realizado manualmente, pois a ponteira emissora destas provém de um cano polimérico móvel e maleável. Este processo foi escolhido por ser um método simples, barato, escalável podendo ser aplicado em peças com estruturas mais complexas.

Lixamento: o lixamento das amostras foi executado manualmente, utilizando lixas de carboneto de silício (SiC) de granulometria 400#. Os ângulos de lixamento foram realizados a 0° no sentido longitudinal da amostra e a 90° a partir do ângulo 0°.

Nanopartículas de TEOS: As nanopartículas de tetraetoxisilano (NPTs de TEOS) foram desenvolvidas por meio sintético a fim de homogeneizar a rugosidade superficial do substrato. A síntese baseou-se na utilização de propanona, hidróxido de sódio 0,1 Mol/L e TEOS nas proporções de 93:3:4 % em volume, respectivamente. A deposição das NPTs foi realizada após a etapa de desengraxe da superfície. Diferente dos processos de lixamento e jateamento, os quais alteram a rugosidade no próprio substrato metálico, a deposição de nanopartículas produz uma camada de revestimento “rugoso”. Dessa forma, este processo foi realizado após o desengraxe, a fim de obter alta aderência à superfície metálica. A deposição eletroassistida foi utilizada para realizar a deposição das NPTs de TEOS aplicando potencial de -0,8V durante 3 minutos utilizando o potenciostato Autolab PGSTAT 302 da marca Ecochemie. Uma célula transparente em acrílico foi construída para realizar este procedimento, onde o eletrodo de trabalho permaneceu ajustado no meio de dois contra eletrodos de AISI 304 com a presença do RE de Ag/AgCl. O processo de secagem/cura da amostra ocorreu a 125° durante 60 minutos.

Estes processos de obtenção de rugosidade foram desenvolvidos a fim de comparar a molhabilidade superficial, após aplicação dos revestimentos, com os

substratos sem modificação da rugosidade, ou seja, como recebidos da empresa fornecedora.

4.2.2 Desengraxe e ativação superficial

O desengraxe das amostras foi realizado em solução alcalina comercial Saloclean. Esta etapa visa a remoção de contaminantes orgânicos assim como óleos e sujeiras presentes na superfície metálica e, simultaneamente, este processo também foi utilizado para a ativação superficial devido à aderência de grupos hidroxilas (-OH) na superfície. O processo de desengraxe, simultaneamente ao processo de ativação, consiste na imersão do substrato durante 5 minutos em solução pré-aquecida a 65° - 70°C [107]. Após, as amostras foram lavadas em água corrente para remover o excesso do desengraxante, seguido da lavagem com água DI e secagem dos substratos com jato de ar quente. O tempo de 5 minutos foi escolhido para a liga de alumínio devido à alta reatividade (caráter anfótero) em solução alcalina, apesar de ter sido utilizado um desengraxante específico para alumínio. A eficiência do desengraxe foi verificada pelo teste de quebra d'água. As deposições do revestimento à base de silano e SA foram realizadas na etapa subsequente.

4.2.3 Preparação das soluções, deposição e cura do ácido esteárico e silano

A solução de SA foi preparada utilizando 1% de ácido em etanol [93], permanecendo 30 min em agitação eletromagnética para solubilização dos grânulos. As amostras de alumínio foram imersas, separadamente, por dip-coating onde permaneceram 3 min em contato com a solução para a deposição do revestimento com velocidade, tanto de entrada quanto de saída, de 21 cm/min, utilizando o equipamento “Elevador de Discos MA 765 Marconi”. A secagem das amostras, ou evaporação do etanol, ocorreu em temperatura controlada de 80 °C durante 60 min em estufa.

A solução de viniltrióxido de silano foi preparada utilizando o VTES, água e etanol nas proporções de 6%/47%/47%, em volume, respectivamente. O pH da solução foi ajustado com ácido acético 1Mol/L para o pH 4 [108]. A mistura dos reagentes foi realizada com agitação eletromagnética durante 2 h à temperatura ambiente. As amostras foram depositadas pelo método dip-coating durante 3 min e curadas à 150 °C durante 60 min em estufa.

A energia livre superficial do substrato revestido com as NPTs de TEOS foi alterada com a deposição da solução de VTES utilizando os mesmos parâmetros de deposição eletroassistida para o TEOS, ou seja, aplicando potencial de $-0,8\text{V}$ durante 3 minutos utilizando o potenciostato Autolab PGSTAT 302 da marca Ecochemie, com posterior cura em estufa a 150° durante 60 minutos.

Em ambos os procedimentos, cada amostra foi produzida em triplicata a fim de verificar a reprodutibilidade dos resultados. Para cada amostra foi utilizada uma solução “nova” do respectivo revestimento. Após a secagem/cura as amostras foram armazenadas no dessecador.

4.2.4 Nomenclaturas das amostras

Para facilitar a identificação das amostras estudadas, as seguintes variações da nomenclatura serão usadas ao longo dos resultados, conforme exemplo da Figura 34.

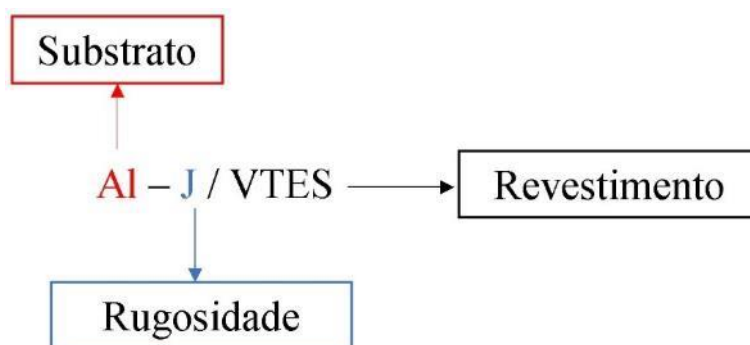


Figura 34. Esquema representativo da nomenclatura adotada para as amostras estudadas.

A Tabela 7 apresenta a relação das siglas utilizadas para a nomenclatura, Figura 34, das amostras utilizadas neste trabalho, onde estão divididos em relação ao substrato, rugosidade e revestimento.

Tabela 7. Siglas utilizadas na nomenclatura das amostras.

Siglas	Nome
Substrato	
Al	Alumínio
Rugosidade do substrato	
L	Liso (como recebido da empresa fornecedora)
J	Jateado
#	Lixado
NPTs de TEOS	Nanopartículas de tetraetoxissilano
Revestimento aplicado	
SA	Ácido esteárico
VTES	Viniltriétoxissilano
B	Branco (sem revestimento)

4.3 Caracterizações

As amostras foram caracterizadas a fim de verificar a morfologia desenvolvida utilizando métodos de aumento de rugosidade, molhabilidade para conferir a propriedade utilizando revestimentos de baixa energia superficial e a resistência à corrosão conferida pelos revestimentos. Para isto, as seguintes técnicas foram utilizadas.

4.3.1 Fluorescência de Raios X

A análise de Fluorescência de Raios X (FRX) foi realizada para certificar a composição química do substrato utilizado neste trabalho. Esta técnica permite identificar elementos químicos que possuam número atômico maior que 10 ($Z > 10$), estabelecendo a proporção existente na amostra. Para a realização desta análise não destrutiva e qualitativa foi utilizado o FRX portátil Thermo Scientific – modelo Niton XL3T no laboratório de Corrosão, Proteção e Reciclagem de Materiais (LACOR) da Universidade Federal do Rio Grande do Sul (UFRGS).

O Alumínio 5052 apresenta um elevado grau de pureza na sua composição, sendo 99% ($\pm 0,551$) de Alumínio, 1% de Magnésio e outros elementos químicos, em menor proporção, tais como o Si (0,285%), Fe (0,331%), Cu (0,002%), Mn (0,029%), Cr (0,263%), Zn (0,008%) e Ti (0,033%), conforme gráfico apresentado na Figura 35.

Devido a esta composição, a liga de Al 5052 apresenta boa plasticidade, moldabilidade, resistência à corrosão e soldabilidade. Estas propriedades permitem a aplicação deste material para diversos fins, tais como: material do tanque de combustível, placa traseira de cristal líquido, painéis de portas, caixas de interruptores, linha automotiva, etc. [109].

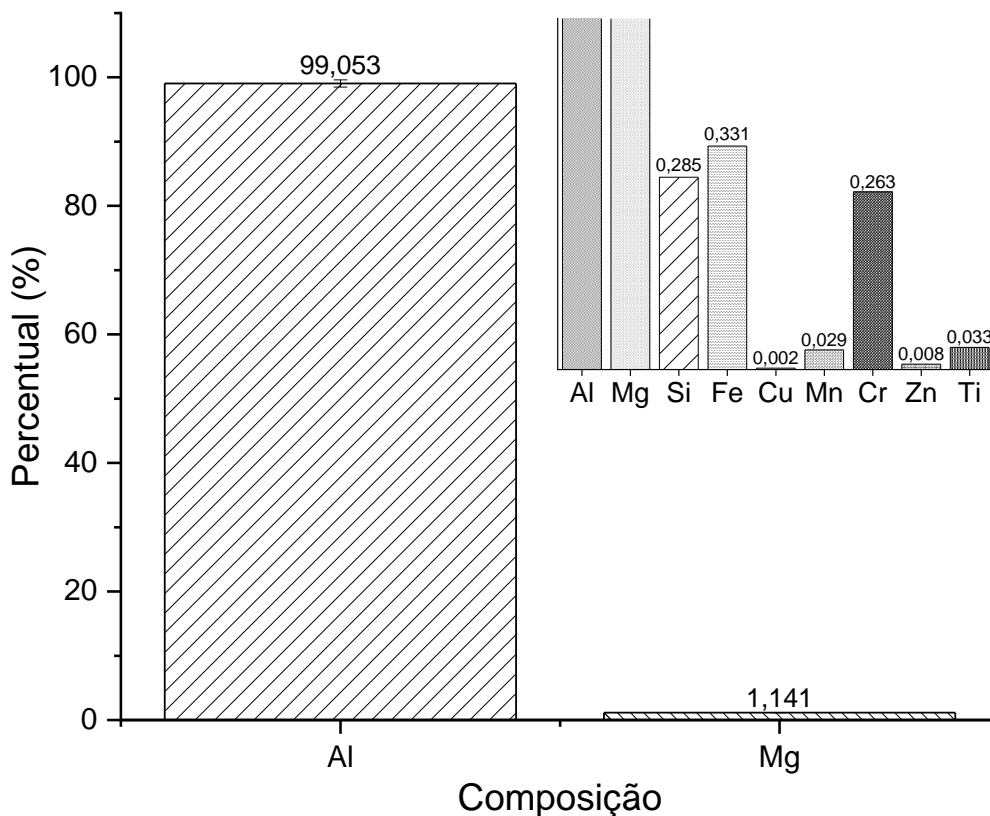


Figura 35. Composição química da liga de Alumínio 5052 analisada por Fluorescência de Raios-X.

Ao comparar os resultados obtidos através da análise de FRX com a composição nominal do alumínio AA5052, a seguinte composição química foi apresentada por Silva e colaboradores: Si (0,5%), Fe (0,23%), Cu (0,002%), Mn (0,058%), Mg (2,324%), Cr (0,176%), Zn (0,003%) e Ti (0,013%) [110], a qual apresenta similaridade com os componentes químicos encontrados (Figura 35). Já, no trabalho desenvolvido por Aliasghari, [111] foram mencionadas as seguintes proporções para o alumínio 5052: Si < 0,25%, Fe < 0,4%, Cu < 0,1%, Mn 0,15–0,35%, Mg 2,2–2,8%, Cr < 0,1%, e não foram detectadas as presenças de Zinco e Titânio.

4.3.2 Microscopia Eletrônica de Varredura/Espectroscopia de Energia Dispersiva

A morfologia e a composição química dos revestimentos foram analisadas por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV). Para estas caracterizações foram utilizados os seguintes equipamentos: MEV JSM 6060 e MEV JSM 5800 com equipamento de análise por energia dispersiva de raios-X (EDS). Os ensaios foram realizados no Centro de Microscopia e Microanálise (CMM) da UFRGS.

4.3.3 Microscopia Eletrônica de Transmissão

A verificação do tamanho das NPTs de TEOS foram caracterizadas utilizando o Microscópio Eletrônico de Transmissão modelo Jeol JEM 1200 ExII localizado no Centro de Microscopia e Microanálise (CMM) da UFRGS.

4.3.4 Perfilometria

A análise de perfilometria foi realizada utilizando o Perfilômetro Óptico 3D Bruker (GTKM, CONTOURGTK), no Centro de Nanociências e Nanotecnologia (CNANO) da UFRGS, teve como objetivo comparar a rugosidade entre os substratos utilizados, caracterizando-os entre superfícies rugosas ($R > 1$) e lisas ($R < 1$). Verificou-se, também, a morfologia da superfície entre os substratos como recebido, sem modificação mecânica da rugosidade, o substrato submetido ao processo de lixamento manual e a rugosidade obtida com o processo de jateamento.

4.3.5 Ângulo de Contato

Do valor do CA estático é possível avaliar a molhabilidade da superfície metálica frente a diversos líquidos. Nesta análise, foram depositadas gotas de 3 μ L de água destilada utilizando o equipamento Drop Shape Analyzer – as30 – Krüss e Phoenix Mini P10001, situados, respectivamente, no Laboratório de Física e no, ambos da UFRGS. Os resultados apresentados foram obtidos utilizando a média calculada do CA de 5 gotas em cada corpo-de-prova da triplicata, utilizando o software SurfTens 4.5.

4.3.6 Ensaios Eletroquímicos

Os ensaios eletroquímicos realizados para verificar a resistência à corrosão foram a Polarização Potenciostática e Espectroscopia de Impedância Eletroquímica (EIE), no (LACOR da UFRGS. Para ambos os ensaios foi utilizado o potenciostato Autolab

PGSTAT 302 da marca Ecochemie e uma célula convencional de três eletrodos, sendo o eletrodo de referência de Ag/AgCl saturado e o contra-eletrodo de platina. Todos os ensaios, para cada amostra, foram realizados em triplicata. Para todas as medidas foram utilizadas soluções de NaCl 0,1Mol/L (pH 6,0) com exposição de uma área de 1,0 cm² do eletrodo de trabalho. Os potenciais apresentados nos resultados estão expressos em relação ao potencial do eletrodo de referência utilizado. Uma gaiola de Faraday foi utilizada para evitar interferências externas no sinal.

As análises de EIE foram realizadas no potencial de circuito aberto (OCP) após 30 minutos de imersão na solução de 0,1 Mol/L NaCl para a estabilização do sistema. O sinal senoidal utilizado foi de 10 mV e a faixa de frequência variou de 10⁴ a 10⁻²Hz, à temperatura ambiente. As amostras foram monitoradas em 0 até 96 horas (sendo analisadas com a frequência de 24 horas até completar o ciclo de 96 horas) de imersão no eletrólito de NaCl utilizando o software FRA; lembrando que em 0h é após os 30 minutos de estabilização no potencial de circuito aberto (OCP).

O ensaio de Polarização Potenciostática foi realizado após 5 minutos de OCP para a estabilização do potencial após imersão na solução. O intervalo de varredura (da área catódica para a área anódica) foi de -0,400 V até +0,500 V, com velocidade de varredura de 1 mV.s⁻¹.

4.3.7 Ensaio de corrosão acelerada: névoa salina

O ensaio de névoa salina foi realizado segundo as normas ASTM B117 e NBR 8094 em ambiente 100% úmido utilizando uma solução de 50g/L de cloreto de sódio à 35°C. O ensaio foi realizado no LACOR da UFRGS.

Os critérios de avaliação utilizados para verificar o grau de corrosão no LACOR, são: B = corrosão Branca, onde: B0 – Perfeito; B1 – Pontos em áreas localizadas; B2 – Pontos em Geral; B3 – Áreas Localizadas; B4 – Parcial; B5 – Total.

5 RESULTADOS E DISCUSSÕES

Para facilitar a interpretação dos resultados deste trabalho, as caracterizações foram divididas conforme o tipo de revestimento aplicado ao substrato de Alumínio 5052.

5.1 Caracterizações do Alumínio 5052

5.1.1 Caracterizações do substrato

Neste item serão apresentadas as caracterizações realizadas somente ao substrato de Alumínio 5052, ou seja, sem a presença de revestimentos. As técnicas utilizadas estão detalhadas nos subitens a seguir.

5.1.1.1 Perfilometria

A rugosidade superficial de um substrato é um parâmetro importante para a obtenção de uma superfície com propriedades superhidrofóbicas. Visando verificar a homogeneidade e a distribuição dos picos de rugosidade obtidos com os métodos aplicados, foi realizada a perfilometria ótica comparando os substratos de alumínio liso (como recebido da empresa), lixado, jateado e com lixamento superficial. Na Figura 36 se mostra os gráficos e a imagem superficial da liga de Alumínio 5052 sem aplicação de procedimentos para a modificação da rugosidade (como recebida).

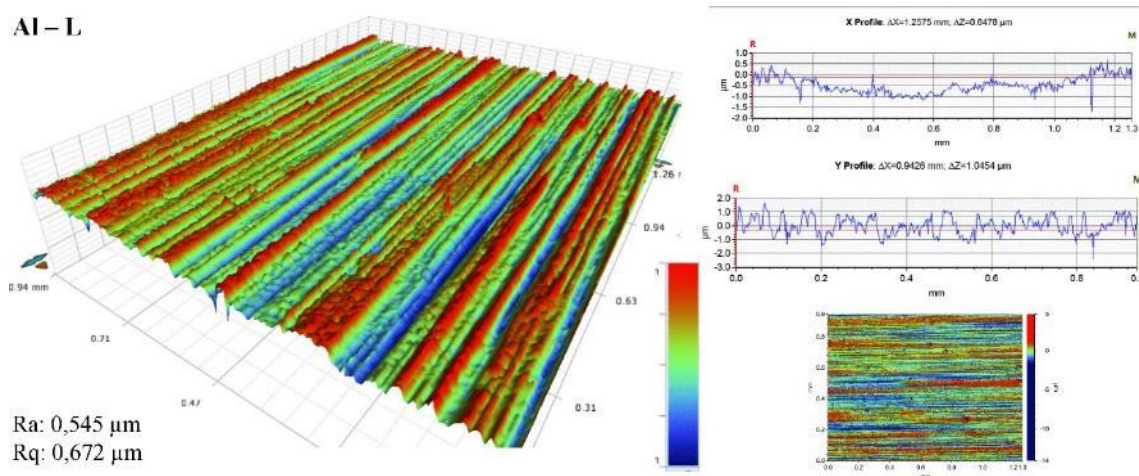


Figura 36. Perfilometria ótica da liga de alumínio 5052 como recebida.

Pela escala de cores (Figura 36) é possível distinguir a presença de picos e vales na superfície do substrato, onde o alto relevo é indicado pela cor vermelha e as regiões mais profundas por azul marinho. Assim, as cores verde e azul claro indicam a presença de regiões intermediárias, ou seja, onde ocorre o equilíbrio dos picos e vales, diminuindo a heterogeneidade presente na superfície do substrato.

Ao lado direito da Figura 36, verifica-se as imagens em 2D do eixo X (latitudinal) e Y (longitudinal), respectivamente, na região de corte da imagem em 3D. Analisando as duas imagens observa-se a irregularidades presente no substrato, onde apresentam regiões compostas por picos e vales, em baixo e alto relevo. Numericamente, esta diferença é usualmente mensurada de duas formas: Sa (altura média aritmética da superfície) e Sq (desvio padrão da altura ou rugosidade média quadrática correspondente ao Ra) aqui denominadas, respectivamente, de Ra e Rq [112]. Quanto mais distante de 0 forem os valores de Ra e Rq, maior a rugosidade, embora visualmente a superfície apresente um perfil linear. Assim, os valores encontrados para a superfície sem modificações superficiais foram de 0,545 μm para Ra e 0,672 μm para Rq.

A fim de produzir uma superfície mais rugosa e homogênea, foi utilizada uma lixa de baixa granulação (#400) para realizar este processo. Na Figura 37 se mostra a perfilometria do substrato após realizar o lixamento.

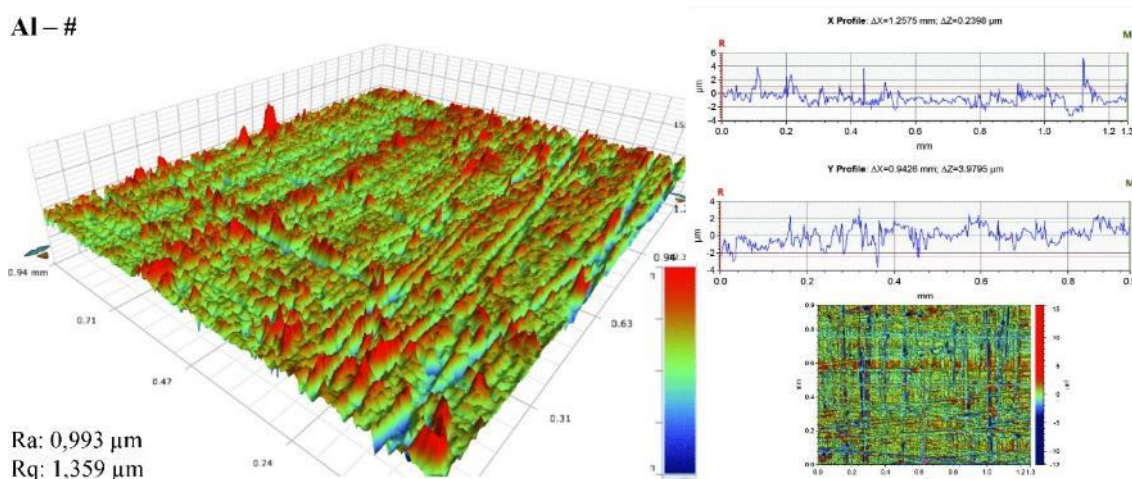


Figura 37. Perfilometria ótica da liga de alumínio 5052 após processo de lixamento manual.

Analisando a Figura 37, em 3D, observa-se um bom controle de rotação exercida com a lixa durante o processo de lixamento. Ainda que a região intermediária, verde,

prevaleça, verifica-se a presença de picos elevados dispostos ao longo do substrato, acentuando, assim, o valor de Rq 1,359 μm em relação ao valor de Ra 0,993 μm . Embora a presença de irregularidades, este processo permitiu aumentar Ra 0,448 μm de rugosidade em relação ao substrato Al – L.

A produção de picos mais destacados e com simetria em relação à distância pico a pico, distantes da região da altura intermediária (verde), simulam a superfície ideal para atingir a superhidrofobicidade [113]. Para aumentar a rugosidade, permitindo que este método seja escalável e barato para a produção industrial, foi realizado o processo de jateamento da amostra como recebida. A rugosidade obtida pelo do jateamento está representada na Figura 38.

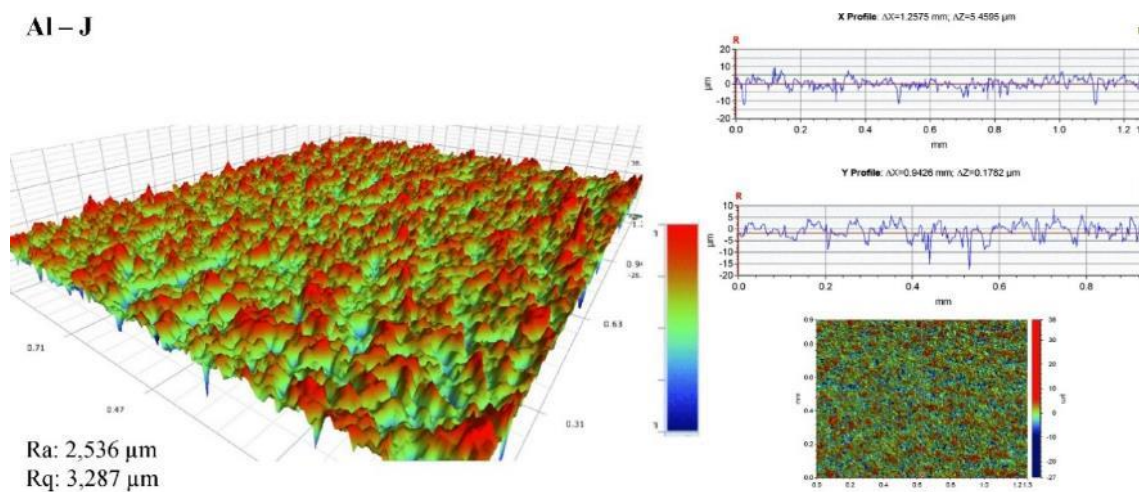


Figura 38. Perfilometria ótica da liga de alumínio 5052 após processo de jateamento.

Analisando a Figura 38, verifica-se a distribuição homogênea de picos, em vermelho, em toda a região analisada. Salienta-se que este processo, jateamento, realizado manualmente não permite o controle total dos parâmetros: distância e ângulo de emissão das partículas de alumina. Assim, a distância entre os picos e a ordem de distribuição controlada ao longo dos eixos x e y não são homogêneos. Algumas linhas mais profundas também estão expostas no substrato, supondo que houve maior concentração de emissão de micropartículas de alumina em determinadas regiões produzindo estes vales. Assim, a altura média produzida por jateamento aumenta para Ra 2,536 μm e Rq de 3,287 μm , classificando-a como uma superfície rugosa.

Sabendo que o processo de jateamento produz uma rugosidade mais acentuada e que o lixamento permite ordenar mais facilmente a distribuição dos picos, assim como a altura destes, foi produzida a superfície Al – J+# onde os dois métodos para o aumento

da rugosidade foram aplicados. A Figura 39 mostra o substrato submetido ao processo de jateamento seguido de lixamento.

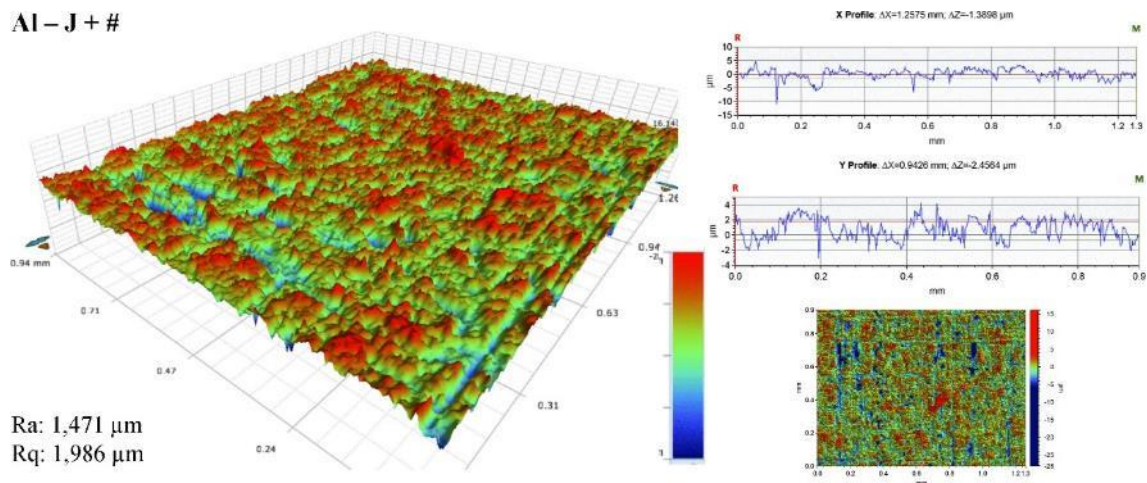


Figura 39. Perfilometria ótica da liga de alumínio 5052 após processo de jateamento e lixamento.

Verificando a superfície da Figura 39, conclui-se que os picos vermelhos apresentam uma altura padronizada, assim como a homogeneidade da distribuição. Porém, há presença de vales acentuados, como pode ser verificado pela imagem 2D (lado direito inferior) e 3D. Os valores de rugosidade diminuem em relação ao substrato jateado (Al – J) passando para Ra de 1,471 μm e Rq de 1,986 μm . A queda dos valores indica que a altura superficial dos picos se apresenta mais homogênea.

Logo, apenas quando as amostras foram submetidas ao processo de jateamento se tornaram superfícies rugosas (Ra maior que 1 μm), as quais são favoráveis para o desenvolvimento da superhidrofobicidade juntamente com o revestimento de baixa energia livre superficial.

5.1.1.2 Microscopia Eletrônica de Varredura

A Figura 40 mostra a micrografia obtida por microscopia eletrônica de varredura do substrato de Alumínio 5052. Analisando a imagem, com escala de 20 μm , nota-se uma superfície com aspecto liso, porém com defeitos aleatórios e com a presença de riscos que provém das etapas ou manuseio durante o processo de fabricação (como recebido). Estes defeitos presentes colaboram para o aumento da rugosidade superficial, conforme mostraram as imagens de perfilometria ótica (Ra e Rq), Figura 36.

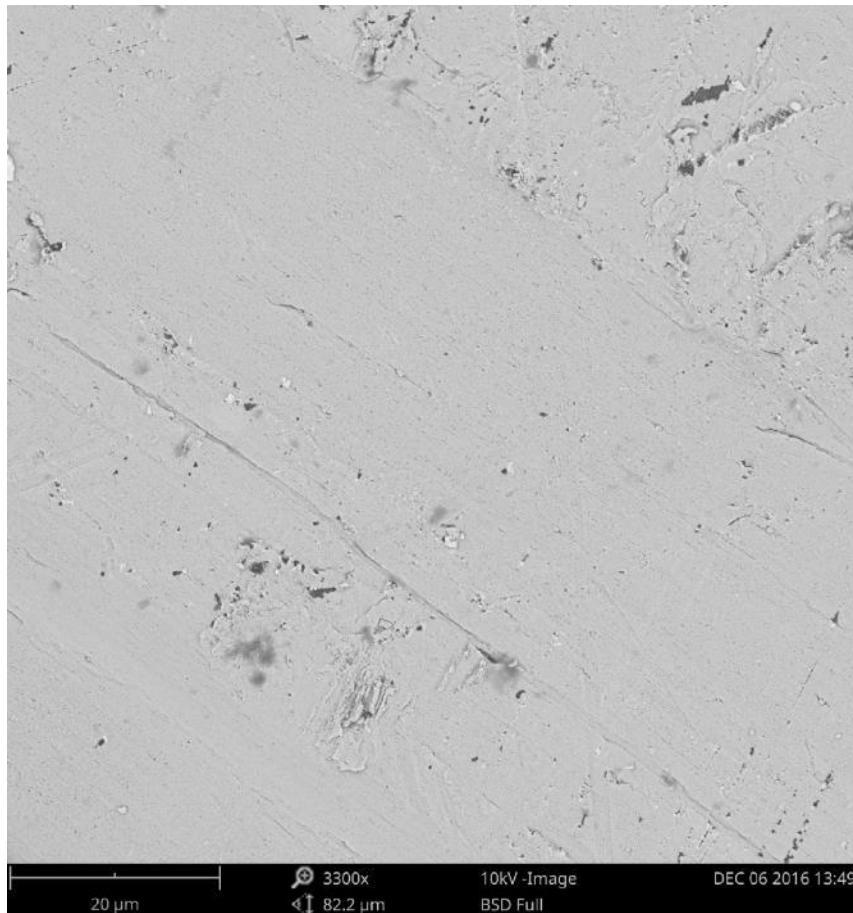


Figura 40. Micrografia do substrato de alumínio 5052 sem modificação superficial obtida por MEV.

Observando a imagem (a) da Figura 41, nota-se a rugosidade obtida pelo processo de jateamento, apresentando uma estrutura indefinida quando relativa às superfícies ideais, picos e vales definidos com altura e distâncias controladas, para o desenvolvimento da superhidrofobicidade, segundo as teorias de Wenzel e Cassie-Baxter [41,107]. Na micrografia (b) pode ser visto uma superfície homogeneamente estruturada.

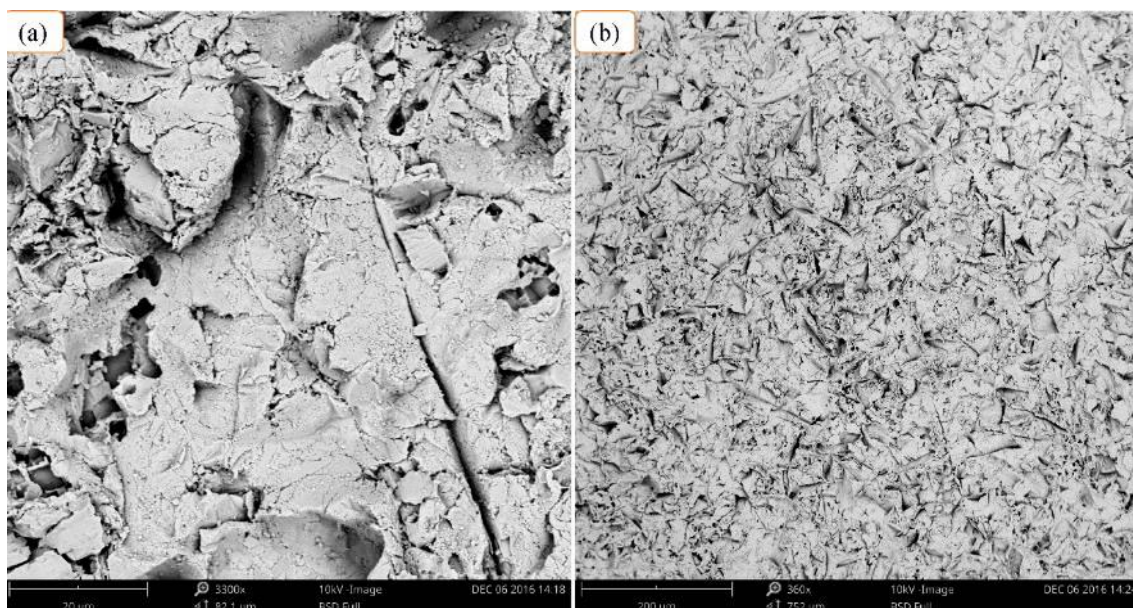


Figura 41. Micrografias do substrato de alumínio 5052 jateado com (a) 20 μm e (b) 200 μm de resolução, obtidas por MEV.

5.1.2 Caracterizações Alumínio - Viniltriétoxisilano

Algumas combinações de silano e SA foram realizadas assim como variações no método de deposição a fim de identificar as melhores condições para atingir a superhidrofobicidade. Como análises preliminares, foram realizados ensaios de ângulo de contato, EIE e/ou polarização e microscopia eletrônica de varredura.

Uma observação: a deposição do VTES por dip-coating foi realizada, mas com resultados de alta hidrofobicidade e irregularidade na deposição, apresentando grandes áreas sem a deposição eficiente do revestimento e estes resultados foram descartados. Portanto, neste item serão apresentados os resultados referentes ao VTES utilizando a deposição eletroassistida. Ainda, em trabalho similar (de minha autoria) [115] utilizando o substrato de aço inoxidável AISI 204 a superhidrofobicidade não foi alcançada com este método.

5.1.2.1 Ângulo de Contato

A análise de CA foi realizada para verificar a hidrofobicidade da superfície de alumínio proporcionada com a aplicação do revestimento à base da solução de VTES. Na Figura 42 se mostra a diferença da molhabilidade perante a variação do potencial aplicado

durante a etapa da deposição eletroassistida e o CA formado entre as amostras lisas (como recebida) e jateadas sem a aplicação de revestimento.

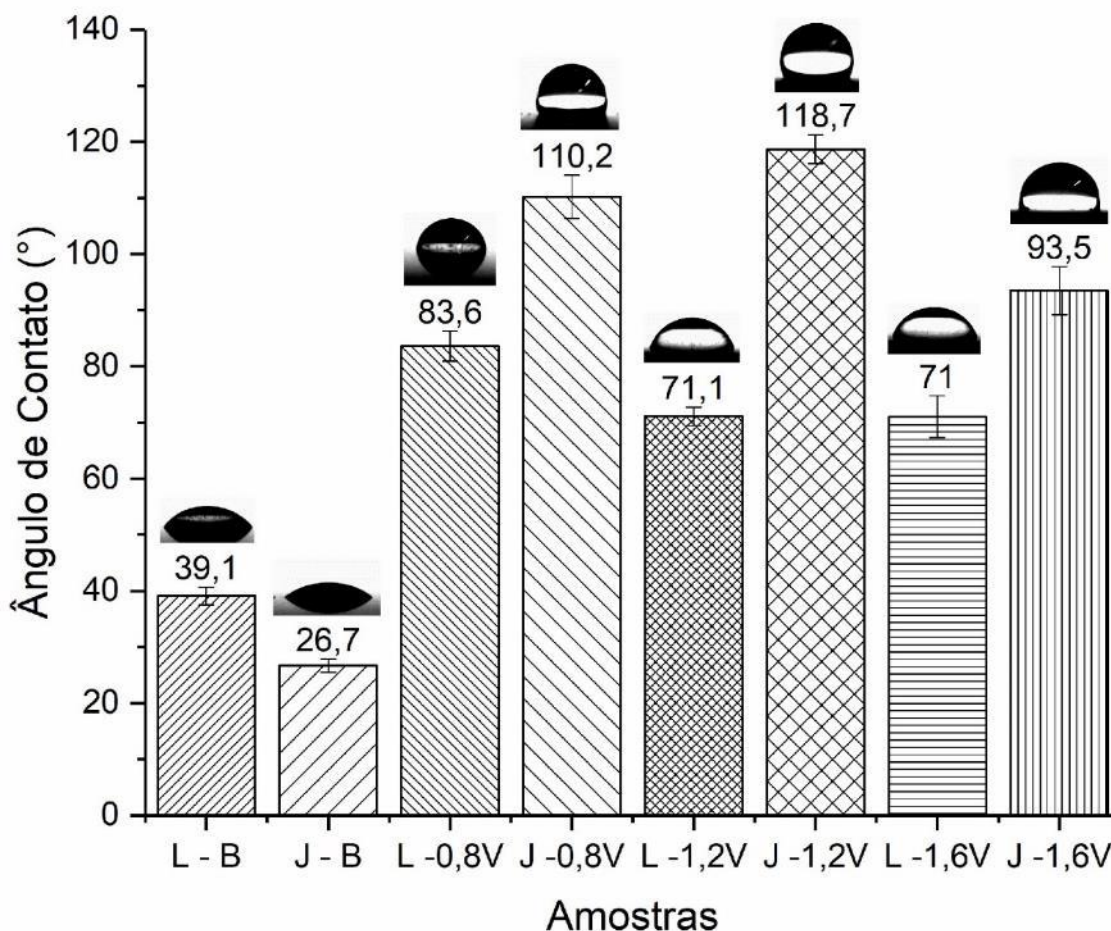


Figura 42. CA comparando a hidrofobicidade atingida com a deposição eletroassistida do VTES, variando o potencial aplicado entre -0,8V, -1,2V, -1,6V e as amostras lisas (L) e jateadas (J) sem revestimentos (B).

Na ausência de revestimento, a amostra L-B apresenta-se menos hidrofílica quando comparada com a amostra J-B, verificando ângulos de $39,1^\circ$ e $26,7^\circ$, respectivamente. O aumento da molhabilidade, ou o menor CA, conferido para a amostra J-B deve-se ao aumento da área superficial que é proporcionada pelo processo de jateamento, aumentando os vales e, conseqüentemente, diminuindo o volume da gota. Em outras palavras, a superfície lisa (como recebida), neste caso, apresenta menor energia livre superficial, com rugosidade de $0,545 \mu\text{m}$, tornando-a quimicamente menos ativa (mais hidrofóbica) quando comparada com a superfície jateada, a qual apresenta rugosidade de $2,536 \mu\text{m}$.

As amostras com revestimento apresentaram variações na molhabilidade conforme o potencial aplicado, entretanto, apenas as amostras jateadas apresentaram caráter hidrofóbico, ou seja, as amostras lisas permaneceram hidrofílicas. Este comportamento, como citado anteriormente na Figura 5, estão de acordo com a teoria de Cassie-Baxter, sendo necessário apresentar a combinação de uma superfície estruturalmente rugosa com o revestimento de baixa energia livre superficial. Neste caso, a amostra lisa (como recebida) não apresenta $R_a > 1 \mu\text{m}$, no entanto, a estrutura apresentada não é considerada rugosa, tornando-a hidrofílica quando comparada com a superfície jateada, a qual apresenta $R_a > 2 \mu\text{m}$. A variação entre as amostras lisas e jateadas foram de $83,6^\circ$ para $110,2^\circ$; $71,1^\circ$ para $118,7^\circ$ e 71° para $93,5^\circ$ para os potenciais de $-0,8\text{V}$, $-1,2\text{V}$ e $-1,6\text{V}$ respectivamente. Entre os resultados analisados nota-se que os potenciais mais eficientes para realizar a deposição são de $-1,2\text{V}$ e $-0,8\text{V}$.

5.1.2.2 Espectroscopia de Impedância Eletroquímica

A fim de avaliar a estabilidade eletroquímica do revestimento desenvolvido, tendo como variáveis o potencial aplicado para a deposição do revestimento e a rugosidade do substrato (L ou J), as amostras foram monitoradas durante 96h de imersão em NaCl 0,1M, De acordo com as medidas de ângulo de contato, as amostras que apresentaram maior hidrofobicidade foram as obtidas com os potenciais de $-0,8\text{V}$ e $-1,2\text{V}$, logo, estas foram comparadas com o substrato liso e jateado, sem revestimento, conforme segue a Figura 43.

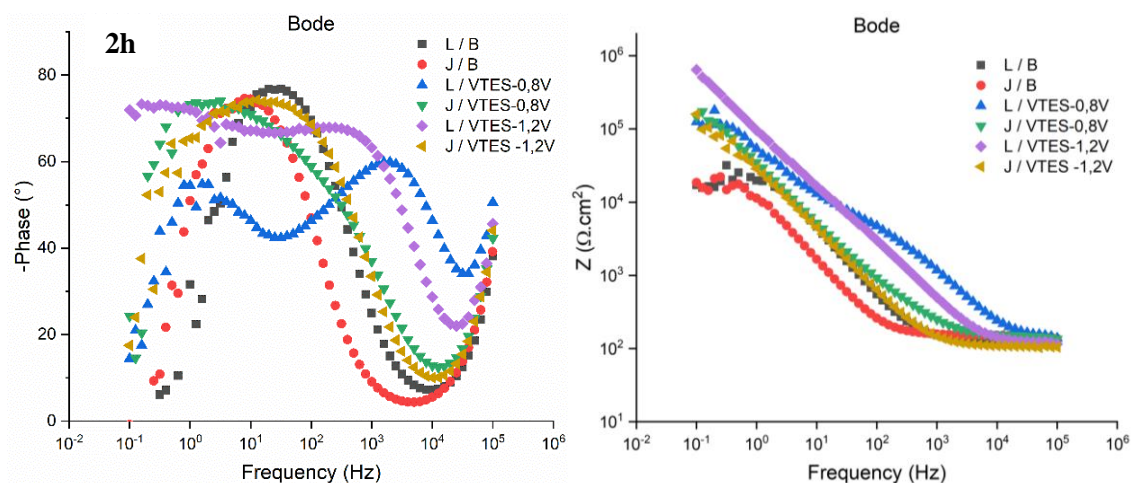


Figura 43. Diagramas de Bode das amostras com revestimento e substrato liso (L/VTES - 0,8V e -1,2V) e jateada (J/VTES -0,8V e -1,2V) comparando com as amostras sem revestimento L/B e J/B em 2h de imersão em NaCl 0,1Mol/L.

Na Figura 43 observam-se as duas representações do diagrama de Bode, com duas diferentes grandezas no eixo das ordenadas: o logaritmo da impedância ($\log |Z|$) em Ohms (Ω) e o ângulo de fase (Φ) em graus.

Em 2 horas de imersão observa-se que as amostras L/B e J/B não apresentam um fenômeno em alta frequência que está associado a proteção de barreira do filme, o que já era esperado, pois estas amostras estão apenas com a preparação superficial realizada com o desengraxante. No entanto, estas amostras apresentam um fenômeno em média frequência associado à permeabilidade do eletrólito através do filme e com alto valor de ângulo de fase (em torno de 77°) o que pode estar associado à formação de uma película de óxido. Sabe-se que o processo de jateamento modifica a camada de óxido natural presente na liga de alumínio, deixando-a com maior área superficial e quimicamente mais ativa, propiciando que o ataque corrosivo se desenvolva mais rapidamente.

Analisando as duas amostras, L/B e J/B, de forma minuciosa, observa-se que a amostra L/B apresenta maior valor de ângulo de fase e que a amostra J/B tem um deslocamento do fenômeno em média frequência para baixa frequência, cujo comportamento pode ser evidenciado no gráfico de módulo de impedância denotando produtos de corrosão e, conseqüentemente, menor resistência à corrosão do que a amostra L/B.

Ao analisar as amostras com revestimento observa-se que as amostras lisas (L/VTES-0,8V e L/VTES-1,2V) apresentaram maior impedância do que as amostras jateadas, as quais não apresentaram um fenômeno em alta frequência (Figura 43). Nota-se que as amostras com superfície lisa exibem um comportamento em alta frequência, indicando uma elevada resistência caracterizada pela presença do revestimento formado por ligações siloxano [116]. A amostra L/VTES-0,8V apresentou dois fenômenos, um fenômeno em alta frequência que pode estar associado a resistência de barreira do revestimento silano e um fenômeno em média frequência que reflete a mudança de condutividade elétrica durante a exposição do meio corrosivo e que pode ser atribuída ao óxido passivo formado sobre a superfície da liga de alumínio. A resposta do óxido a médias frequências atesta a permeabilidade do eletrólito através do filme passivo, assim como sua instabilidade [117].

Já na amostra L/VTES-1,2V observa-se um fenômeno em alta frequência um pouco deslocado para médias frequências, indicando uma diminuição do comportamento protetivo se compararmos com a amostra L/VTES-0,8V e ainda pode-se observar um

fenômeno acoplado em média para baixa frequência que podem estar associados aos produtos de corrosão.

Embora o resultado de CA destas amostras tenha apresentado comportamento hidrofílico, supõem-se que a deposição do revestimento em toda a área superficial seja mais eficaz e homogênea se comparada com as amostras jateadas. Sabe-se que o processo de jateamento modifica a estrutura superficial, tornando-a mais ativa devido à modificação (ou retirada) do óxido natural do alumínio. Quando ocorre o ataque eletrolítico, da dissociação do NaCl, frente à perda da eficiência do revestimento depositado, o íon Cl^- tende à entrar em contato com a delgada camada de óxido, que possa ter se desenvolvido durante as etapas de jateamento até o momento de deposição do revestimento, devido à reação espontânea com o oxigênio presente no ar, no caso da amostra jateada, ou, entrar em contato com uma barreira mais densa e estável de óxido de alumínio, no caso das amostras com a superfície lisa, dificultando o início do processo corrosivo.

O bom desempenho dos revestimentos com silanos foi confirmado no gráfico de Bode, que indica que o módulo de impedância é superior para os sistemas com o revestimento em comparação com a liga não revestida, mostrando a influência do filme empregado sobre a proteção anticorrosiva. Essa proteção tipo barreira está associada à formação dos grupos Si-O-Si, responsável por diminuir a porosidade do filme híbrido sobre o metal, dificultando a permeabilidade do eletrólito ao substrato [118].

Em uma pesquisa realizada por Bajat e colaboradores [119], foi investigada a influência da concentração de silano na solução, entre 2% e 5% em volume de VTES e tempo de cura entre 10 e 30 min. Foi verificado, pelo ensaio de EIE, que o filme de 2% de silano apresentou resistência semelhante ao substrato branco de alumínio, sendo justificado pela baixa espessura do revestimento depositado, ou seja, as propriedades do efeito barreira/densidade das ligações siloxano são pequenas e apresentam maior proporção de porosidade, tornando-o menos eficiente. Neste caso, foi apresentada apenas uma constante de fase similar ao substrato branco, relacionada à reação de transferência de carga entre a interface VTES/alumínio. Entretanto, para o filme depositado utilizando 5% de VTES aparecem duas constantes de fase, independente do tempo de cura, e verifica-se a presença eficiente do revestimento. Porém, a curva de Bode para o filme curado durante 10 min mostra sobreposição dos pontos, justificada por apresentar menos

ligações “crosslinked”, presença de água no filme devido à cura incompleta, e maior porosidade interfacial [119].

Correlacionando estes resultados apresentados, percebe-se que a heterogeneidade da superfície jateada dificulta a deposição homogênea e com espessura regular do filme de silano em toda a área superficial do substrato. Conforme os diagramas de Bode, verifica-se a similaridade dos resultados com a amostra L/B, o que pode ser explicado, segundo Bajat [119], pelo efeito das propriedades do revestimento não ser detectado por EIE quando apresenta baixas espessuras (menores que 30nm) e elevada porosidade. No entanto, para as amostras com revestimento e substrato liso tornam-se nítidas as duas constantes de tempo, sendo atribuídas ao filme de silano e à resistência de transferência de carga, conforme Figura 43.

Na Figura 44, estão apresentados os diagramas de Bode obtidos durante um tempo de 24 horas de imersão em NaCl 0,1 M para as amostras com revestimento e substrato liso (L/VTES -0,8V e -1,2V) e jateada (J/VTES -0,8V e -1,2V) comparando com as amostras sem revestimento L/B e J/B.

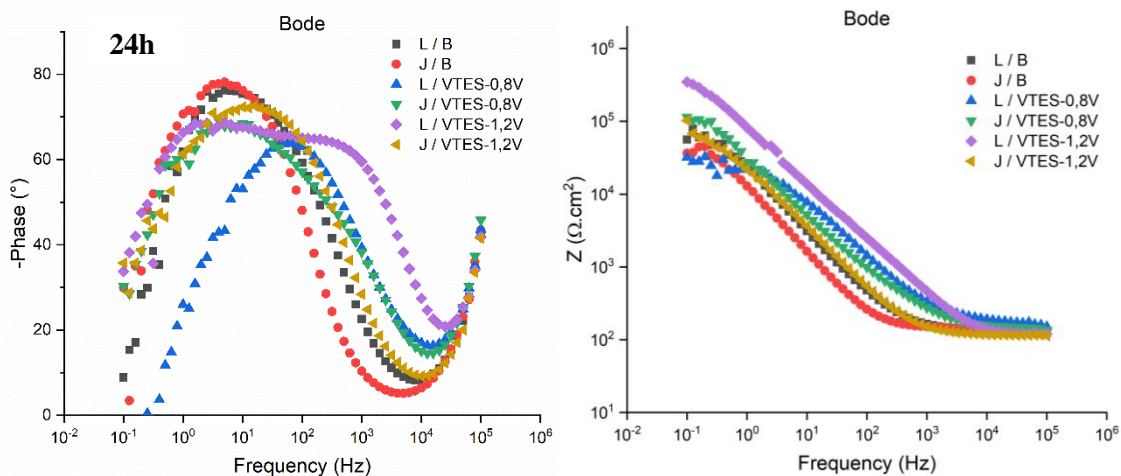


Figura 44. Diagramas de Bode das amostras com revestimento e substrato liso (L/VTES -0,8V e -1,2V) e jateada (J/VTES -0,8V e -1,2V) comparando com as amostras sem revestimento L/B e J/B em 24h de imersão em NaCl 0,1Mol/L.

Em 24 horas de imersão observa-se que as amostras sem revestimento (L/B e J/B) permanecem com um fenômeno em média frequência e com alto ângulo de fase (em torno de 77°) associado à formação de óxido, muito similar ao ensaio realizado em 2 horas de imersão. Isso significa que o óxido formado naturalmente ao ar, seja ele liso ou após o

processo de jateamento, é resistente à corrosão pois a película passiva do óxido dificultou o contato direto do substrato com o meio. No entanto, esta película pode ser atacada por ambientes agressivos, principalmente cloretos, para formar interfaces complexas. Na presença desta espécie, a película passiva é suscetível ao ataque localizado, podendo levar ao desenvolvimento da corrosão por pites, que não foi detectada em 24 horas de imersão neste trabalho. Relembramos que o eletrólito utilizado está diluído (NaCl 0,1Mol/L), a fim de avaliar todos os processos corrosivos que estão acontecendo nas amostras estudadas.

Já para as amostras com revestimento observa-se que a amostra L/VTES-1,2V, permaneceu com um fenômeno em alta frequência e com dois fenômenos acoplados, ou seja, um pico “largo” em média para a baixa frequência. Esses picos acoplados em 2 e 24 horas pode ser devido à instabilidade do filme nas primeiras horas de imersão. Kunst et al. [120] não apresentaram os resultados de impedância para filmes híbridos a base silanos alcoóxidos depositados sobre aço galvanizado nas primeiras horas de imersão, devido à instabilidade da solução associada à interação do eletrólito com o filme, como por exemplo, durante a permeação do eletrólito por meio do filme, que não é um processo instantâneo.

Esses três fenômenos encontrados para a amostra L/VTES-1,2V também foram descritos por Van Ooij e Zhu [118,119], referindo-se ao arco capacitivo em altas frequências. A constante de tempo em frequências mais elevadas está associada à rede de silano, enquanto a outra constante de tempo, em médias frequências, representa a resposta de uma camada intermediária, incluindo uma resposta mista de camada de óxido de Al e das ligações metalo-siloxano. O arco capacitivo em baixas frequências representa a resposta da dupla camada elétrica em paralelo com a resistência de transferência de cargas.

Além disso, a deposição aplicando potencial de -1,2 V possibilitou maior cobertura do revestimento e, conseqüentemente, maior resistência à corrosão. Está documentado na literatura que durante o tratamento com silano o alumínio é submetido simultaneamente ao ataque, protonação e às reações de acoplamento [123]. Estes processos devem ter sido favorecidos pela presença de óxidos finos com a aplicação de maior potencial a fim de se obter uma melhor cobertura da matriz com o silano nas amostras. Desta maneira, uma região mais reativa pode estar presente, favorecendo o ataque e a adsorção do silano [75], o que explica porque a amostra L/VTES-0,8V

deslocou o fenômeno em alta frequência para médias frequências, em 24 horas de imersão.

Observa-se que as amostras com o processo de jateamento e revestimento (J/VTES-0,8V e J/VTES-1,2V), permaneceram com um fenômeno em média para baixa frequência associado à permeabilidade do eletrólito através do filme, conforme observado em 2 horas de imersão, significando que o jateamento combinado com o revestimento não formaram uma camada suficientemente densa para impedir a passagem do eletrólito pela superfície, comprovando desta maneira a presença de irregularidades, as quais estabelecem "caminhos" condutores que permitem o acesso da solução contendo o agente agressivo à base de cloreto ao substrato metálico [124]. No entanto, se observa que a amostra J/VTES-1,2V permaneceu muito similar em 2 e 24 horas de imersão, o que não ocorreu com a amostra J/VTES-0,8V, a qual diminuiu o ângulo de fase. Portanto, assim como no tratamento liso, a amostra com revestimento de maior potencial (-1,2V) apresentou melhor desempenho eletroquímico.

Na Figura 45, estão apresentados os diagramas de Bode obtidos durante o tempo de 48 horas de imersão em NaCl 0,1 M, para as amostras com revestimento e substrato liso (L/VTES -0,8V e -1,2V) e jateada (J/VTES -0,8V e -1,2V), comparando com as amostras sem revestimento L/B e J/B.

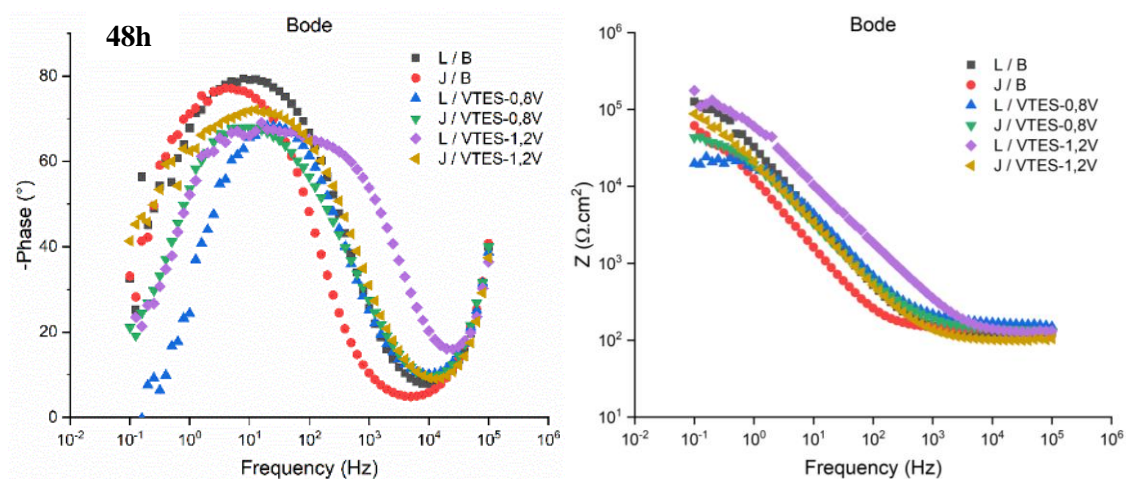


Figura 45. Diagramas de Bode das amostras com revestimento e substrato liso (L/VTES -0,8V e -1,2V) e jateada (J/VTES -0,8V e -1,2V) comparando com as amostras sem revestimento L/B e J/B em 48h de imersão em NaCl 0,1Mol/L.

Em 48 horas de imersão, observa-se que as amostras sem revestimento permanecem com um fenômeno em média frequência, no entanto, para a amostra J/B houve uma diminuição do ângulo de fase em relação a 24 horas de imersão, o que não foi observado na amostra L/B, o que denota a estabilidade do óxido de alumínio formado naturalmente. As superfícies de alumínio possuem uma elevada afinidade com o oxigênio, logo o metal é recoberto sempre com uma fina camada de óxido, fato este que identifica, basicamente, sua estabilidade química [125].

Nas amostras revestidas observa-se uma diminuição da resistência à corrosão com o tempo de imersão, o que pode ser evidenciado com o deslocamento do fenômeno em alta frequência para média frequência, para a amostra L/VTES-1,2V e, também, o deslocamento para menores frequências é observado na amostra L/VTES-0.8V. Kunst et al. [120] observaram que um dos revestimentos à base de silano não resistiu à corrosão para longos tempos de imersão. De acordo com os autores, isso é devido à estrutura do filme, que contém ligações covalentes relacionadas ao radical da parte orgânica que tendem a interagir por forças fracas de Van der Waals na parte inorgânica, levando à instabilidade das ligações fortes.

Em relação às amostras com jateamento, essas permaneceram com um fenômeno em média para baixa frequência conforme observado em 2 e 24 horas de imersão, além disso, não se observou alteração no ângulo de fase.

Na Figura 46, estão apresentados os diagramas de Bode obtidos durante o tempo de 72 horas de imersão em NaCl 0,1 M, para as amostras com revestimento e substrato liso (L/VTES -0,8V e -1,2V) e jateada (J/VTES -0,8V e -1,2V) comparando com as amostras sem revestimento L/B e J/B.

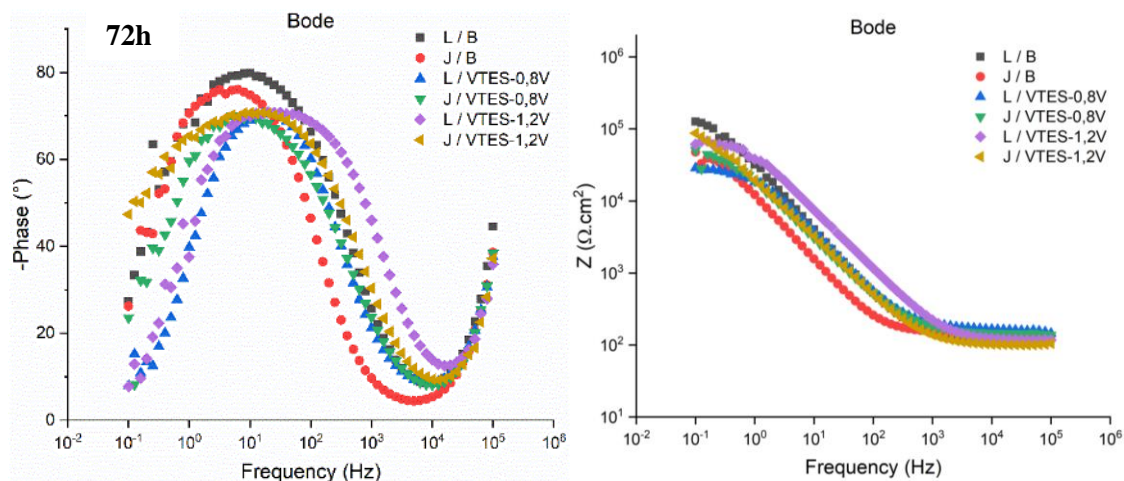


Figura 46. Diagramas de Bode das amostras com revestimento e substrato liso (L/VTES -0,8V e -1,2V) e jateada (J/VTES -0,8V e -1,2V) comparando com as amostras sem revestimento L/B e J/B em 72h de imersão em NaCl 0,1Mol/L.

Observa-se em 72 horas de imersão que amostras sem revestimento (L/B e J/B) permanecem com o fenômeno em média frequência associado ao óxido e sem variação dos valores de ângulo de fase, denotando a estabilidade dos óxido formados e as propriedades da película passiva formada pelo óxido, as quais não alteraram os estágios de corrosão do alumínio, que são: quebra do filme passivo, crescimento de pites metaestáveis e crescimento de pites maiores [71].

Observa-se que o fenômeno em alta frequência desaparece para a amostra L/VTES -1,2V em 72 horas de imersão, ou seja, o fenômeno foi deslocado para frequências menores, denotando uma diminuição da proteção à corrosão. Em outros estudos eletroquímicos realizados com filmes silanos, também foi verificado que a constante de tempo em alta frequência foi reduzida gradativamente, ou até mesmo não identificada quando os substratos revestidos foram imersos por um longo período em solução salina. Este fenômeno foi associado à presença de irregularidades que possibilitaram a passagem do eletrólito, não atuando como uma barreira hermética [112,117].

Já em relação às outras amostras revestidas, estas permaneceram com um fenômeno em média frequência associado à permeabilidade através do filme sem alteração significativa no ângulo de fase.

Na Figura 47 estão apresentados os diagramas de Bode obtidos durante um tempo de 96 horas de imersão em NaCl 0,1 M, para as amostras com revestimento e substrato

liso (L/VTES -0,8V e -1,2V) e jateada (J/VTES -0,8V e -1,2V) comparando com as amostras sem revestimento L/B e J/B.

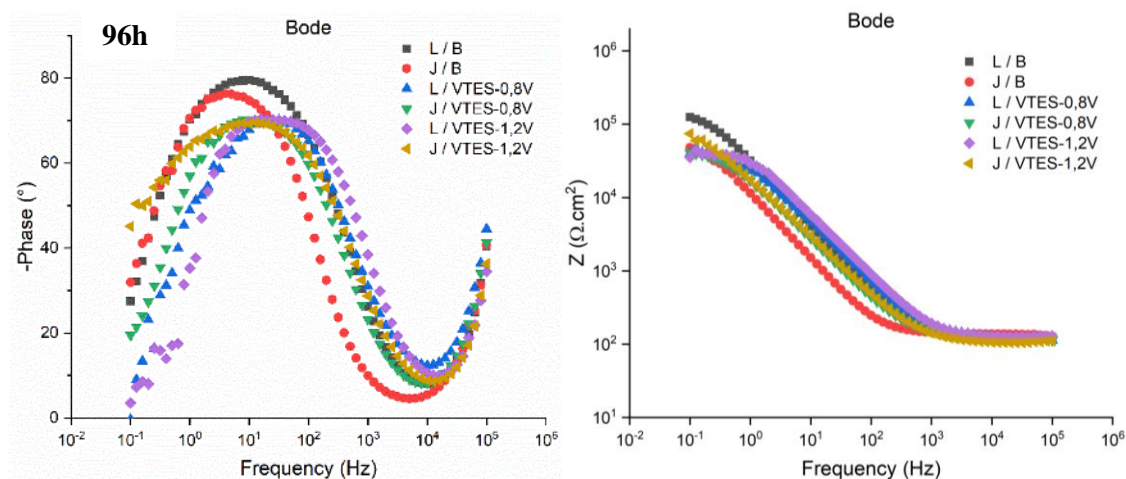


Figura 47. Diagramas de Bode das amostras com revestimento e substrato liso (L/VTES -0,8V e -1,2V) e jateada (J/VTES -0,8V e -1,2V) comparando com as amostras sem revestimento L/B e J/B em 48, 72 e 96h de imersão em NaCl 0,1 M.

Observa-se em 96 horas de imersão em NaCl 0,1 M que a amostra L/VTES -1,2V apresentou mais um pequeno deslocamento para esquerda, ou seja, uma diminuição da frequência, mas não houve diferença significativa nos valores de ângulo de fase em nenhuma das amostras analisadas, bem como mudanças nos fenômenos. Isso pode estar associado à baixa concentração do eletrólito para se obter uma mudança significativa. No entanto, se permitiu com essa concentração avaliar todos os processos corrosivos de forma detalhada.

Observa-se em 96 horas de imersão que todas as amostras revestidas com silano apresentaram apenas um fenômeno em média frequência. De acordo com Flis e Kanoza [127] os filmes de silano protegem os metais temporariamente, até mesmo os filmes mais hidrofóbicos, pois as propriedades de adesão e barreira podem variar com o tempo de exposição ao ar ou exposição aquosa, devido à suscetibilidade das ligações Si-O-Si, que hidrolisam.

No final do ensaio, apesar de todas as amostras apresentarem um fenômeno em média frequência associado à permeabilidade do eletrólito através do filme, não foram observados fenômenos em baixa frequência. Além disso, nota-se que o fenômeno em média frequência apresentou altos valores de ângulo de fase, o que sugere que produtos

de corrosão, tais como óxidos, estejam ainda promovendo uma certa limitação para o alcance do eletrólito.

A fim de comparar as amostras, individualmente, ao percorrer do tempo de análise em relação ao comportamento de resistência à corrosão, na Figura 48 se apresenta os diagramas de Bode obtidos até o tempo de 96 horas de imersão em NaCl 0,1 M, para a amostra de alumínio como recebida.

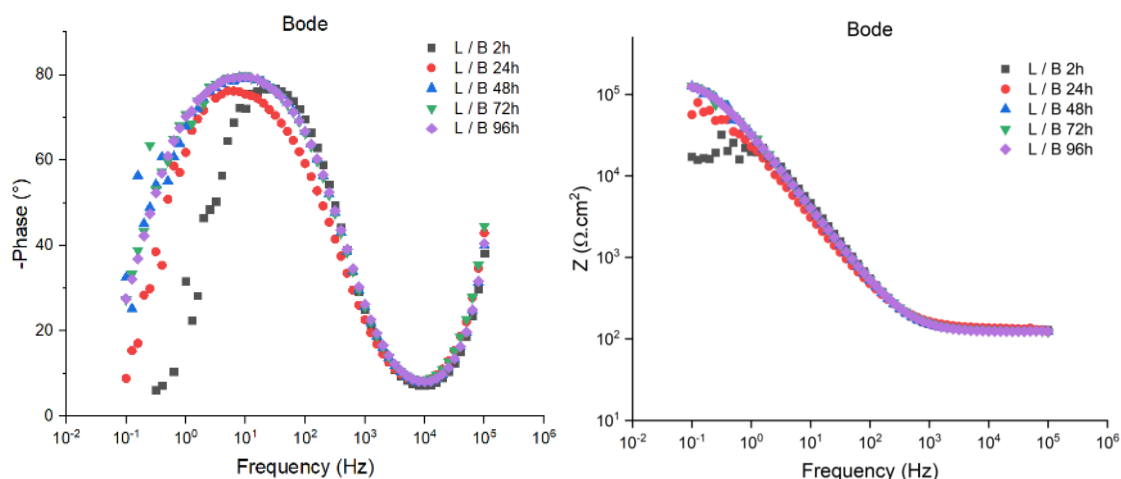
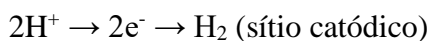
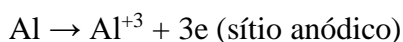


Figura 48. Diagramas de Bode da amostra de Alumínio, como recebida, sem modificação superficial (L/B), analisada em 2, 24, 48, 72 e 96h de imersão em NaCl 0,1Mol/L.

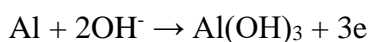
Observa-se em 2 horas de imersão um fenômeno bem definido em média frequência com alto valor de ângulo de fase, próximo a 80°. Este fenômeno está associado ao óxido de alumínio formado ao ar. Reyna-Montoya et al., [128] obtiveram resultados que corroboram com amostras de AA7075 pura, imersas em água do mar, com ângulos em média frequência próximos a 80° e associaram ao óxido de alumínio. Aoki et al., [129] também observaram uma constante de tempo em alta para média frequência, com alto valor de ângulo de fase e associaram com a camada mais interna do óxido de alumínio, denominado óxido barreira. Além disso, os autores observaram que esta constante de tempo aparece na mesma faixa de frequência associada com a camada intermediária das amostras revestidas com silano. Isto confirma que a resposta da camada intermediária das amostras revestidas inclui também uma contribuição da camada de óxido de alumínio.

A partir de 24 horas até o final do ensaio, em 96 horas de imersão em NaCl 0,1 M, observa-se um deslocamento para fenômeno em média frequência para frequências menores, ou seja, o surgimento de um pico mais “largo” para regiões em baixas

frequências, embora mantenha alto valor de ângulo de fase. Essa diminuição da frequência em 24 horas de imersão em NaCl para a liga de alumínio, AA2024-T3, também foi observada por Tamborim et al., [130] onde os autores detectaram um decréscimo da resistência à corrosão. Tais resultados são frequentemente atribuídos a processos de relaxação de espécies especificamente adsorvidas na camada do óxido metálico e relacionados aos sítios ativos [131] quando a corrosão por pites propaga-se, acarretando em um estágio de ativação metálica. Em geral, a corrosão por pites no alumínio em presença de íons Cl^- remove a camada de óxido intrínseca e expõe sítios anódicos na superfície do alumínio, de acordo com as seguintes reações [132].



E quando os produtos (Al^{3+}) (OH)₃ atingem a saturação forma-se o hidróxido de alumínio, pela reação:



Devido à presença de oxigênio dissolvido na solução, essa reação torna-se mais complexa e resulta em demais produtos formados à base de óxidos e hidróxidos de alumínio.

Na Figura 49 estão apresentados os diagramas de Bode obtidos até o tempo de 96 horas de imersão em NaCl 0,1 M, para a amostra de alumínio com a superfície jateada.

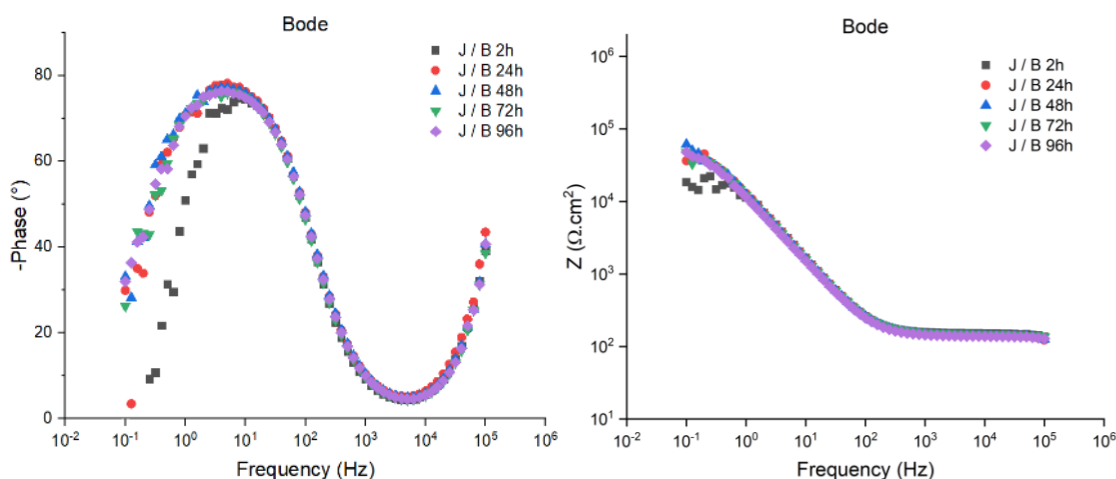


Figura 49. Diagramas de Bode da amostra de Alumínio jateada, sem revestimento (J/B), analisada em 2, 24, 48, 72 e 96h de imersão em NaCl 0,1Mol/L.

Observa-se na Figura 49, a amostra de alumínio com a superfície jateada, um comportamento muito semelhante ao da Figura 48, do alumínio como recebido, ou seja, um fenômeno em média frequência bem definido em 24 horas de imersão e um deslocamento e alargamento da curva, em regiões de menores frequências, até o final do ensaio em 96 horas de imersão. No entanto, observa-se uma diminuição no valor de ângulo de fase, ainda que de forma pouca significativa em relação ao alumínio como recebido. Este comportamento já era esperado, uma vez que o jateamento modifica a camada de óxido natural, tornando a superfície mais ativa e suscetível à corrosão. Ainda, o processo de ativação da superfície do substrato, antes da deposição do revestimento, foi realizado em meio alcalino. Embora o desengraxante seja específico para o Al, foi possível verificar a reação ao imergir o substrato na solução, onde permaneceu por 2 minutos.

Na Figura 50 estão apresentados os diagramas de Bode obtidos até 96 horas de imersão em NaCl 0,1 M, para a amostra de alumínio como recebida (superfície lisa), com revestimento de VTES aplicado com potencial de -0,8V.

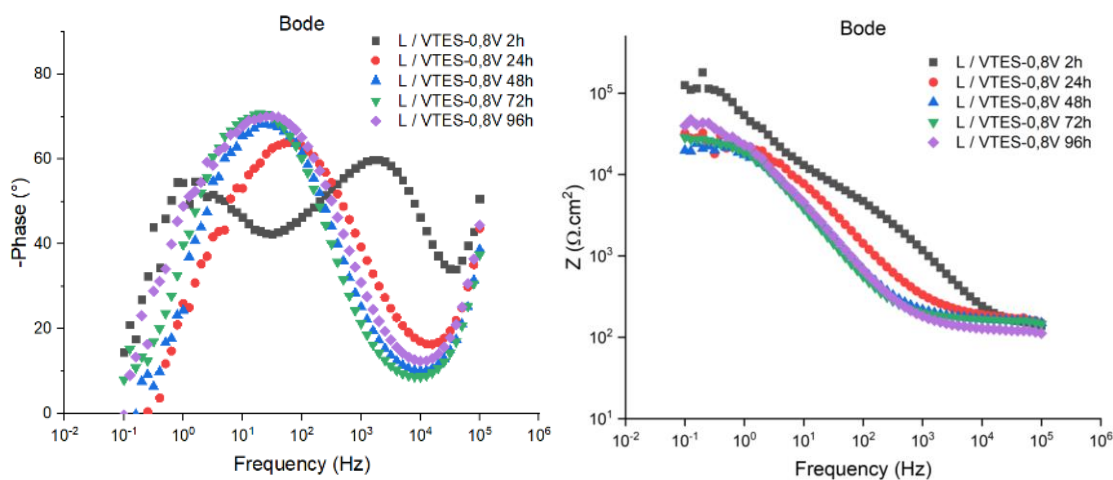


Figura 50. Diagramas de Bode da amostra de Alumínio, como recebida (superfície lisa), com revestimento de VTES aplicado com potencial de -0,8V, analisada em 2, 24, 48, 72 e 96h de imersão em NaCl 0,1Mol/L.

Em duas horas de imersão observa-se dois fenômenos, um em alta frequência associado ao filme barreira do silano e outro fenômeno em baixa frequência associado aos produtos de corrosão com valor de ângulo de fase de 52° . Estas constantes de tempo também foram observadas por Reisdorfer et al. [124], que associaram o fenômeno em

alta frequência a uma proteção temporária do revestimento ao eletrólito. Esses resultados estão de acordo com o Cao et al. [133], que verificaram em seu estudo que a resistência da camada do produto de corrosão, no final do ensaio, foi maior. Segundo Ferreira et al. [134], o fenômeno de média para baixa frequência com ângulo de fase de aproximadamente 50° , é relatado como uma difusão controlada do processo corrosivo que pode estar ocorrendo na interface metal/revestimento.

Em 24 horas de imersão, o fenômeno em alta frequência é deslocado para média frequência denotando que os produtos de corrosão não resistem a longos períodos de imersão. Em 48 horas de imersão o fenômeno em média frequência associado à permeabilidade do eletrólito através do filme permanece até o final do ensaio, com um pequeno aumento do ângulo de fase devido a proteção temporária dos produtos de corrosão. Essa permeabilidade através do filme de silano pode estar associada ao deslocamento do filme, ocasionado pela formação de micro ar na superfície da camada porosa, dificultando a sua aderência ao substrato metálico. Conforme Liu et al. [135], o óxido amorfo inicial é capaz de desenvolver, sem dificuldades, a condução eletrônica. A formação de bolhas de oxigênio na interface óxido/eletrólito cria pequenos poros [136] que diminuem a área de condução eletrônica, o que induz o filme formado a criar modificações para manter o transporte eletrônico e, conseqüentemente, as características do campo elétrico formado no sistema. Essas modificações são justamente o arranjo dos átomos do óxido de maneira organizada, em planos cristalinos e em pontos localizados – ou seja, nos vazios de oxigênio [137], criando pontos preferenciais de corrosão e diminuindo a adesão do revestimento.

Na Figura 51 estão apresentados os diagramas de Bode obtidos durante o tempo de até 96 horas de imersão em NaCl 0,1 M, para a amostra de alumínio jateada com revestimento de VTES aplicado com potencial de -0,8V.

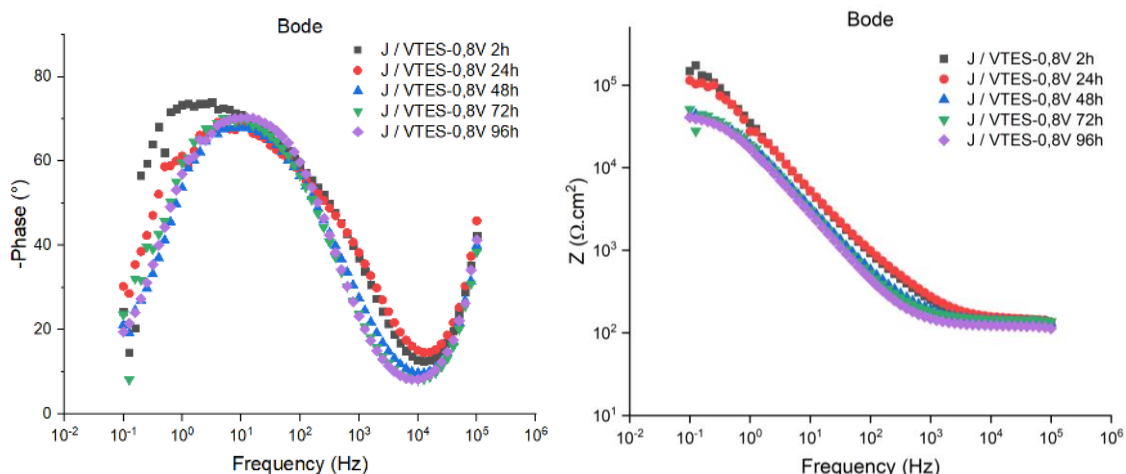


Figura 51. Diagramas de Bode da amostra de Alumínio jateada com revestimento de VTES aplicado com potencial de $-0,8V$, analisada em 2, 24, 48, 72 e 96h de imersão em NaCl $0,1Mol/L$.

Em 2 horas de imersão observa-se um fenômeno em média frequência acoplado com um fenômeno em baixa frequência com alto valor de ângulo de fase (em torno de 75°) associado a permeabilidade do eletrólito através de aberturas na película do filme silano, isso é, pela rede orgânica superficial do filme [138]. A rede orgânica dos filmes híbridos refere-se à parte não hidrolisada do precursor alcóoxido do VTES, a qual fica sobre a superfície do filme, uma vez que não se liga ao metal e nem a outras moléculas silanóis. Embora tenha sido observada a permeação do filme, os ângulos de fase permanecem altos em todos os tempos de imersão (2, 24, 48, 72 e 96 horas), indicando que, apesar da permeação, parte da rede siloxano aderida ao substrato permanece intacta, o que demonstra a proteção temporária do filme.

A partir de 24 horas de imersão e até o final do ensaio (96 horas) observa-se que o fenômeno acoplado em baixa frequência desaparece, permanecendo apenas um fenômeno bem definido em média frequência com alto valor de ângulo de fase (em torno de 70°). Este fenômeno em média frequência permanece devido à permeação do eletrólito através do filme, ocasionando a formação de produtos de corrosão e, conseqüentemente, a deterioração na interface metal/revestimento, que pode ser proveniente da presença das irregularidades, fissuras e deslocamento no filme formado. No entanto, os produtos de corrosão protegem temporariamente o revestimento do eletrólito, mantendo alto o ângulo de fase. Esses resultados corroboram com os encontrados por Reisdoefer et al. [124], onde os autores verificaram que as amostras de titânio silanizadas, após 96 horas de imersão em NaCl, permanecerem com uma constante de tempo em média frequência e com alto

valor de ângulo de fase, que associaram à proteção dos produtos de corrosão formados nas fissuras do filme silano. Cao et al., [133] também observaram esse fenômeno e associaram ao alumínio nos produtos de corrosão, indicando a capacidade de proteção do filme Al_2O_3 . Além disso, os autores verificaram que houve uma compactação da camada devido à formação dos produtos de corrosão e, conseqüentemente, obtiveram melhor resistência à corrosão.

Na Figura 52 estão apresentados os diagramas de Bode obtidos durante um tempo de 96 horas de imersão em NaCl 0,1 M, para a amostra de Alumínio como recebida (superfície lisa), com revestimento de VTES aplicado com potencial de -1,2V.

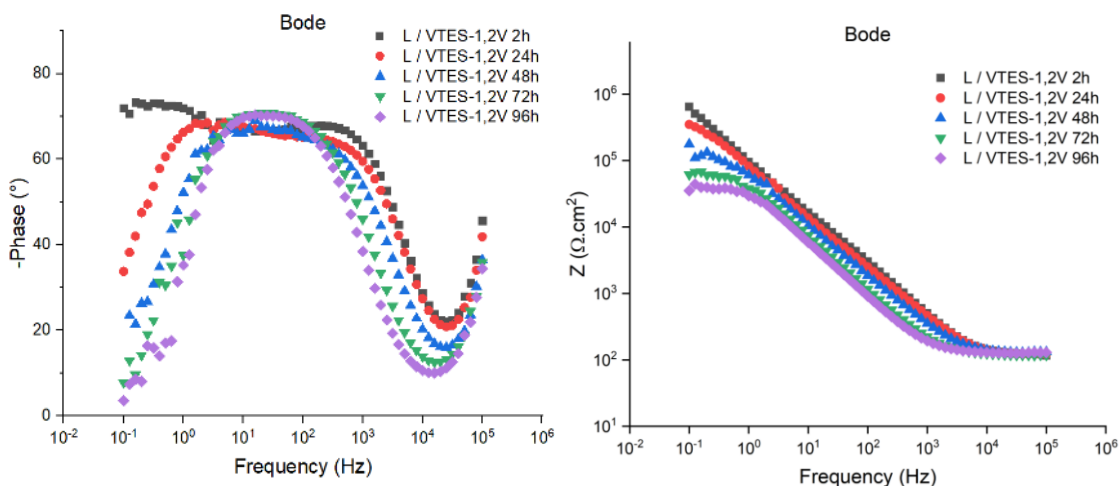


Figura 52. Diagramas de Bode da amostra de Alumínio, como recebida (superfície lisa), com revestimento de VTES aplicado com potencial de -1,2V, analisada em 2, 24, 48, 72 e 96h de imersão em NaCl 0,1Mol/L.

Em 2 horas de imersão, observa-se um fenômeno em alta frequência e outro fenômeno acoplado em média e baixa frequência com alto valor de ângulo de fase (em torno de 72°). Já, em 24 horas de imersão, este fenômeno em baixa frequência desaparece, mas há o aparecimento de um fenômeno em média frequência “largo” com alto valor de ângulo de fase e o fenômeno em alta frequência permanece com um pequeno deslocamento para frequência menores e, com uma pequena diminuição do ângulo de fase. Este fenômeno em alta frequência está associado ao filme barreira do silano que denota a resistência à transferência de carga. O mecanismo de proteção contra à corrosão de filmes a base de alcoóxi-silanos é relativamente simples, pois não envolve proteção eletroquímica, ou seja, a proteção ocorre por uma barreira física. As boas propriedades

de barreira dos revestimentos devem-se ao desenvolvimento de uma densa rede de Si-O-Si, a qual resulta em um filme compacto, uniforme e aderente ao substrato. Esse filme retarda a corrosão, impedindo a passagem de íons do meio para o substrato metálico, o que dificulta a penetração de espécies agressivas [139]. Além disso, a adesão do filme de silano em um óxido barreira mais espesso, o qual é formado naturalmente sobre o alumínio em contato com o ar, possivelmente, tornou os óxidos mais estáveis, possibilitando uma maior resistência à corrosão.

Em 48 horas de imersão e até o final do ensaio, em 96 horas, observa-se que o fenômeno em alta frequência desaparece e surge apenas um fenômeno bem definido em média frequência associado à permeabilidade do eletrólito através do filme, mas com alto valor de ângulo de fase (em torno de 70°), o que indica que pode estar havendo permeação, mas de forma mais lenta. Cândido et al. [140], também verificaram este tipo de comportamento com os filmes de silanos em alumínio e os autores, associaram esse comportamento ao crescimento de óxido passivo na superfície. Entretanto, complementam que essa passivação não é suficiente para garantir uma resistência adequada.

Na Figura 53 estão apresentados os diagramas de Bode obtidos durante o tempo de até 96 horas de imersão em NaCl 0,1 M, para a amostra de alumínio jateada com revestimento de VTES aplicado com potencial de -1,2V.

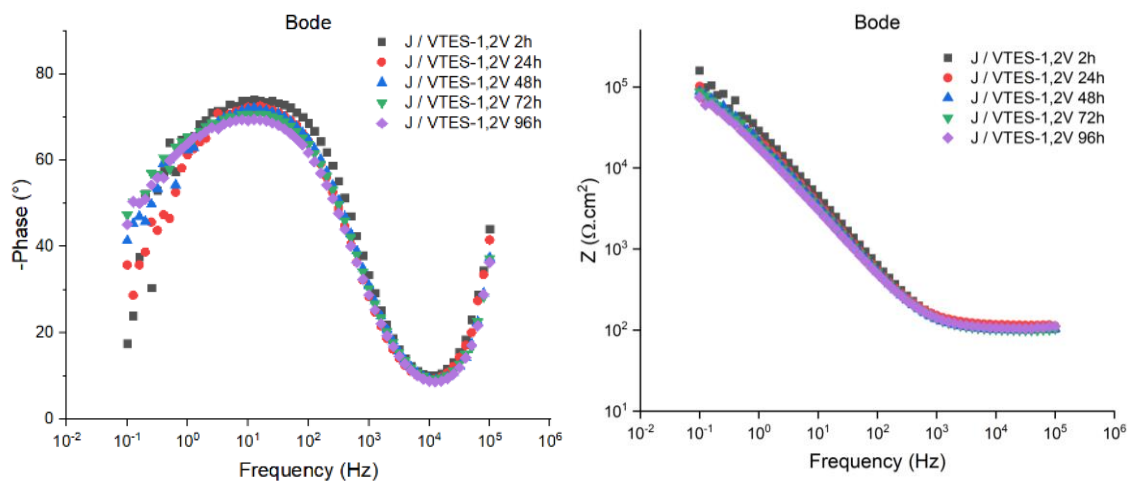


Figura 53. Diagramas de Bode da amostra de Alumínio jateada com revestimento de VTES aplicado com potencial de -1,2V, analisada em 2, 24, 48, 72 e 96h de imersão em NaCl 0,1Mol/L.

Observa-se em todos os tempos de imersão (2, 24, 48, 72 e 96 horas) um fenômeno bem definido em média frequência com alto valor de ângulo de fase (72°). Este fenômeno aparece de forma similar nas amostras não revestidas e na amostra jateada com revestimento de VTES aplicado com potencial de $-0,8V$, denotando que o filme silano não apresentou boa adesão ao substrato jateado e que a resistência em média frequência está associada ao óxido de alumínio. Esse comportamento em média frequência também foi relatado por Ribeiro et al. [141], em que os autores a associaram com a mudança de condutividade elétrica do óxido passivo formado sobre a superfície durante a exposição em meio corrosivo, possivelmente relacionada ao efeito de transferência de carga.

Para garantir que a amostra jateada apresente melhores propriedades de resistência à corrosão, além de estudar outros mecanismos para melhorar a adesão do revestimento ao substrato, é importante se ter controle da distância e do ângulo de incidência das micropartículas de alumina durante o processo de jateamento, visando maior homogeneidade da rugosidade superficial obtida. Estes parâmetros devem ser monitorados, uma vez que o ângulo da micropartícula, ao colidir com o substrato, determina a inclinação e direção do pico, enquanto a distância (pico a pico) está relacionada à altura do pico formado. Ao considerar a altura do pico, é importante lembrar que a relação de um pico com os picos vizinhos pode determinar o grau de molhabilidade, uma vez que a gota pode ficar aprisionada entre o vale destes devido à diferença de altura e distância.

5.1.2.3 Polarização Potenciostática

O gráfico da Figura 54 apresenta as curvas de polarização potenciostática para as amostras com superfícies lisas e jateadas com e sem a presença de revestimento.

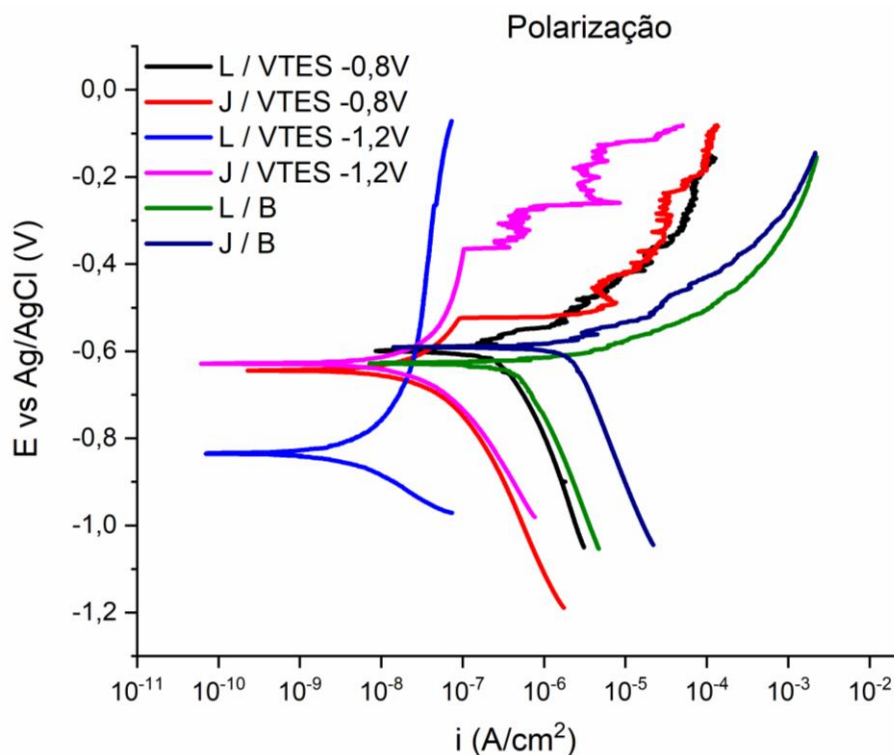


Figura 54. Curvas de polarização potenciostática das amostras com revestimento de VTES através da deposição eletroassistida comparando-as com as amostras brancas em solução 0,1Mol/L de NaCl.

Tabela 8. Simulação das retas de Tafel das amostras estudadas.

Amostras	I _{corr} (A/cm ²)	E _{corr} (V)
L/VTES -0,8V	4,05x10 ⁻⁷	-0,588
J/VTES -0,8V	2,10x10 ⁻⁸	-0,644
L/VTES -1,2V	3,82x10 ⁻⁹	-0,835
J/VTES -1,2V	1,12x10 ⁻⁸	-0,628
L/B	4,53x10 ⁻⁷	-0,635
J/B	1,37 x10 ⁻⁶	-0,588

Comparando as amostras sem revestimento (L/B e J/B), a amostra lisa apresentou melhor desempenho eletroquímico, com densidade de corrente de corrosão uma ordem de grandeza menor que a amostra jateada (Tabela 8), logo, a camada de Al₂O₃ desempenha uma função importante na proteção do substrato. Estes resultados estão de acordo com os resultados de EIE obtidos nesta pesquisa, em que a amostra lisa apresentou um fenômeno bem definido em média frequência com alto valor de ângulo de fase,

próximo a 80°C (Figura 48), maior que na amostra jateada, que além de apresentar um ângulo de fase menor, esta já estava deslocando para fenômenos em baixas frequências (Figura 49). Isso denota que o processo de jateamento afeta significativamente a estrutura da superfície metálica tornando-a mais vulnerável a processos corrosivos.

Analisando as curvas de polarização das amostras com revestimentos, pode-se notar que a amostra L/VTES -1,2V apresenta menor densidade de corrente de corrosão (Tabela 8), uma ordem de grandeza em relação às amostras jateadas, duas ordens de grandeza em relação a amostra L/VTES -0,8V e três ordens de grandeza em relação a amostra de alumínio lisa sem revestimento. Esse resultado corrobora com os dados de EIE, em que esta amostra foi a única que apresentou um fenômeno em alta frequência nos tempos de 2 e 24 horas de imersão associado ao filme barreira do silano, denotando a resistência à transferência de carga (Figura 52). Além disso, esse resultado demonstra que apesar do alumínio apresentar uma resistência natural do óxido de alumínio, esta é adsorvida pelo Cl⁻. A literatura reporta vários tipos de mecanismos para o ataque de ânions Cl⁻ no filme de óxido de alumínio: por transporte de íons cloreto através de filme de óxido por vacâncias de oxigênio [138,139], por transporte de íons cloretos através do filme de óxido através de caminhos condutivos [140,141] e por dissolução localizada do filme e afinamento da camada de óxido [142,143].

Observa-se que as amostras revestidas J/VTES-0,8V, L/VTES-1,2V, J/VTES-1,2V apresentaram pelo menos uma ordem de grandeza menor de densidade de corrente de corrosão em relação a amostra de alumínio sem revestimento (Tabela 8), isso denota a importância dos revestimentos silanos na proteção anticorrosiva. O grupo liderado por Van Ooij tem estudado extensivamente tratamentos a base de silano sobre a liga AA 2024-T3. Com o objetivo de obter filmes de silano mais protetores, investigações têm sido realizadas, em que foram variadas as condições de preparo da solução de silano [118,144,145], utilizando misturas de diferentes tipos de silanos [121] e silanos contendo diferentes grupos funcionais em sua estrutura. Os resultados obtidos comprovaram que os silanos inibem a corrosão da liga AA 2024-T3.

A amostra L/VTES -0,8V apresenta comportamento similar com a L/B, com a mesma ordem de grandeza de densidade de corrente de corrosão bem como os potenciais similares (Tabela 8). Este resultado está de acordo com os gráficos de Bode (Figura 50), onde se observou, para 2 horas de imersão, um fenômeno em média para baixa frequência e ângulo de fase de aproximadamente 50°, sendo relatado como uma difusão controlada

do processo corrosivo ocorrendo na interface metal/revestimento. Tamborim [130] também observou no revestimento à base de silano sobre a liga de alumínio AA 2024-T3 duas constantes de tempo na primeira hora de imersão, a região em baixas frequências, a constante de tempo foi atribuída pelos autores como processos indutivos sendo caracterizado por difusão devido à presença de poros na camada de silano.

Verifica-se que para estas amostras (jateadas), tanto com a obtenção do filme de VTES a $-0,8V$ como a $-1,2V$ apresentam potencial de pite bem definido (aproximadamente $-0,5$ e $-0,4V$, respectivamente), que pode ser explicado pela deposição heterogênea em função da irregularidade da superfície. Analisando os potenciais utilizados para a aplicação do revestimento, conclui-se que a $-1,2V$ apresenta melhores resultados quando comparados com o potencial de $-0,8V$. A variação do potencial para realizar a deposição do revestimento teve como objetivo analisar a influência do potencial para a obtenção do revestimento com melhores propriedades de resistência à corrosão.

5.1.3 Caracterizações Alumínio - TEOS + VTES

Combinações de revestimentos foram realizadas a fim de aumentar a hidrofobicidade e a resistência à corrosão. Neste subitem serão apresentados os resultados de microscopia eletrônica de transmissão, CA e EIE utilizando uma dupla camada de silano à base de nanopartículas de tetraetoxisilano (NPTs de TEOS) e viniltriétoxissilano (VTES). Ambos os revestimentos foram aplicados por deposição eletroassistida com potenciais de $-0,8$, $-1,2$ e $-1,6V$.

5.1.3.1 Microscopia Eletrônica de Transmissão

A Figura 55 apresenta as nanopartículas de tetraetoxisilano (NPTs de TEOS) produzidas com a solução de propanona, TEOS e hidróxido de sódio. A fim de analisar a influência da proporção de NaOH adicionada para a fabricação, tendo como parâmetro a variação do pH da solução, foram obtidas imagens das NPTs de TEOS por MET, variando o pH entre 8, 10 e 12.

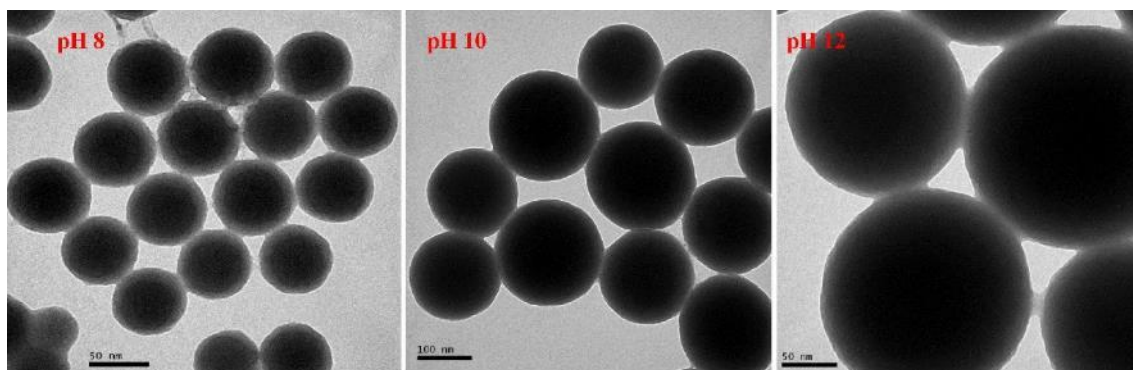


Figura 55. Microscopia eletrônica de transmissão das NPTs de TEOS variando o pH da solução entre 8, 10 e 12.

De acordo com a Figura 55, indiferentemente do pH, as NPTs ficaram ligadas em rede, apresentando vários aglomerados depositados em cima da placa utilizada para a análise no microscópio, o que é satisfatório para uma posterior adesão da camada de silano. Encontra-se documentado na literatura que a hidrólise dos silanos e a condensação dos grupos silanol são aceleradas em meio alcalinos [121]. De acordo com o que tem sido publicado na literatura, para diferentes metais, um dos aspectos importantes para a estabilidade e bom desempenho das camadas de silano é a formação das ligações metalossiloxano (Me-O-Si) com o substrato metálico [118,145,146,147]. Para que isto ocorra de forma satisfatória é necessária a presença de um grande número de grupos hidroxila na superfície do metal, o que é favorecido por uma deposição em solução alcalina [120,145].

Conforme já mencionado anteriormente, o alumínio é altamente sensível ao ataque alcalino [152], assim espera-se que após o ataque cáustico, somente uma camada fina de óxido cubra a superfície do eletrodo. De acordo com Teo et al., [123] durante o tratamento com silano, o alumínio é submetido simultaneamente ao ataque, protonação e às reações de acoplamento. Estes processos devem ser favorecidos pela presença de óxidos finos (formados naturalmente), explicando o melhor desempenho em termos de adesão, cobertura e, conseqüentemente, de resistência à corrosão quando as amostras apresentam comportamento alcalino.

A reação de hidrólise possui um mecanismo altamente dependente do tipo de catalisador empregado, visto que os alcoóxidos de silício possuem uma baixa reatividade [153]. Em meio alcalino, a água se dissocia para produzir ânions hidroxila nucleofílicos em um primeiro estágio rapidamente. O ânion hidroxila por sua vez, ataca o átomo de silício invertendo o tetraedro (Figura 56) [154].

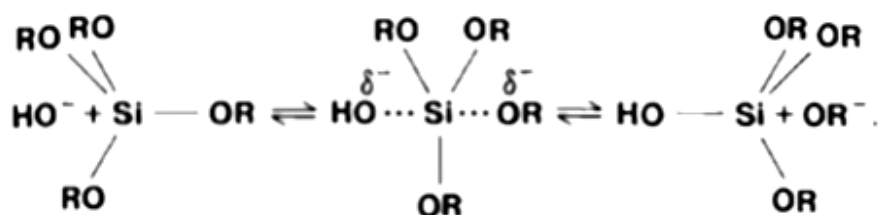


Figura 56. Mecanismo de reação de hidrólise em meio básico [154].

Diante deste comportamento, o ataque alcalino tende a aumentar a concentração das hidroxilas na superfície do metal, tornando-a mais ativa, o que favorece a formação de hidróxidos metálicos (Me-OH) [117]. A maior formação de hidróxidos metálicos promove um aumento na quantidade das ligações metaloxano (Me-O-Si) na superfície, melhorando a eficiência da adesão das camadas de organo-silano sobre o metal. Estudos mostram que o tratamento alcalino com hidróxido de sódio em metais, além de proporcionar o aumento da concentração de hidroxilas na superfície, promove a remoção de impurezas superficiais [117].

Nitidamente, pode-se afirmar que o aumento do pH da solução (mais alcalino) tem influência no aumento do tamanho das nanopartículas. Com o pH 8 da solução, verificam-se partículas com tamanho médio de 50 nm, no pH 10 aumentam para 100 nm e passam para 150 nm de diâmetro com o pH de 12. Quando as reações são catalisadas por base, observa-se uma rápida gelificação, evidenciada pela turbidez na solução, o que indica a presença de produtos de condensação. Ao contrário, quando as reações são catalisadas por ácido, devido ao favorecimento da hidrólise, observa-se lenta gelificação [120]. Diante disso, o pH da mistura deve ser ajustado para um determinado valor em que se tenha a máxima velocidade de hidrólise das moléculas dos alcóxi-silanos e a mínima velocidade de condensação das moléculas dos alcoóxidos já hidrolisadas (silanol) em solução quando se deseja obter um revestimento [120]. Neste caso, a formação das NPTs de TEOS teve como objetivo a formação homogênea de rugosidade para ser depositada sobre o substrato. Diante disso, apesar de ter obtido maiores valores médios de partículas com o aumento do pH, optou-se pelo pH menor (pH 8) devido à identificação, durante a análise, maior emaranhado de partículas unidas numa única rede, proporcionando, analogicamente, um revestimento mais homogêneo na superfície. Portanto, neste trabalho, as amostras fabricadas com NPTs de TEOS, são de 50 nm de diâmetro, ou seja, com pH 8 da solução.

5.1.3.2 Ângulo de Contato

A hidrofobicidade da superfície está inteiramente ligada com a energia superficial do sólido, e pode ser avaliada pelo CA formado por uma gota do líquido com a superfície. Neste fenômeno, quanto maior é a energia livre superficial, maior a molhabilidade e, consequentemente, maior a adesão de líquidos. Uma maior adesão de líquidos resulta em um menor ângulo de contato, o que indica um caráter mais hidrofílico da superfície [151,152]. Diante deste comportamento, o grau de hidrofobicidade que um revestimento de superfície promove está diretamente relacionado com sua capacidade de proteção anticorrosiva, sendo essa proporcional ao CA do líquido com a superfície do revestimento [68,153]. Na Figura 57 permite se visualizar que os maiores ângulos de contato são conferidos para as amostras jateadas, apresentando, em média, 40° de maior hidrofobicidade em relação as amostras com superfície lisa.

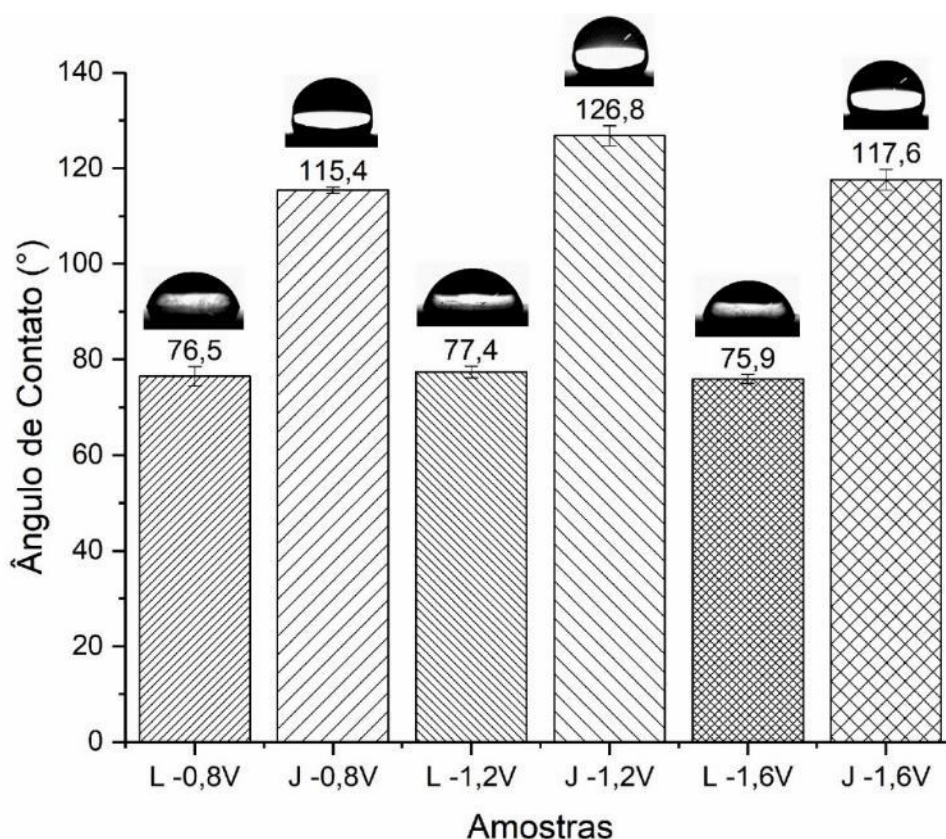


Figura 57. CA do substrato de alumínio com dupla camada de silano, tetraetoxisilano e viniltrietsilano, com aplicação de potenciais de -0,8V, -1,2V e -1,6V durante a deposição eletroassistida.

A verificação do ângulo de contato, nas mesmas condições de deposição eletroassistida utilizada apenas para o VTES, serve para comprovar ou divergir os resultados obtidos anteriormente e analisar a influência da adição de NPTs de TEOS (pH 8) como primeira camada/rugosidade do revestimento depositado. Tendo em vista que o CA para as amostras L/B (39,1°) e L/J (26,7°) permaneceram iguais, devido à ausência da aplicação de revestimento. Na Figura 57 estão exibidos apenas os resultados para as amostras revestidas com TEOS + VTES.

Revestimentos a base de alcóxi silanos, quando bem reticulados (*cross-linking*), apresentam um caráter extremamente hidrofóbico. Autores relatam que nesse caso o filme é capaz de reduzir a permeabilidade de eletrólitos, promovendo uma eficaz proteção barreira [70]. No entanto, segundo os mesmos autores, o CA de um filme à base de silano bem reticulado é de aproximadamente 90°, atestando uma elevada hidrofobicidade em todas as amostras com o processo de jateamento, pois apresentaram valores maiores de 90°, denotando que a adesão com a remoção do óxido foi maior. Além disso, essa maior hidrofobicidade indica uma melhora na proteção barreira da liga, o que diminui a permeação do eletrólito, bem como a lixiviação de íons cloreto sobre a camada de silano corroendo o metal. Esse resultado pode estar relacionado a um aumento na ancoragem proporcionado pelo jateamento ao revestimento organo-silano, devido a uma melhor interação química. A literatura traz resultados satisfatórios para aplicação de jateamento com soluções alcalinas, no caso de revestimentos à base de precursores alcóxi-silanos, visto que, para esse revestimento é desejável a presença de grupos hidroxila na superfície para que a ligação metalosiloxano (Me-O-Si) ocorra [126].

As amostras com a superfície lisa apresentaram ângulos de contato menores que 80°, este valor ressalta a importância do processo de desenvolvimento de rugosidade para atingir a hidrofobicidade de um material. Ainda, a rugosidade das NPTs de TEOS, depositadas juntamente com o revestimento de VTES não contribuíram para o aumento do CA destas amostras.

Vale ressaltar que o revestimento à base de silano pode apresentar instabilidade dos grupos Si-O-Si onde, eventualmente, sofrem reações de hidrólise quando em contato com uma solução aquosa, formando novamente grupos Si-OH, hidrofílicos [70, 117]. Essa instabilidade está relacionada ao pré-tratamento da superfície e à falta de adesão sobre o óxido de alumínio. Ooij et al., [70] demonstraram que os revestimentos organo-silanos falharam pela delaminação devido à formação de grupos catódicos de hidroxila na

interface do alumínio. Muitos autores têm demonstrado que o pré-tratamento da superfície é a etapa mais importante para o bom desempenho de um sistema de revestimento [158]. Estes autores mostraram que, sem a etapa de pré-tratamento superficial, o revestimento delamina da superfície de maneira muito mais rápida quando expostos a ambientes aquosos agressivos.

Ao observar o CA das amostras, nota-se que houve um aumento geral da hidrofobicidade, ou seja, a presença do TEOS proporcionou um aumento no ângulo de contato. Uma dupla camada de silano oferece ao revestimento uma menor probabilidade de falhas e maior espessura. Assim sendo, verifica-se que os ângulos de contato das amostras com revestimento das NPTs de TEOS + VTES apresentam maior hidrofobicidade quando comparado ao revestimento com apenas o VTES, conforme mostra a Tabela 9.

Tabela 9. Comparação do CA das amostras com superfícies lisas e jateadas em relação ao tipo de revestimento (NPTs+VTES ou VTES) e potencial aplicado para a deposição do revestimento (-0,8V, -1,2V e -1,6V).

Potencial	CA (°)					
	-0,8V		-1,2V		-1,6V	
Superfície	L	J	L	J	L	J
VTES	83,6	110,2	71,1	118,7	71,0	93,5
NPTs + VTES	76,5	115,4	77,4	126,8	75,9	117,6

Estudos realizados por Van Ooij et al. [159] mostraram que uma monocamada de silano não é suficiente para fornecer ao substrato metálico uma boa proteção contra a corrosão. Dessa forma, recomenda-se que os metais sejam recobertos com uma bicamada, ou seja, um tratamento em duas etapas. A primeira camada fornece proteção contra a corrosão e adesão ao substrato metálico, enquanto a função da segunda camada é reagir com a camada de organo-silanos, de modo a fornecer uma boa adesão ao sistema metal/revestimento. A segunda camada é formada pela reação entre os grupos Si-OH de cada camada, resultando em uma rede de siloxano na interface. Assim, o tratamento em duas camadas forma uma barreira mais efetiva, hidrofóbica e, conseqüentemente, com maior desempenho anticorrosivo.

Hamed Rahimi et al. [160] elaboraram um revestimentos em multicamadas pelo método de dip-coating utilizando os precursores silanos tetraetóxisilano (TEOS) e o 3-glicidoxipropiltrimetoxissilano (GPTMS) sobre a liga AA5083. Os filmes híbridos foram produzidos pela técnica de dip-coating com tempo de permanência no sol de 2 minutos e velocidade de retirada e entrada de 2 cm.min⁻¹. Após a aplicação do revestimento, as amostras foram secas a 60°C durante 1 hora. Foi investigado a influência da dupla e tripla camada, mas, sempre na última camada o filme híbrido era curado a 130 ° C durante 1 hora. Os autores concluíram que o filme híbrido obtido pela tripla camada foi o que apresentou melhor desempenho nos ensaios eletroquímicos. Os resultados morfológicos apresentaram filmes híbridos (dupla e tripla camada) sem fissuras e de forma homogênea sobre o substrato e, quanto à resistência ao desgaste, esta não é alterada de forma significativa.

5.1.3.3 Espectroscopia de Impedância Eletroquímica

Devido à grande instabilidade do sistema eletroquímico, as curvas de Bode serão exibidas a partir de 24h de análise. Os resultados em 2h apresentam-se similares, porém há vários pontos aleatórios quando analisados em baixas frequências.

Neste estudo, apenas as curvas das amostras com aplicação do potencial de -1,2V foram plotadas, tendo em vista que esta apresentou maior hidrofobicidade em relação às demais amostras e somente com a aplicação do revestimento de VTES apresentou maior resistência à corrosão na sessão anterior. A fim de minimizar o processo de cura prévia que ocorre após a deposição das NPTs de TEOS, antecedente da deposição do VTES, uma terceira amostra foi confeccionada misturando 50% de cada solução (TEOS e VTES) usando o substrato liso e realizando apenas o processo de cura final, denominada de L/TEOS+VTES -1,2V IST (imersão ao mesmo tempo).

Na Figura 58 se apresenta o Diagrama de Bode para as amostras revestidas com NPTs de TEOS e VTES aplicando potencial de -1,2V para a deposição eletroassistida e comparando o resultado apenas com a amostra L/B, uma vez que esta apresenta maior resistência à corrosão que a amostra J/B devido à constante de tempo em alta para média frequência com alto valor de ângulo de fase (Figura 46) associada com a camada mais interna do óxido de alumínio, denominado óxido barreira. Além disso, a amostra J/B, devido ao jateamento, deixa a superfície mais ativa e mais suscetível à corrosão.

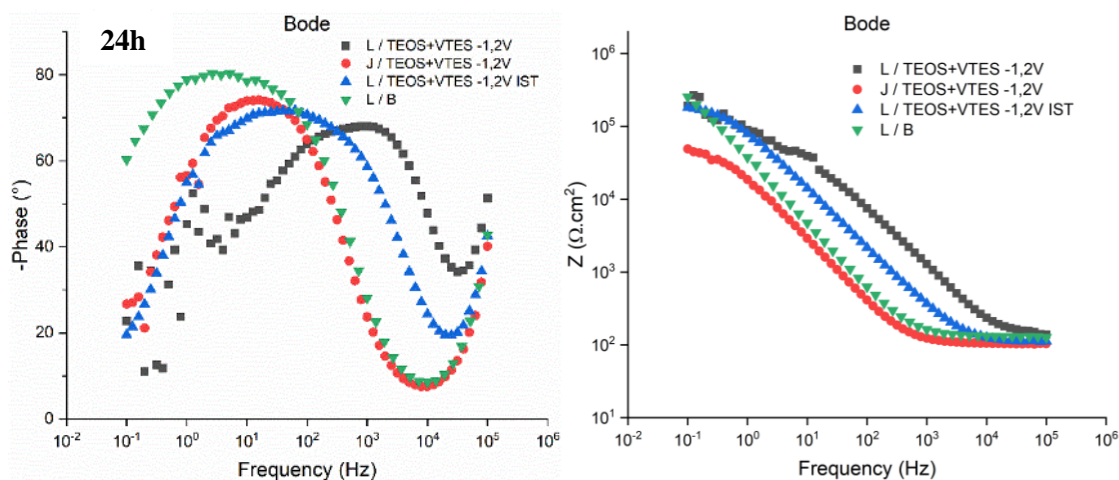


Figura 58. Diagramas de Bode das amostras de Alumínio com revestimento e substrato liso (L/VTES -1,2V e -1,2V IST), jateada (J/VTES -1,2V) comparando com a amostra sem revestimento L/B em 24h de imersão em NaCl 0,1Mol/L.

Verifica-se em 24 horas de imersão, que a amostra L/TEOS+VTES -1,2V apresenta um fenômeno em alta frequência, com a curva mais deslocada para a direita, representando maiores valores de frequência em relação às outras amostras estudadas, o que pode ser confirmado no somatório das resistências de impedância no gráfico de Bode módulo de fase. Esse bom desempenho pode estar associado à eficiência do bi-silanos (TEOS + VTES) sobre o óxido de alumínio, pois sabe-se que um fator importante para a eficiência anticorrosiva das camadas de silanos é a etapa de adsorção. Uma adsorção mais eficiente garantirá um filme mais protetor após as etapas de tratamento do filme (cura). Sabe-se que o número de grupos Si-OH das moléculas de bis-silanos é o dobro das moléculas de mono-silanos, os bis-silanos são capazes de formar uma maior densidade de ligações Me-O-Si e, simultaneamente, originar um filme poli-silano mais eficiente, com maior quantidade de ligações cruzadas (rede de Si-O-Si). Uma comparação das possíveis regiões interfaciais formadas entre estes dois sistemas e o Al é apresentada na Figura 59 [122]. Observa-se que a região interfacial do filme bis-silano/Al (Figura 59-a) apresenta uma maior densidade de ligações Si-O-Si e Al-O-Si que o mono-silano (Figura 59-b). Como ambas as ligações contribuem para uma maior adesão dos silanos ao metal, espera-se que os bis-silanos tenham uma aderência maior ao óxido de alumínio que nos mono-silanos e, conseqüentemente, maior resistência à corrosão, como pode ser observado neste trabalho, conforme Figura 58.

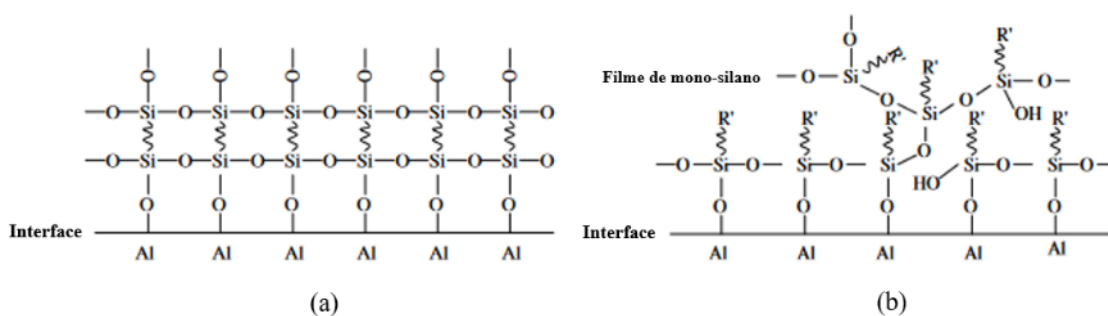


Figura 59. Ligações entre um silano e o substrato de Al: (a) bis-silano; (b) mono-silano [122].

Schaftinghen et al. [74] compararam o comportamento eletroquímico de filmes com espessuras semelhantes de mono-silanos funcionais (γ -aminopropil-trietóxi-silano, γ -APS), bis-silanos funcionais (bis(trimetoxisililpropil)amina, (BAS) e bis-silanos não funcionais (bis-1,2-(trietoxisilil)etano, (BTSE) quando aplicados sobre o aço laminado a frio. De acordo com os resultados obtidos, a melhor proteção foi conferida pelo BTSE, seguido pelo BAS, enquanto o desempenho do γ -APS foi comparável ao da amostra não protegida pela camada de silano. Os autores explicaram seus resultados pela formação de filmes mais reticulados para os bi-silanos e por um eventual efeito deletério do grupamento amina sobre a reticulação.

Já a amostra L/TEOS+VTES -1,2V IST (imersão ao mesmo tempo) com apenas uma cura final apresentou um fenômeno de alta para média frequência, já associado a permeabilidade do eletrólito através do filme, o que denota um desempenho inferior à amostra L/TEOS+VTES -1,2V, curada e imersa em 2 etapas. A etapa de cura do revestimento a base de precursores alcoóxidos deve garantir uma reticulação adequada do filme para a formação de uma camada densa de ligações siloxano (Si-O-Si), a qual assegure a eficácia do revestimento, uma vez que este oferece proteção por efeito barreira [161]. A reticulação do filme ocorre mesmo quando o metal tratado é exposto ao ar, entretanto, de uma maneira lenta e incompleta. Diante disso, estudos demonstram que a cura do filme em cada etapa de imersão induz uma melhor e mais rápida reticulação da camada [162].

A amostra J/TEOS+VTES -1,2V apresentou um fenômeno bem definido em média frequência associado à permeabilidade do eletrólito através do filme já em 24 horas de imersão, este comportamento pode estar associado ao fato de não haver o óxido de alumínio que, aliado ao silano, auxilia no processo anticorrosivo. Resultados obtidos por

Ooij e Zhu [163] também mostram que amostras de Al recobertas com silano formam ligações Si-O-Si durante imersão em um eletrólito não corrosivo (K_2SO_4 0,5 M). O benefício principal de medidas de EIE em um eletrólito não corrosivo é a informação da estrutura da camada, que pode ser extraída sem a interferência da corrosão dos substratos. Usando a técnica de EIE os autores detectaram, após 4 horas de imersão, uma constante de tempo adicional, em frequências intermediárias, à qual foi relacionada a uma nova fase formada entre o óxido de alumínio e o filme silano reticulado (Al-O-Si), garantindo uma melhor proteção contra a corrosão. Os autores observaram que a constante de tempo adicional aumenta o valor da impedância mesmo após 24 horas de imersão na solução eletrolítica.

Já a amostra L/B apresentou um fenômeno “largo” de média para baixa frequência já associado aos produtos de corrosão, comportamento esperado por não apresentar revestimento e o óxido de alumínio é suscetível à eletrólitos agressivos de íons cloretos. Ou seja, quando a película passiva de óxido de alumínio é exposta a ambientes agressivos, esta película não é suficiente para a proteção completa do metal, e o Al e suas ligas reagem com espécies do meio, principalmente cloreto, para formar interfaces complexas. Na presença desta espécie, a película passiva é suscetível ao ataque localizado, podendo induzir ao desenvolvimento de corrosão por pites. Esta forma de corrosão pode conduzir a um ataque estrutural, agindo como local para iniciação de rachaduras estruturais devida a um mecanismo de corrosão sob tensão [164].

Na Figura 60 se mostra os diagramas de Bode para as amostras com revestimento em substrato liso (L/TEOS+VTES-1,2V e -1,2V IST), jateada (J/TEOS+VTES-1,2V) comparados com os da amostra sem revestimento L/B analisados em 48, 72 e 96 horas de imersão.

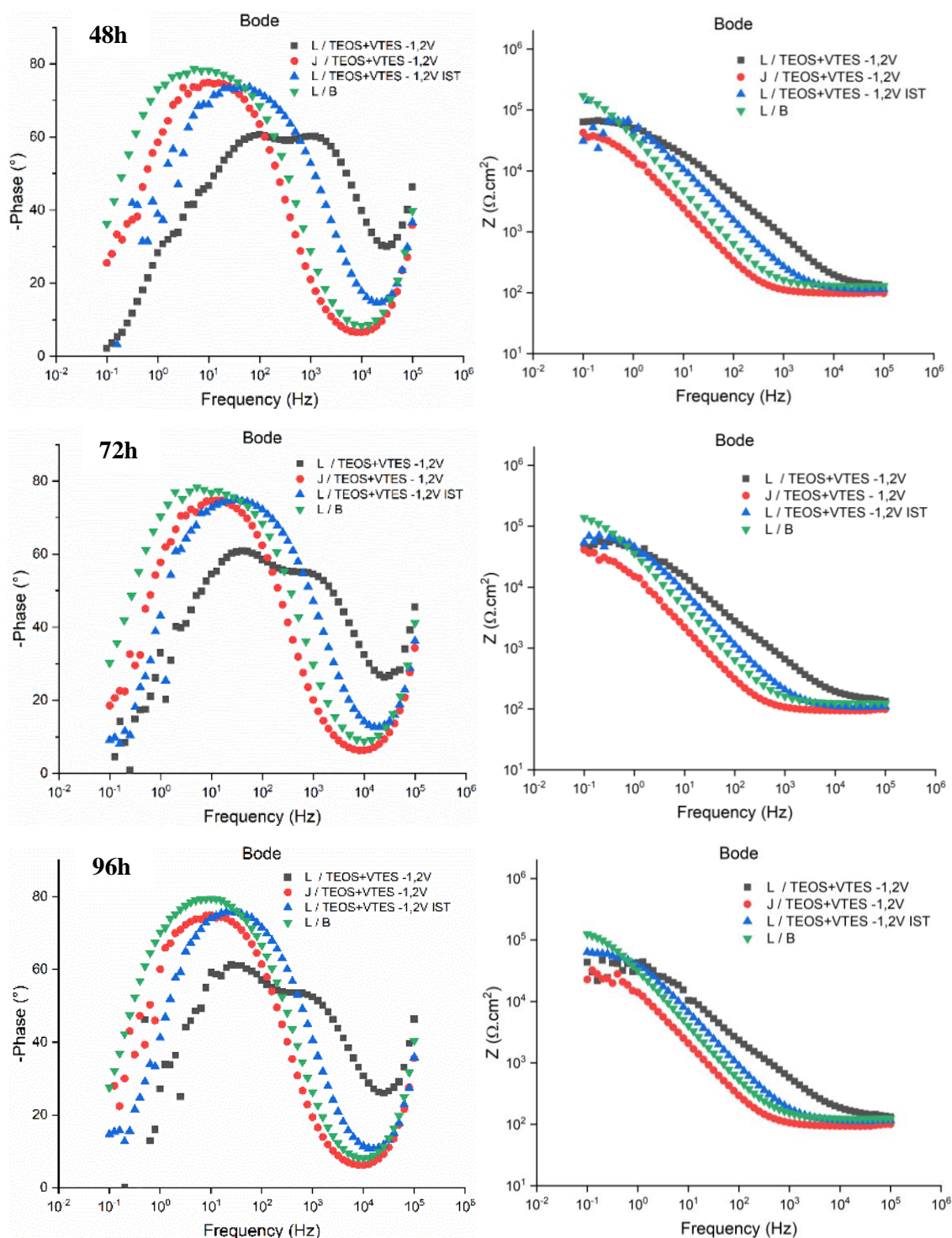


Figura 60. Diagramas de Bode das amostras com revestimento e substrato liso (L/VTES - 1,2V e -1,2V IST), jateada (J/VTES -1,2V) comparando com a amostra sem revestimento L/B em 48, 72 e 96h imersão em NaCl 0,1Mol/L.

Observa-se, em 48 horas de imersão, na amostra L/TEOS+VTES -1,2V que o fenômeno em alta frequência associado ao efeito barreira do revestimento silano permanece, no entanto há o surgimento de um fenômeno em média frequência associado

à permeabilidade do eletrólito através do filme bem como uma diminuição do ângulo de fase quando comparado à amostra em 24 horas de imersão. Em 72 e 96 horas de imersão, nota-se a diminuição do fenômeno em alta frequência e a permanência do fenômeno em média frequência, sem alteração significativa do ângulo de fase. Contudo, observa-se que o único revestimento que permaneceu com o fenômeno em alta frequência até o final do ensaio foi a amostra L/TEOS+VTES -1,2V, denotando as características protetivas desse revestimento. Cabral et al. [165] fizeram um estudo comparativo com diferentes silanos: BTESPT, BTSE e γ -MPS, todos aplicados sobre uma liga de Al 2024-T3. A caracterização analítica das camadas de silano foram realizadas por espectroscopia de elétrons Auger (AES) e Espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios X (XPS). Todos os revestimentos apresentaram um bom desempenho contra a corrosão devido à diminuição da velocidade de corrosão pela presença do filme silano e/ou pelo efeito barreira, que melhora a proteção fornecida pelo filme de óxido natural. Os autores compararam os silanos estudados usando EIE e curvas de polarização potenciodinâmica em solução de NaCl 0,1 M. Todas as camadas forneceram uma proteção efetiva nas primeiras horas de imersão e tiveram uma diminuição da resistência em alta frequência com o aumento do tempo de análise.

Já as amostras L/TEOS+VTES -1,2V IST e J/TEOS+VTES -1,2V permaneceram com o mesmo fenômeno em média frequência associado à permeabilidade do eletrólito através do filme de silano e sem diferença significativa com o valor de ângulo de fase até o final do ensaio de 96 horas de imersão. Além disso, esses revestimentos apresentaram similaridade com a amostra sem revestimento, que também apresentou um fenômeno em média frequência associado à permeabilidade do óxido de alumínio com valor de ângulo de fase um pouco maior que os revestimentos citados, denotando a fragilidade dos revestimentos bem como baixa resistência corrosiva. No estudo relatado por Liang [166], utilizando o substrato de alumínio com TEOS e VTES, foi notada a perda da superhidrofobicidade conforme o tempo de imersão em solução durante a análise de EIE, onde ocorre a degradação da microestrutura, criando fissuras no revestimento, ou seja, caminhos preferenciais para o eletrólito e a dessorção do grupo vinil devido à exposição prolongada com o íon cloreto.

Zucchi et al. [167], empregaram o n-octadecil-trimetóxi-silano para estudar a cura do revestimento por simples imersão para a formação, sobre o cobre, de uma camada interfacial quase monomolecular muito porosa, que não foi protetora. Os estudos foram

realizados usando técnicas eletroquímicas (EIE e curvas de polarização potenciodinâmica) em solução de NaCl 0,6 M e FTIR. Os ensaios eletroquímicos mostraram que os melhores resultados foram obtidos para amostra curada na estufa durante 1 hora à 100°C com duas etapas do processo de imersão, em comparação com a amostra imersa com a dupla camada e com apenas uma cura final de 1 hora a 100°C. Eles também observaram, por FTIR, que algumas moléculas de silano não reagiram entre as camadas na amostra, as quais tiveram apenas uma cura final, originando uma ligação deficiente e produzindo uma camada facilmente penetrável e, conseqüentemente, comprometendo a ação anticorrosiva desse revestimento.

A adição das NPTs de TEOS ao revestimento de VTES permitiu diminuir a molhabilidade das amostras, de modo geral, em relação ao revestimento contendo apenas o VTES, porém o tamanho das nanopartículas não supriu a rugosidade necessária para atingir a hidrofobicidade (lisa) e superhidrofobicidade (jateada) das amostras desenvolvidas. Para todas as amostras jateadas, cujo CA foi maior em relação às amostras lisas, apresentaram baixo desempenho para proteção à corrosão dos substratos, indicando alguma falha no revestimento aplicado ou algum ponto mais hidrofílico, o qual facilita a interação do substrato com o eletrólito. Para ambos os revestimentos (VTES e NPTs+VTES) as amostras lisas com potencial de -1,2V apresentaram melhores propriedades de resistência à corrosão. Ainda, esta superfície juntamente com o revestimento bi-silano (NPTs de TEOS + VTES), apresentou boa resistência à corrosão em altas frequências, indicando a eficiência da dupla camada de silano aplicada e da importância do processo de cura do revestimento entre estas.

5.1.4 Caracterizações Alumínio – Ácido Esteárico

Com resultados apresentados anteriormente, verificou-se que nenhum método aplicado permitiu o desenvolvimento de superfícies superhidrofóbicas, ou seja, ângulos superiores a 150°. Sabe-se que o SA apresenta uma cadeia molecular composta por 18 carbonos e que o comprimento desta cadeia influencia no caráter apolar da molécula [33], no entanto, os ácidos graxos apresentam resistência limitada quando expostos à ambientes agressivos durante um longo período.

Para a caracterização das amostras com SA foram utilizadas as técnicas de Microscopia Eletrônica de Varredura, Espectroscopia de Energia Dispersiva, EIE e Névoa salina.

5.1.4.1 Microscopia Eletrônica de Varredura e Espectroscopia de Energia Dispersiva

Na Figura 61 se apresenta as imagens obtidas por MEV do substrato de alumínio revestido com SA. Percebe-se na amostra L/SA a presença de ranhuras e pequenos pontos brancos sobrepostos à superfície, conforme imagem à esquerda com escala de 20 µm. À direita, 200 µm, nota-se a presença de cavidades espalhadas ao longo da área da superfície do substrato. No entanto, na verificação visual não é possível detectar a presença do revestimento depositado. Em alguns trabalhos também realizados com ligas de alumínio [168], AA5052 [110] e AA6061 [30] é possível verificar, nas imagens obtidas por MEV, a superfície lisa com textura de lixa e os pontos esbranquiçados dispersos pela superfície da amostra (sem nenhum tratamento para a rugosidade e revestimento, apenas como recebida), porém nenhuma discussão foi realizada para justificar a presença destes pontos. Tamborin et al. [130], também observaram uma superfície com algumas irregularidades na amostra de alumínio AA2024-T3 e associaram a instabilidade do óxido de alumínio bem como a dissolução de intermetálicos provocados pelo tratamento durante a limpeza/desengraxe da amostra, a qual promove uma dissolução seletiva dos elementos de liga (cobre, manganês, magnésio) e, conseqüentemente, uma diminuição destes e um enriquecimento de alumínio na superfície [160,166].

Cabe salientar que Tamborin et al. [130], observaram pontos esbranquiçados nos MEVs realizados em seu estudo com a liga de alumínio, e foi constatado pelos autores que estes pontos são devidos aos intermetálicos de cobre e manganês presentes na liga (AA2024-T3). Comparativamente, também foram identificados pontos brancos dispersos

na superfície (Figura 61), e, neste trabalho, podem estar associados ao magnésio e outros intermetálicos em menores proporções, devido à composição da liga AA 5052.

O alumínio é ligeiramente sensível ao ataque por SA, no entanto, o cobre e o magnésio (elementos de liga) são muito sensíveis a este ácido [164,165], assim, é provável que os intermetálicos sejam mais severamente atacados do que a matriz durante a etapa de deposição. Desta maneira, uma região mais ativa pode estar presente acima destas partículas favorecendo o ataque e a adsorção do revestimento. Susac et al. [171] verificaram que a adsorção de revestimento com caráter ácido sobre a liga de alumínio depende da espessura da camada de óxido. Esses autores relataram que, para amostras recentemente polidas, a adsorção ocorre preferencialmente na superfície da liga de alumínio e sobre os intermetálicos, sendo mais fraca nas vizinhanças destes últimos. Adicionalmente, quando óxidos mais espessos estão presentes, no caso deste estudo, a adsorção nos intermetálicos é intensificada [171].

Para a amostra J/SA nota-se, na imagem com 20 μm , o aumento da rugosidade obtida por jateamento. Observa-se que a estrutura desenvolvida não apresenta picos e vales definidos, podendo propiciar o efeito pétala, também conhecido como o estado impregnado da gota, por não exibir uma estrutura definida, e a presença do ar possa permanecer nos vales. Diminuindo o aumento, em 200 μm , verifica-se uma morfologia mais homogênea do substrato jateado, contribuindo para o desenvolvimento de superfícies com caráter superhidrofóbico [53].

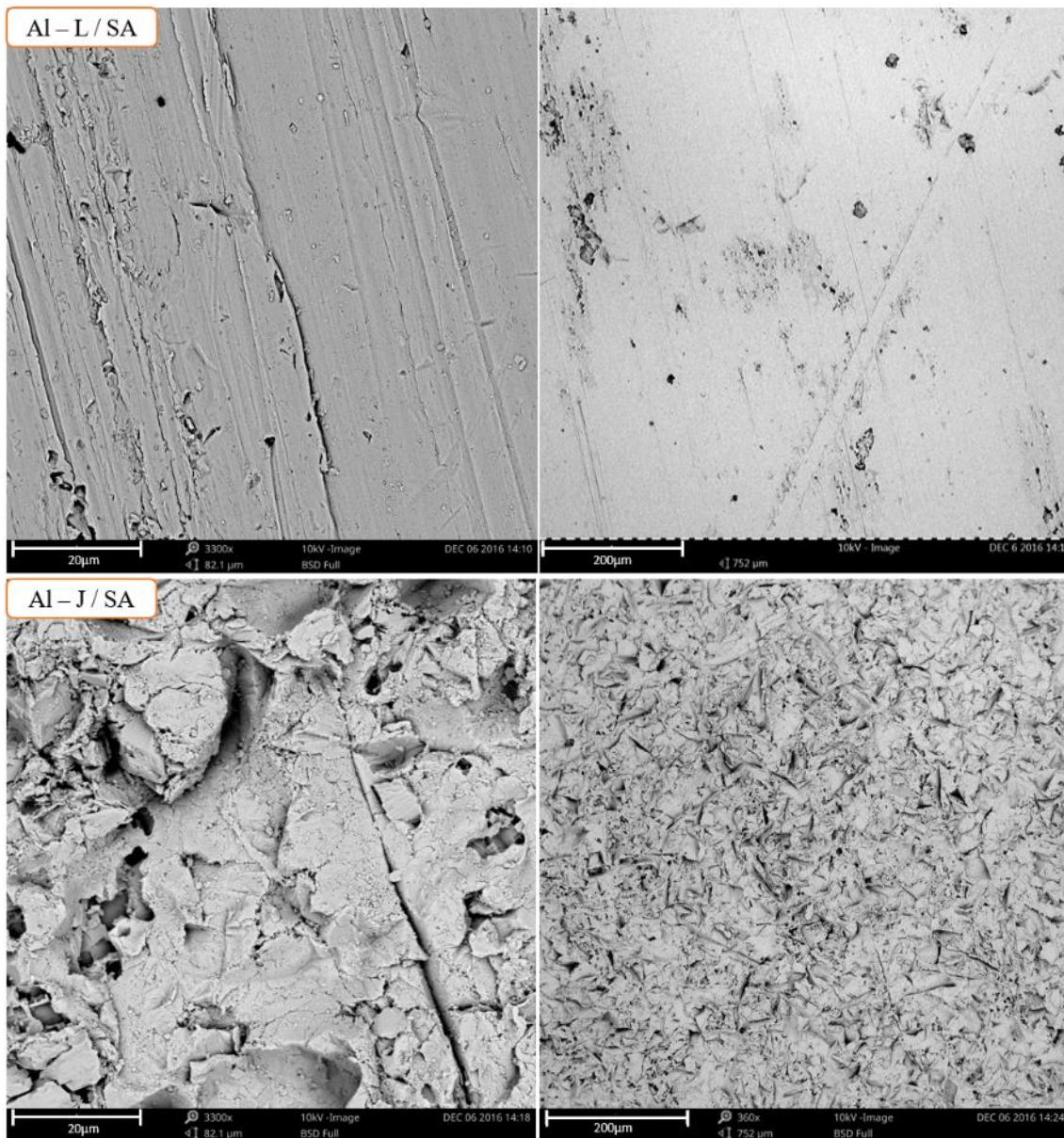


Figura 61. Microscopia Eletrônica de Varredura dos substratos liso e jateado com aplicação do revestimento com aumento de 20 e 200 μm , respectivamente.

Analisando o gráfico de EDS, Figura 62, verifica-se que as amostras com os substratos lisos (Al-L e Al-L-SA) apresentam maior percentual de alumínio. No entanto, as amostras com substrato jateado (Al-J e Al-J-SA) possuem oxigênio na composição, proveniente do processo de jateamento realizado com óxido de alumínio. Observa-se que a amostra jateada com SA apresenta uma concentração menor de oxigênio devido à presença da camada de SA.

As amostras com revestimento (L-SA e J-SA) apresentam, respectivamente, 9,1% e 6,5% de carbono, confirmando a presença do filme de SA. Verifica-se também que a

detecção de carbono no substrato liso é mais elevada, concluindo que a espessura do filme depositado no substrato L é maior que no substrato J. Para todas as amostras foi verificada a presença de ouro devido à etapa de metalização.

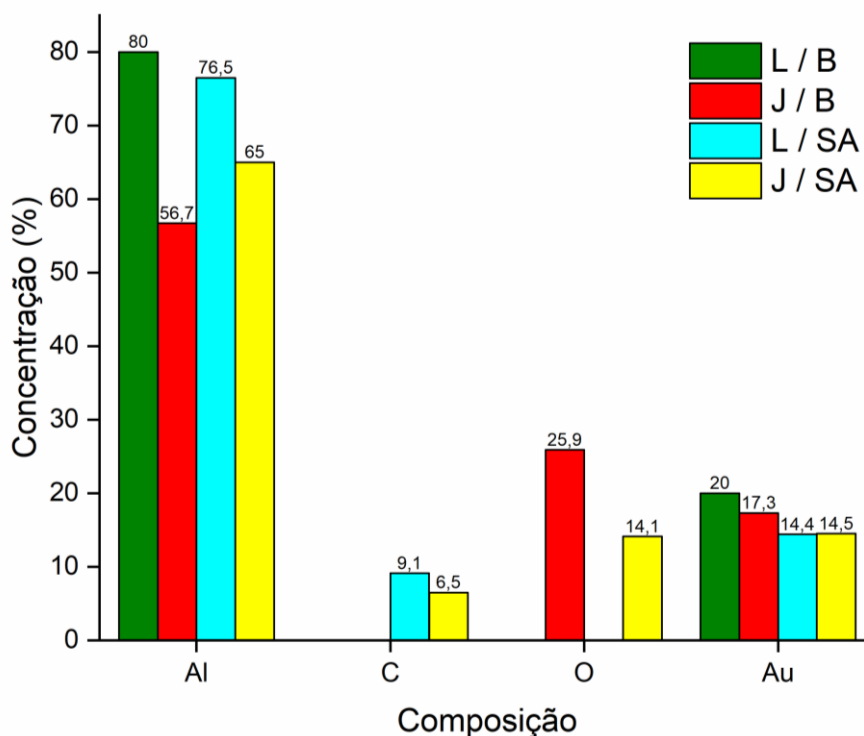


Figura 62. Espectroscopia de energia dispersiva comparando os substratos com superfície lisa e jateada (L-B e J-B) com as amostras revestidas de SA (L-SA e J-SA).

5.1.4.2 Ângulo de Contato

Na Figura 63 se apresenta o CA obtido aplicando o SA, utilizando substratos com superfície lisa (L), lixada (#), jateada (J) e jateada + lixada (J+#). Comparando as amostras sem revestimento, verifica-se que a mostra L/B apresenta maior CA ($39,1^\circ$) que a amostra J/B ($26,7^\circ$). Esta diferença de molhabilidade acontece devido ao aumento da área superficial (simultaneamente da energia livre superficial) da amostra J/B, ou seja, o volume da gota fica retido entre a rugosidade da superfície, causando assim a diminuição do volume da gota e o aumento do espalhamento do líquido.

Além disso, essa característica mais hidrofóbica da amostra lisa em relação à amostra jateada é, segundo autores, consequência do óxido de alumínio presente em sua superfície, que promove uma diminuição na energia livre superficial [117]. Autores evidenciam que durante o processo de crescimento de monocristais de Al_2O_3 , as faces

com menor energia de formação são preferencialmente expostas, de modo a diminuir a energia superficial livre total da partícula, tornando-as mais estáveis. No entanto, estas não são capazes de tornar a superfície hidrofóbica com ângulos maiores ou iguais a 90° [172].

As amostras com SA apresentam ângulos superiores a 150° quando combinadas com superfícies que apresentam rugosidade mais pronunciada, ou seja, superfícies lisas ou lixadas, com alta granulometria, são incapazes de gerar rugosidade suficiente para torná-las superhidrofóbicas quando combinadas com o revestimento. Verificando os ângulos de contato, observa-se que a amostra #/SA aumentou 12° em relação a L/SA devido ao acréscimo de rugosidade no substrato, passando de $124,5^\circ$ para $136,7^\circ$. Ao realizar o processo de jateamento, J/SA, o ângulo aumentou para $158,9^\circ$. Em alguns pontos das amostras, da triplicata, a gota permaneceu aderida à seringa do equipamento devido à elevada super-repelência do revestimento. Neste caso a gota formou ângulos de até $169,8^\circ$. Para a amostra J + #/SA o ângulo diminuiu para $155,7^\circ$, e neste caso o lixamento teve como objetivo nivelar a altura dos picos da rugosidade a fim de torná-los mais homogêneo.

Estudos demonstram a importância do pré-tratamento mecânico dos substratos para retirada de óxidos e sujidades que podem estar sobre a superfície, resultando em um nivelamento dessa e conseqüentemente um comportamento hidrofílico. A rugosidade proporcionada pelo processo de jateamento favoreceu a adesão do filme [173] e diminuiu a permeação do eletrólito, bem como, a lixiviação de íons cloreto para o metal, aumentando seu desempenho anticorrosivo [174].

A influência da rugosidade e da heterogeneidades das superfícies sólidas na molhabilidade tem sido fonte de vários estudos [168,169]. Superfícies de sólidos com maiores rugosidades podem promover alterações locais nas energias de superfície, proporcionando assim a obtenção de valores de CA diferentes de uma condição de equilíbrio [177]. Nesse contexto, a rugosidade promovida pelo jateamento favoreceu a adesão do revestimento e diminuiu a energia de superfície da liga, o que foi constatado pelos resultados obtidos na análise de ângulo de contato.

Os resultados do teste de perfilometria (Figura 36 e 38 – página 79), quando relacionados com as análises de CA para as amostras sem revestimentos (L-B e J-B), demonstram uma tendência, em que o aumento da rugosidade superficial torna maior a molhabilidade da superfície [172,167].

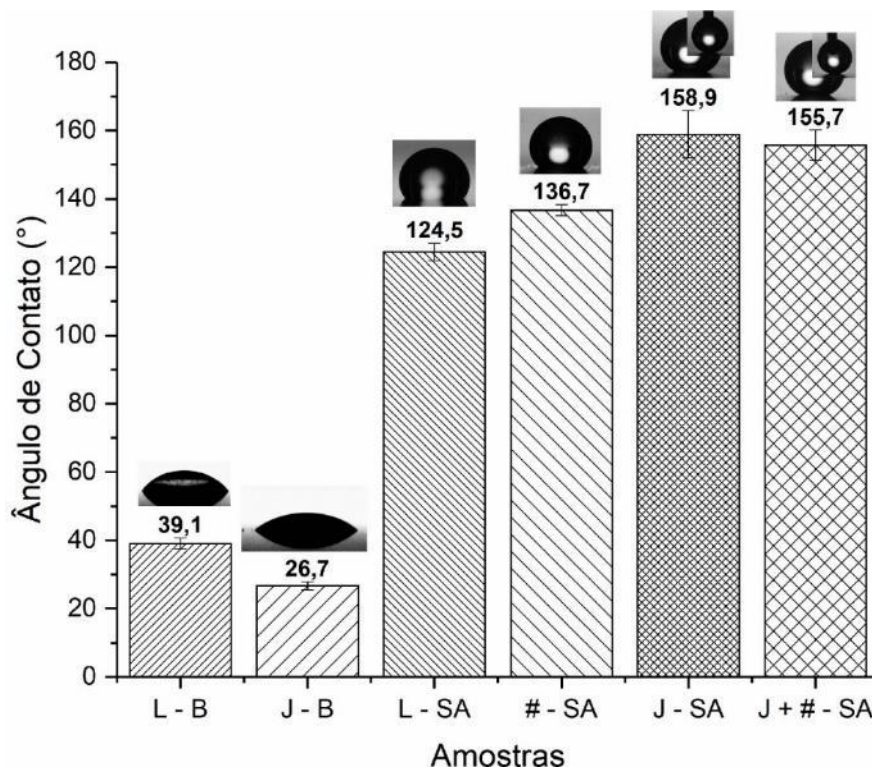


Figura 63. CA do substrato de alumínio 5052 sem presença de revestimento L-B e J-B e com revestimento de SA com substrato liso (L), lixado (#), jateado (J) e jateado + lixado (J+#).

Mostra-se na Figura 64 uma foto da amostra J-SA com gotas de azul de metileno depositadas na superfície.



Figura 64. Foto da amostra J-SA com gotas de azul de metileno depositadas.

5.1.4.3 Espectroscopia de Impedância Eletroquímica

A fim de verificar a durabilidade e a proteção à corrosão promovida pelo revestimento superhidrofóbico, as amostras revestidas com SA ficaram expostas à solução de NaCl até 264h, correspondendo a 11 dias. Com o objetivo de verificar a reprodutibilidade das amostras utilizadas para cada combinação de rugosidade do substrato com a presença do revestimento, na Figura 65 se apresenta o substrato liso, revestido, onde L1, L2 e L3 representa a triplicata das amostras lisas. Nota-se que estas amostras apresentam resultados similares, ou seja, todas as amostras apresentaram um fenômeno em média frequência associado à permeabilidade do eletrólito através do óxido, mostrando que a metodologia aplicada é reprodutível.

Ao analisar de forma minuciosa, verifica-se que as amostras L1 e L2 obtiveram um perfil de curva muito similares, bem como o mesmo ângulo de contato, em torno de 80° . Já a amostra L3, apresenta o mesmo perfil da curva que as amostras L1 e L2, no entanto, com uma pequena diminuição do ângulo de fase, em torno de 75° . Ao comparar as amostras L1, L2 e L3 com a amostra L/B, verifica-se o mesmo fenômeno em média frequência, mas com um deslocamento para fenômenos em baixas frequências e por isso o fenômeno ficou mais “largo”, denotando uma diminuição da resistência à corrosão, o que pode ser comprovado no gráfico de bode com o módulo de impedância. Essa pequena variação pode estar associada à instabilidade do óxido. Palomino et al. [169] verificaram em seu estudo a mesma instabilidade do óxido de alumínio. Quando exposta a ambientes agressivos, esta película não é suficiente para a proteção completa do metal e o Al e suas ligas reagem com espécies do meio, principalmente cloreto, para formar interfaces complexas e, conseqüentemente, originando essas instabilidades.

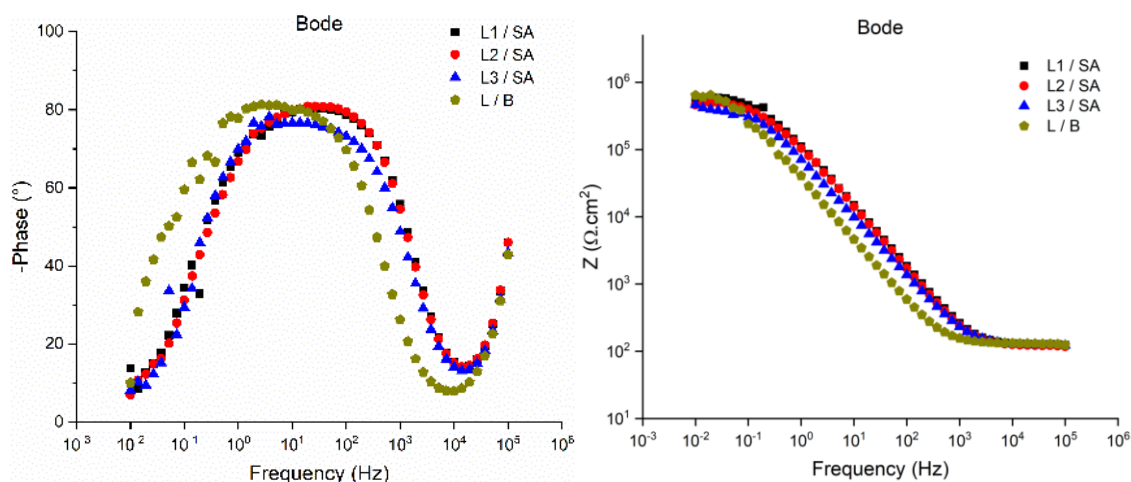


Figura 65. Diagramas de Bode da triplicata das amostras lisas com SA comparando com o substrato branco imersas em solução de NaCl 0,1Mol/L.

Na Figura 66 se apresenta a triplicata dos substratos lixados com a deposição do SA e observa-se que apesar das amostras apresentarem um fenômeno em média frequência, as amostras lixadas apresentaram instabilidade na solução de NaCl em menores frequências, o que pode ser notado no gráfico com vários pontos aleatórios. Esse fato pode estar associado ao pré-tratamento manual, onde possivelmente tenha irregularidades diferentes entre as amostras que auxiliam nesta instabilidade, assim como na ativação das amostras com sulcos que possam ter se tornado caminhos preferenciais para o eletrólito.

No gráfico da Figura 66, observa-se que a amostra #1/SA apresentou uma constante de tempo em média frequência com o menor ângulo de fase (em torno de 72°) quando comparado com as demais amostras. A amostra #3/SA apresentou o mesmo perfil da curva da amostra #1/SA, no entanto, com pequeno acréscimo no ângulo de fase (em torno de 74°). Já a amostra #2/SA apresentou um perfil de curva mais similar ao L/B em que se observa um fenômeno em média frequência mais “largo” deslocado para baixas frequências.

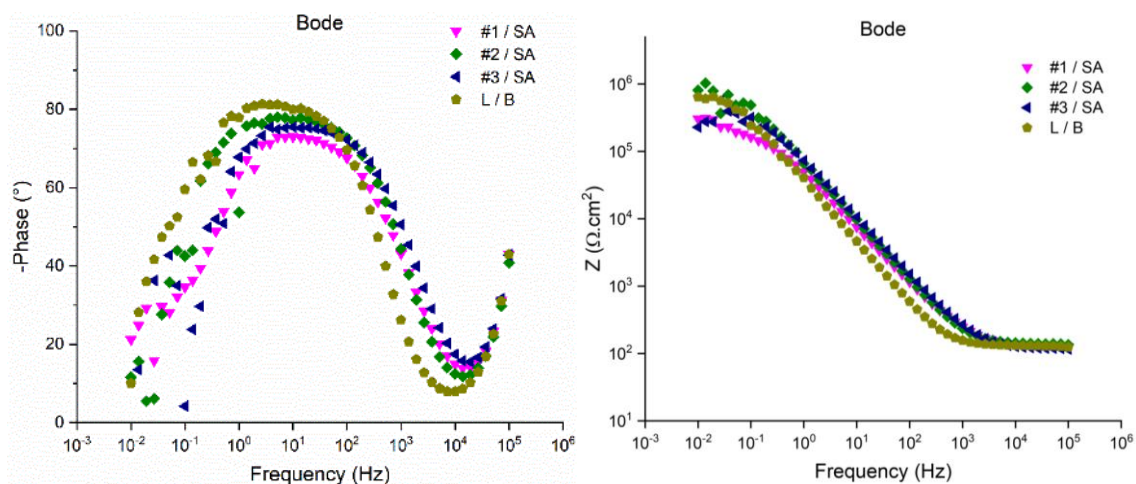


Figura 66. Diagramas de Bode da triplicata das amostras lixadas com SA comparando com o substrato branco imersas em solução de NaCl 0,1Mol/L.

Na Figura 67 se apresenta a triplicata das amostras jateadas com SA, comparando-as com o substrato sem revestimento (liso) imersas em solução de NaCl 0,1 M. A triplicata do substrato jateado apresenta menor instabilidade e maior reprodutibilidade que a amostra lixada (Figura 66).

Observa-se muita similaridade no perfil da curva das amostras J1/SA, J2/SA e J3/SA apresentando um fenômeno de alta para média frequência associado à proteção de barreira do revestimento com característica superhidrofóbica (Figura 63). No entanto, observa-se que a amostra J1/SA apresenta instabilidade com pontos aleatórios em baixas frequências e que a amostra J2/SA apresenta um pequeno aumento no ângulo de fase (em torno de 2°) em relação às amostras J1/SA e J3/SA.

Ao comparar as amostras J1/SA, J2/SA e J3/SA com a amostra L/B (sem revestimento), observa-se que as amostras revestidas apresentam um fenômeno em alta para média frequência associado à barreira do revestimento superhidrofóbico, enquanto o L/B apresenta um fenômeno em média para baixa frequência associado à permeabilidade do eletrólito através do óxido de alumínio.

Huang e colaboradores [30] aplicaram SA sobre a liga de alumínio durante um tratamento de 24 min e esta amostra foi comparada com o alumínio como recebido. Dos gráficos de Bode, Huang relata que em alta frequência a resistência é atribuída ao filme superhidrofóbico e, em média para baixa frequência representa à resistência de transferência de carga da dupla camada. Ainda menciona que o grande valor de impedância obtido da representação de Nyquist, com dois semicírculos, sendo o primeiro de 29kΩ.cm² de diâmetro em alta frequência seguido do segundo semicírculo com

$95\text{k}\Omega\cdot\text{cm}^2$, enquanto a amostra como recebida (sem revestimento) apresentou valor de $1,46\text{k}\Omega\cdot\text{cm}^2$. Estes valores afirmam a eficiência que o filme de SA proporciona, aumentando a durabilidade e a resistência do metal em meios agressivos.

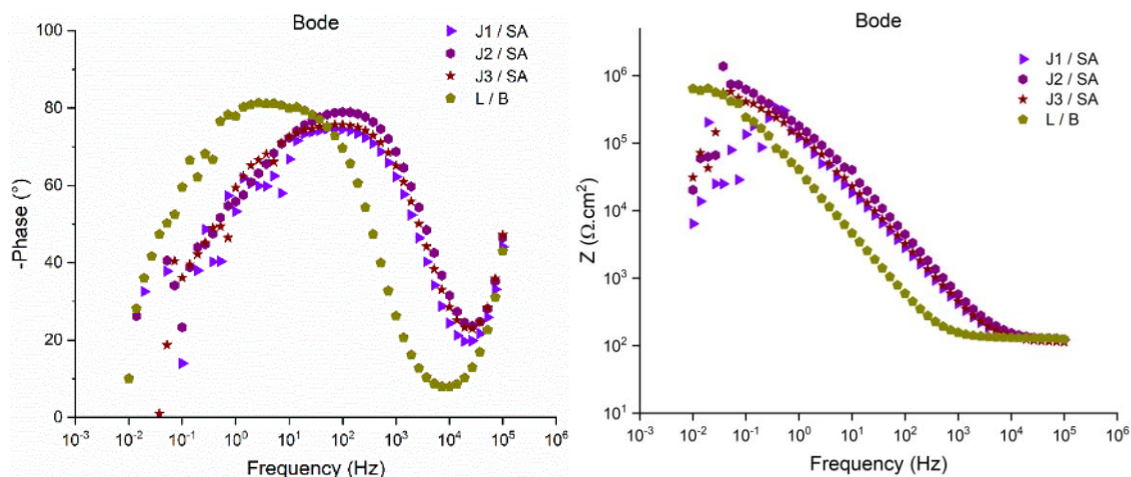


Figura 67. Diagramas de Bode da triplicata das amostras jateadas com SA comparando com o substrato branco imersas em solução de NaCl 0,1Mol/L.

O estudo utilizando a amostra jateada seguido de lixamento, J+#/SA foi excluída da pesquisa, pois apresentou menor hidrofobicidade ($155,7^\circ$) em relação a amostra jateada, a qual teve um caráter superhidrofóbico superior ($158,9^\circ$), tendo em vista, ainda o acréscimo do processo de lixamento após o jateamento. Lembrando-se que o acréscimo de processos aumenta o custo quando se pensa em produção de larga escala.

Observa-se na Figura 68 que apenas a amostra L/SA apresenta estabilidade no sistema eletroquímico enquanto as demais amostras tem sobreposição dos pontos em baixas frequências. Este comportamento pode estar relacionado ao caráter mais hidrofóbico das amostras que apresentam a morfologia superficial rugosa, pois a elevada repelência do revestimento dificulta o contato da solução em toda a área, principalmente nos vales.

Analisando os diagramas de Bode, observa-se que a amostra J/SA apresenta um fenômeno de alta para média frequência associado ao revestimento superhidrofóbico, ou seja, o substrato com CA acima de 150° apresenta melhor desempenho eletroquímico quando comparado com as outras superfícies hidrofóbicas, indicando assim maior proteção à corrosão devido à propriedade do filme combinada com a rugosidade da superfície. Cui e colaboradores [96], verificaram em seu estudo o mecanismo de formação do revestimento superhidrofóbico de SA sobre a camada de óxido metálico em substrato

de magnésio, uma combinação simétrica e assimétrica da molécula do SA devido à ligação dupla e à hidroxila presente na cadeia, resultando na inclinação molecular formada entre o revestimento e o substrato. Além disso, os autores notaram também a formação de precipitados devido à reação de Mg_2 com o $CH_3(CH_2)_{16}COOH$, os quais ficaram retidos nos poros do óxido de Mg, contribuindo para a selagem e consequentemente melhores propriedades de resistência à corrosão.

Já a amostra L/SA apresentou um fenômeno bem definido em média frequência com ângulo de fase em torno de 80° , associado à permeabilidade do eletrólito através do filme. Esse desempenho inferior, quando comparado ao J/SA, está associado à rugosidade promovida pelo jateamento, a qual favoreceu a baixa molhabilidade superficial e, consequentemente, menor contato com a solução eletrolítica, estando em conformidade com os resultados obtidos na análise de CA (Figura 64) e assim apresentando maior resistência à corrosão.

A amostra lixada (#/SA) apresentou um comportamento similar à amostra sem revestimento (L/B), ou seja, um fenômeno em média para baixa frequência associado à permeabilidade do eletrólito através do filme e a formação de produtos de corrosão. Ribeiro et al. [141] também observaram este comportamento em média para baixa frequência e relataram que reflete na mudança de condutividade elétrica do óxido passivo formado sobre a superfície durante a exposição em meio corrosivo, possivelmente relacionado ao efeito de transferência de carga.

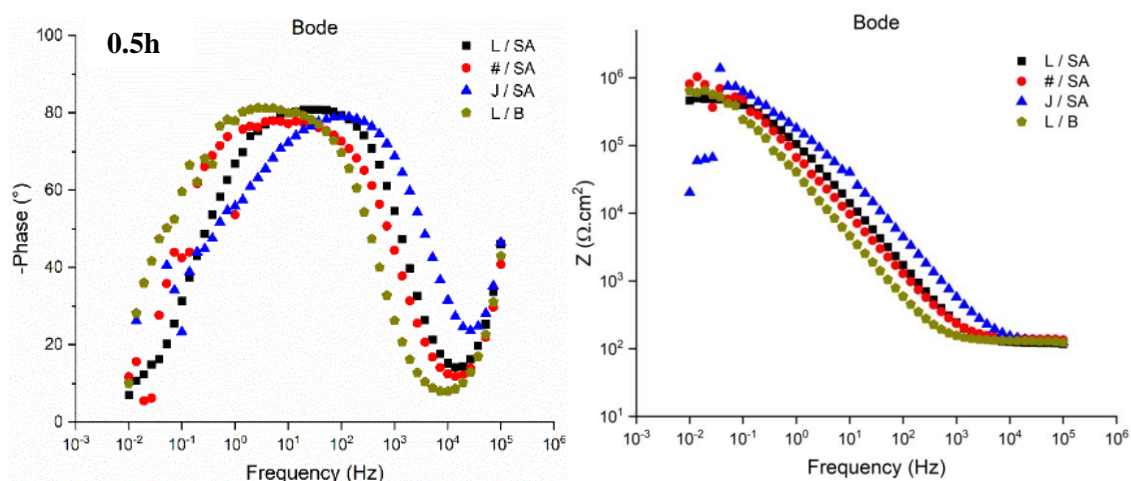
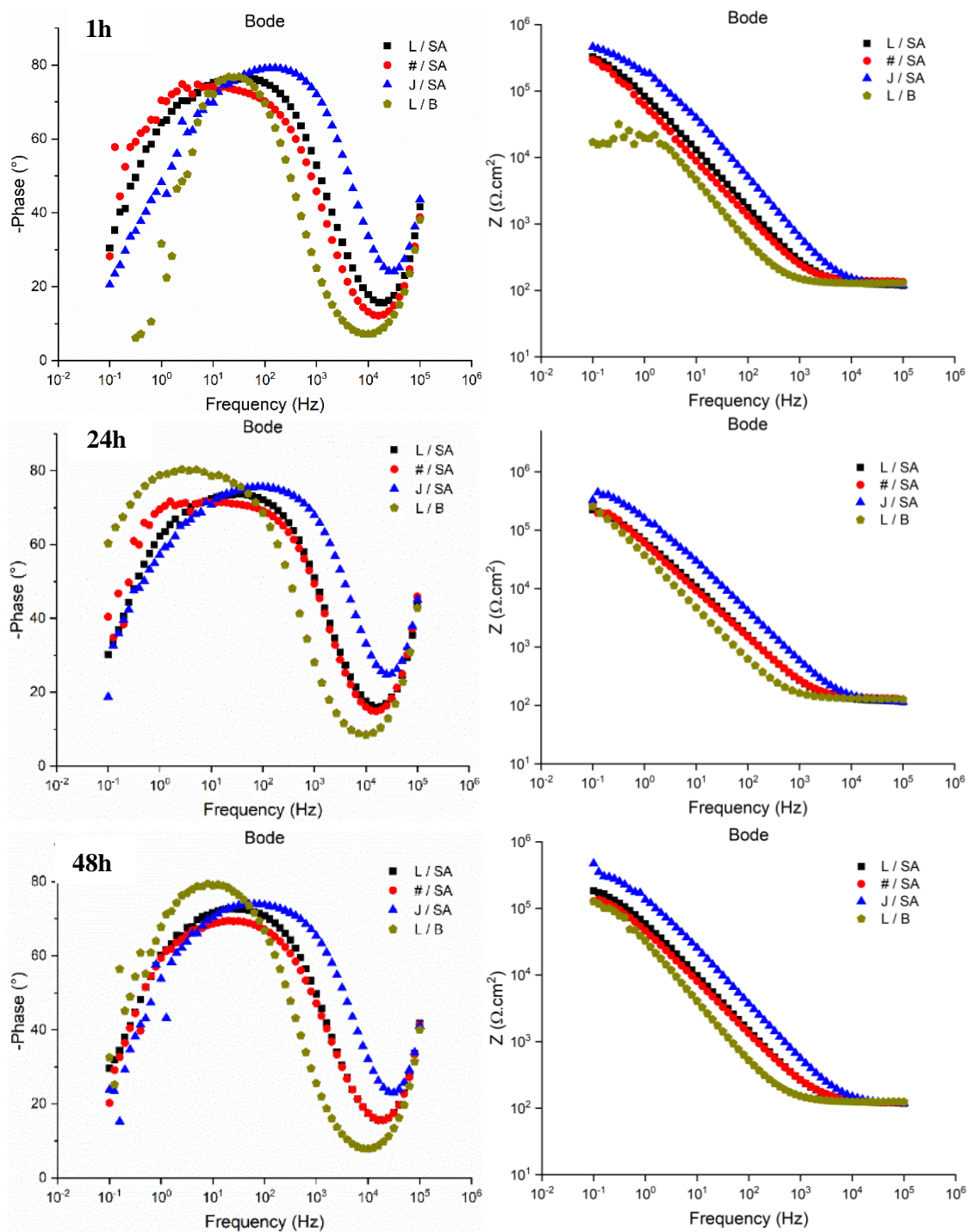


Figura 68. Diagramas de Bode e Nyquist das amostras com substrato liso (L), lixada (#) e jateado (J) com revestimento de SA comparando com o substrato branco (L/B) em 30min de imersão em solução de NaCl 0,1Mol/L.

A Figura 69 mostra uma compilação da resistência dos revestimentos durante as análises realizadas em 1, 24, 48, 72 e 96 horas de imersão em NaCl 0,1 Mol/L, no substrato com diferentes estados superficiais



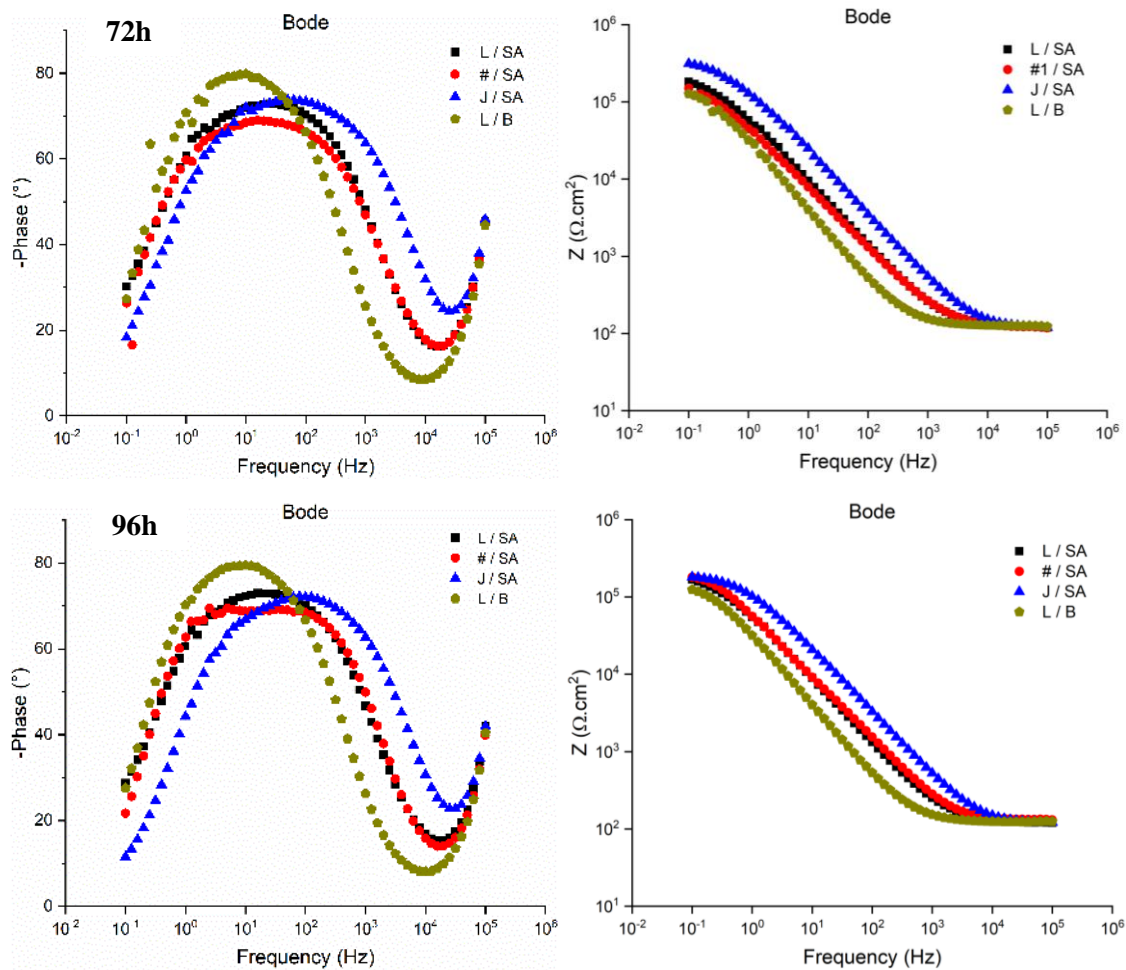


Figura 69. Diagramas de Bode das amostras com substrato liso, lixado e jateado com revestimento de SA comparando com o substrato branco em 1, 24, 48, 72 e 96 horas de imersão em solução de NaCl 0,1Mol/L.

Para o revestimento J/SA que apresentou o melhor desempenho em 30 minutos de imersão, observa-se que esse comportamento se mantém até 96 horas de imersão, denotando o caráter protetivo desta amostra quando comparada com os outros substratos, assim como a amostra sem revestimento. No entanto, ao analisar os diagramas de Bode, observa-se que, com o aumento do tempo de imersão, a constante de tempo vai ficando mais “larga” para fenômenos em média para baixa frequência e há uma diminuição do ângulo de fase a partir de 24 horas de análise, concluindo que ocorre a diminuição da resistência à corrosão com o tempo de imersão. Com o uso de revestimentos à base ácida (neste caso, silano), Salvador et al [117] relataram que também pode ocorrer a formação de pites na superfície, em função do tempo de aplicação, concentração, volume e temperatura do ácido, determinando a profundidade destes. Além disso, para a realização de ataques ácidos em alumínio, deve ser levada em conta, a sua possível fragilização,

ocasionada pela incorporação de hidrogênio ao material, advinda das reações do ácido com o óxido, resultando na possível formação de microtrincas na superfície, podendo reduzir a resistência à fadiga do material, acarretando na ocorrência de fraturas e, conseqüentemente, prejudicando na resistência à corrosão [117]. Portanto, é importante avaliar a liga a ser utilizada, o tipo de pré-tratamento (solução básica ou ácida) e o revestimento a ser aplicado, considerando a concentração, tempo e temperatura.

O revestimento L/SA se manteve mais estável, em relação às demais amostras, em todos os tempos de imersão (1, 24, 48, 72 e 96 horas) com um fenômeno em média frequência, o qual está associado à permeabilidade do eletrólito através do filme e com o ângulo de fase em torno de 70° . Isso denota a estabilidade das ligações covalentes (Me–O–CO–CH₂–) que auxiliam na proteção por períodos mais longos de imersão.

Teo et al. [123] e Kim et al. [179] estudaram o efeito de diferentes tratamentos antes da aplicação de revestimentos em Al. O objetivo dos estudos foi identificar as condições de pré-tratamento para ajudar a maximizar as ligações covalentes (Me–O–CO–CH₂–) com o Al puro e com Al-7075 anodizada. As técnicas usadas neste trabalho foram TOF-SIMS (Espectroscopia de massa de tempo-de-voo/íons secundários) para identificar as ligações (Me–O–CO–CH₂–), XPS e MEV para analisar as mudanças químicas e topográficas das superfícies, bem como análises de EIE para avaliar a resistência à corrosão. Para a produção das amostras os autores usaram a realidade do processo industrial, com limpeza apenas em uma solução industrial, mas com variação dos tempos de limpeza, mantendo a integridade do óxido de alumínio formado antes de aplicar o revestimento. O estudo mostrou que um tratamento mínimo de 15 minutos na solução industrial, aplicado no óxido nativo da amostra de Al de alta pureza, é eficaz para fornecer uma camada de óxido compacta antes da aplicação do revestimento. Já a amostra da liga Al-7075 anodizada requer 5 minutos de tratamento com o produto industrial para poder otimizar a adsorção do revestimento. Os autores mostraram que a ligação interfacial na liga Al-7075 foi melhorada, podendo assim otimizar seu tempo industrial, mas, que em ambos os casos, as ligações covalentes (Me–O–CO–CH₂–) auxiliaram na resistência à corrosão por longos tempos de imersão, pois tornaram o sistema mais estável, com boa adesão do revestimento.

A amostra polida #/SA foi a que apresentou pior desempenho entre todas as amostras revestidas, apresentando sempre uma constante de tempo em média para baixa frequência mais “largo”, com instabilidade e diminuição do valor de ângulo de fase a

partir de 48 horas de imersão, denotando a diminuição da resistência à corrosão, bem como a fragilidade do sistema. Boaniatti et al. [180] em seu estudo de diferentes pré-tratamentos em titânio para a aplicação de revestimento com características ácidas, verificaram que a amostra lixada e polida apresentou o pior desempenho, pois ficaram danificadas e com deslocamento, demonstrando menores forças de coesão entre o filme e o substrato. Além disso, os autores justificaram que as fracas adesões se devem às irregularidades superficiais do substrato com tratamento mecânico manual. Ainda relatam que a fraca adesão de um revestimento pode estar associada à instabilidade das ligações covalentes e o substrato, apresentando regiões frágeis na interface onde as fracas ligações de hidrogênio diminuem a aderência e, conseqüentemente, diminuindo seu poder protetivo.

Portanto, pelos resultados analisados na Figura 69, embora as curvas das amostras com revestimento apresentem uma perda da proteção proporcionada através da barreira do filme superhidrofóbico, conclui-se que a resistência à corrosão aumentou e manteve-se estável ao longo de todo o ensaio. A resistência torna-se ainda maior conforme o aumento da hidrofobicidade, ou seja, amostras com ângulos de contato superior a 150° apresentam melhor proteção em relação a amostras com ângulos inferiores a 150° . Até o final do ensaio, em 264h, a amostra J/SA permaneceu com melhor resistência à corrosão em relação as demais amostras.

Na Figura 70 se mostra a relação do CA em função da resistência real, plotado utilizando os dados de 1h de imersão em NaCl. Analisando o gráfico, fica claro que a amostra com CA acima de 150° , J/SA, apresenta maior resistência à corrosão. A hidrofobicidade da superfície está inteiramente ligada com a energia superficial do sólido e pode ser avaliada pelo CA formado por uma gota do líquido com a superfície. Neste fenômeno, quanto maior é a energia livre superficial, maior a molhabilidade e, conseqüentemente, maior a adesão de líquidos. Uma menor adesão de líquidos resulta em um maior ângulo de contato, o que indica um caráter mais hidrofóbico à superfície [117]. Diante deste comportamento, o grau de hidrofobicidade que um revestimento promove está diretamente relacionado com sua capacidade de proteção anticorrosiva, sendo essa proporcional ao CA do líquido com a superfície do revestimento [157].

No entanto, quando ocorre a modificação da rugosidade, de forma que o CA da superfície não atinja a superhidrofobicidade, como a amostra #/SA, a resistência à corrosão apresentada é menor que a do substrato liso, L/SA. Este efeito pode estar

diretamente relacionado à estabilidade da camada de óxido de alumínio, que se apresenta com maior integridade na superfície não modificada, assim como a ligação (Me–O–CO–CH₂–) que auxiliou na resistência à corrosão, deixando o sistema mais estável e com boa adesão do revestimento. Contudo, no processo de lixamento, por ter irregularidades diferentes entre as amostras, que auxiliam nesta instabilidade, bem como na ativação das amostras, ou ainda, alguma falha na deposição do revestimento ou pontos mais hidrofílicos devido à rugosidade.

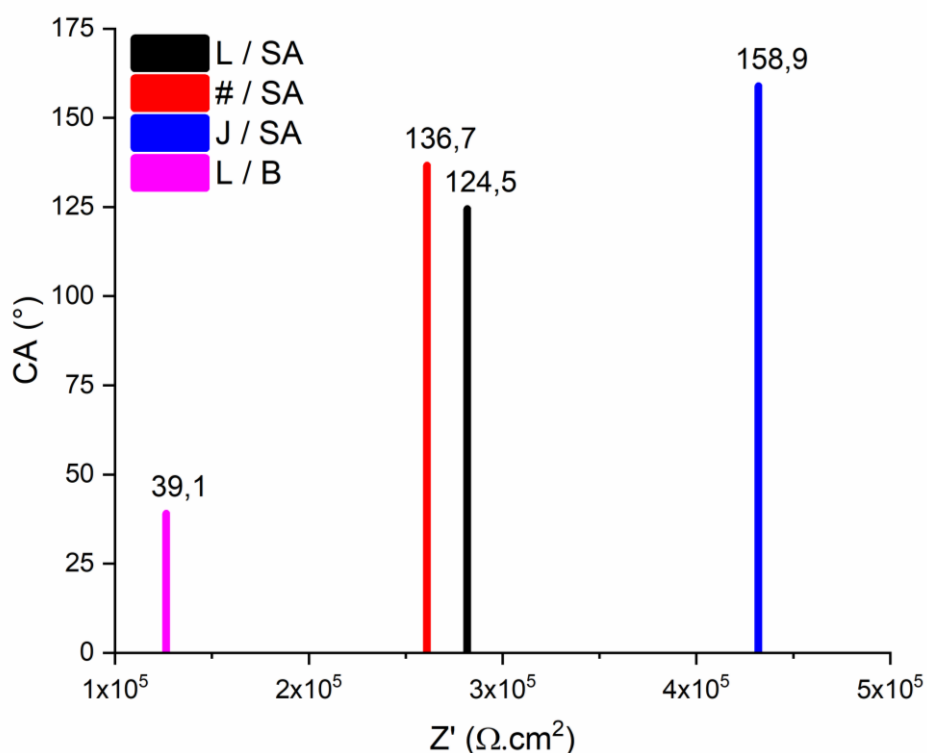


Figura 70. Relação do CA com a resistência real, em 1h de imersão em NaCl, para as amostras com substrato liso (L/SA), lixado (#/SA) e jateado (J/SA) revestidas com SA e o substrato branco (L/B) de Alumínio 5052.

5.1.4.4 Névoa Salina

A exposição das amostras em câmara de névoa salina tem o objetivo de aproximar a simulação destas amostras quando dispostas em meio marítimo, porém com temperatura constante e sem a presença de intempéries que podem acelerar ainda mais a degradação do revestimento, como raios ultravioletas, chuva, poeira e presença de dejetos.

As amostras permaneceram na câmara durante 1632h, apresentando B4 como grau máximo de corrosão. Na Figura 71 se apresenta a triplicata, simultaneamente, das amostras com revestimento de SA *versus* substrato de alumínio (L-B). Ao verificar

conjuntamente todas as amostras, apenas a superfície jateada com revestimento se destaca em relação a L-B. As demais apresentam comportamento similar à amostra sem revestimento. Em 48h de análise, as amostras com superfície lisa (L) e lixada (#) passaram do grau B0 para B1, enquanto a amostra jateada (J) resistiu no grau B0 de corrosão até 96h. No grau de corrosão, B1, as amostras L e # permaneceram até 72h e 120h para a superfície jateada com revestimento de SA. Em B2, a resistência das amostras L e # foi de 96h e 192h para amostra J. No grau B3 de corrosão, as amostras L e # permaneceram por 216h e 384h para a triplicata J e a partir destes tempos até 1632h de análise todas as amostras permaneceram no grau B4.

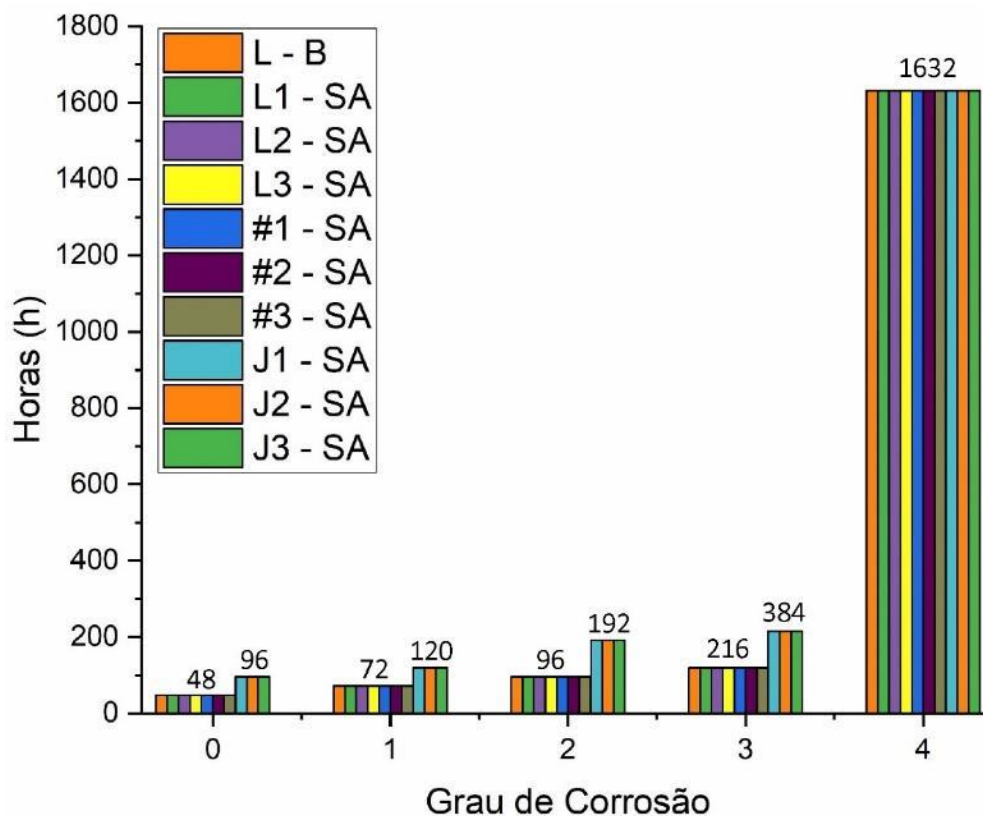


Figura 71. Gráfico da triplicata das amostras com revestimento de SA comparado com o substrato nu, durante 1632h, em câmara de névoa salina.

Analisando individualmente as amostras L-SA e #-SA e comparando-as com a amostra sem revestimento, nota-se que ambas apresentam comportamento semelhante quanto ao grau de corrosão em função do tempo, conforme Figura 70. O desempenho similar ao apresentado para a amostra L-B indica que a barreira do filme de SA

combinado com o substrato liso ou lixado apresenta resistência limitada frente à névoa salina. Duas hipóteses podem ser usadas para explicar este comportamento:

- A presença de defeitos superficiais. Considerando esta suposição, a aderência de partículas de água nestas regiões causa a perda da hidrofobicidade e o aumento da molhabilidade do substrato com NaCl, proporcionando assim o ataque corrosivo.

- Na pesquisa realizada por Kumar e colaboradores [181], é mencionado que ocorre a dessorção das moléculas de SA após a exposição da camada de revestimento frente às gotas aquosas contendo íons de Na^+ . Alternativamente, a dessorção das moléculas pode ser resultante de rearranjos estruturais dentro da camada do revestimento, de modo que o grupo hidrofílico (ácido carboxílico) fique exposto para o líquido aquoso eletrolítico. Após análise de elipsometria e AFM, foi verificado que a espessura do revestimento de SA, quando exposto à solução de Na^+ , é zero, constatando assim que o substrato ficou totalmente exposto na região onde a gota foi depositada, gerando um buraco na camada do revestimento [181].

Contudo, nota-se que a triplicata do substrato jateado apresentou bom desempenho frente às demais amostras estudadas, mostrando que a superhidrofobicidade fornece melhores propriedades de resistência à corrosão ao substrato de alumínio, corroborando com os resultados de EIE, onde denota-se que houve uma combinação simétrica e assimétrica da molécula do SA devido à ligação dupla e à hidroxila presente na cadeia, resultando na inclinação molecular formada entre o revestimento e o substrato, bem como a contribuição da selagem dos poros de óxido de Mg (constituente presente na liga) e consequentemente melhores propriedades de resistência à corrosão.

5.1.5 Conclusões Parciais – Alumínio 5052

Do ensaio de perfilometria, conclui-se que:

- A amostra com superfície lisa apresenta rugosidade Ra de 0,545 μm , caracterizando-a como superfície não rugosa, apesar de apresentar regiões com depressões e picos distribuídos ao longo da área analisada.
- Para a amostra lixada, a rugosidade aumentou para Ra 0,993 μm e Rq de 1,359 μm e em geral a rugosidade se manteve com altura regular, apresentando picos distribuídos de forma heterogênea ao longo do substrato.
- A amostra com superfície jateada apresenta picos distribuídos por toda a extensão do substrato, porém a relação entre altura e distanciamento não são padronizados. A rugosidade desta superfície apresenta Ra de 2,536 μm e Rq de 3,287 μm .

Revestimento de VTES:

- O estudo da variação do potencial aplicado para a deposição do revestimento permitiu analisar qual a melhor combinação para a obtenção da superfície mais hidrofóbica e resistente à corrosão. Da análise de CA foi possível verificar que o potencial de -1,2V combinado com o substrato jateado proporcionou menor molhabilidade.
- Do ensaio de EIE conclui-se que as superfícies lisas com deposição do filme a potenciais de -1,2V e -0,8V apresentam maior resistência à corrosão quando comparadas com as demais amostras analisadas, apresentando duas constantes de tempo no diagrama de Bode (L -1,2V e L -0,8V). Disso conclui-se que o revestimento sobre o substrato jateado pode apresentar falhas ou deposição heterogênea, apresentando resistência pouco superior ao substrato branco, ou seja, o jateamento deixa a superfície mais ativa e mais suscetível à corrosão devido à modificação estrutural superficial ocasionada pelo processo de jateamento, tornando a superfície mais ativa devido à modificação do óxido natural do alumínio e tornando-o mais vulnerável aos processos corrosivos.
- Do ensaio de polarização potencioestática, pode-se afirmar que a amostra L/VTES -1,2V apresenta melhores propriedades de resistência à corrosão com menor densidade de corrente de corrosão, sendo esta uma ordem de grandeza menor em relação às amostras

jateadas, duas ordens de grandeza menor em relação a amostra L/VTES -0,8V e 3 ordens de grandeza menor em relação a amostra de alumínio lisa sem revestimento. As amostras jateadas, tanto com potencial de -0,8V ou -1,2V, apresentam menor densidade de corrente de corrosão quando comparadas com o substrato L/VTES -0,8V e L/B, que neste caso mostram curvas semelhantes. Conclui-se que a superfície apresenta heterogeneidade quanto à deposição do revestimento, pois dependendo do local de análise na superfície jateada, a resistência à corrosão torna-se superior às amostras L/VTES -0,8V e L/B (ensaio de EIE).

Revestimento de NPTs de TEOS + VTES:

- No comportamento morfológico obtido com o MET, observou-se que o aumento do pH da solução (mais alcalino) tem influência no aumento do tamanho das nanopartículas. Mas, apesar de se ter obtido maiores valores médios de partículas com o aumento do pH, optou-se pelo pH menor (pH 8) devido ao tamanho de rede formada com as NPTs de TEOS, onde se observou maiores emaranhados.

- Analisando os resultados obtidos do ângulo de contato, pode-se concluir que o potencial de -1,2V apresenta melhores condições para a obtenção de superfícies mais hidrofóbicas. Além disso, nota-se que houve um aumento geral da hidrofobicidade das amostras revestidas, ou seja, a presença do TEOS proporcionou um aumento no ângulo de contato. Uma dupla camada de silano ofereceu ao revestimento uma menor probabilidade de falhas e maior espessura.

- Do ensaio de EIE, analisou-se que a amostra L/TEOS+VTES -1,2V apresenta resistência total superior quando comparada com as demais amostras analisadas. Esse desempenho está associado à eficiência do bi-silanos (TEOS + VTES) sobre o óxido de alumínio pois sabe-se que um fator importante para a eficiência anticorrosiva das camadas de silanos é a etapa de adsorção. Para a amostra IST, cujo processo de pré-cura do TEOS foi eliminado e ambas as soluções, TEOS e VTES, foram depositadas simultaneamente, a resistência apresentada mostra-se superior à amostra jateada e ao substrato branco, porém, inferior à amostra L/TEOS+VTES -1,2V. A amostra jateada, em 24h de análise, mostrou-se com uma resistência semelhante ao substrato branco, e com aumento do tempo em contato com a solução de NaCl, tornando-se menos resistente que o substrato L/B.

Revestimento de SA:

- O SA proporcionou elevado grau de superhidrofobicidade para o substrato jateado, atingindo ângulos de até $169,8^\circ$. Para as amostras lisa (L) e lixada (#) os ângulos obtidos foram, respectivamente, de $124,5^\circ$ e $136,7^\circ$.

- No ensaio de EIE, verifica-se que a amostra superhidrofóbica, com a superfície jateada, apresenta maior resistência total à corrosão, ou seja, foi a amostra que apresentou um fenômeno em alta frequência associado ao revestimento superhidrofóbico (CA acima de 150°) com melhor desempenho eletroquímico quando comparado com as outras superfícies hidrofóbicas estudadas, indicando assim maior proteção à corrosão devido a propriedade do filme combinada com a rugosidade da superfície. As amostras com superfícies lisa e lixada (CA entre $90^\circ - 150^\circ$) apresentam resistência total intermediária aos substratos branco e jateado com revestimento.

- O ensaio de névoa salina mostra que o substrato J/SA apresenta maior resistência à corrosão, comprovando que ângulos superhidrofóbicos conferem melhores propriedades para proteção do substrato como recebido.

- Em geral, todas as amostras com superfície jateada apresentam caráter mais hidrofóbico quando comparada com a superfície lisa, no entanto, apenas quando revestidas com SA apresentam maior resistência à corrosão (CA da amostra J-SA superior a 150°). Para os demais revestimentos, TEOS e VTES, as amostras com superfície lisa mostraram melhores propriedades anticorrosivas. Concluindo-se que a morfologia superficial heterogênea das amostras jateadas com TEOS e/ou VTES, combinada com ângulos inferiores a 150° , diminui a resistência à corrosão destas amostras. Ainda, a aplicação de dois revestimentos silanos, assim como a cura em duas etapas dos silanos, aumenta as propriedades anticorrosivas.

6 CONCLUSÕES GERAIS

Pelos resultados obtidos conclui-se que foi possível obter e caracterizar revestimentos superhidrofóbicos sobre a liga de alumínio 5052 utilizando VTES e SA com resultados satisfatórios de resistência à corrosão do substrato.

Nos ensaios de rugosidade, verificou-se que a amostra com superfície lisa apresentou uma superfície não rugosa, o que era esperado, enquanto a amostra lixada aumentou a rugosidade e se observou picos distribuídos de forma heterogênea ao longo do substrato. Já a amostra jateada apresentou picos distribuídos por toda a extensão do substrato, porém a relação entre altura e distanciamento não são padronizados.

Para o estudo com o revestimento VTES, verificou-se que o potencial de $-1,2V$ combinado com o substrato jateado proporcionou menor molhabilidade. No entanto, para os ensaios eletroquímicos notou-se que as superfícies lisas com deposição do filme e potenciais de $-1,2V$ e $-0,8V$ apresentaram maior resistência à corrosão quando comparadas com as demais amostras analisadas.

Para o revestimento de NPTs de TEOS + VTES verificou-se que o aumento do pH da solução (mais alcalino) tem influência no aumento do tamanho das nanopartículas e que o potencial de $-1,2V$ apresenta melhores condições para a obtenção de superfícies mais hidrofóbicas. Além disso, nota-se que houve um aumento geral da hidrofobicidade das amostras revestidas, ou seja, a presença do TEOS proporcionou um aumento no ângulo de contato. Nos ensaios eletroquímicos conclui-se que a amostra L/TEOS+VTES $-1,2V$ apresenta resistência total superior quando comparada com as demais amostras analisadas, associado à eficiência do bi-silanos (TEOS + VTES) sobre o óxido de alumínio. No entanto, a amostra IST, cujo processo de pré-cura do TEOS foi eliminado e ambas as soluções, TEOS e VTES, foram depositadas simultaneamente, apresentou pior desempenho eletroquímico quando comparada com a amostra que teve a cura em 2 etapas.

Nas amostras com revestimento de SA, observou-se que este proporcionou elevado grau de superhidrofobicidade para o substrato jateado e que nos ensaios eletroquímicos estas apresentaram o melhor desempenho eletroquímico, indicando assim maior proteção à corrosão devido à propriedade do filme depositado combinada com a rugosidade da

superfície. Este desempenho também foi comprovado nos ensaios de névoa salina, em que o revestimento superhidrofóbico conferiu maior propriedade anticorrosiva para proteção do substrato de alumínio 5052.

Por fim, o desenvolvimento de superfícies superhidrofóbicas foi concluído com a superfície jateada, conferindo maior resistência à corrosão para o substrato de alumínio. Porém, quando esta superfície apresenta ângulos inferiores a 150°C , a superfície como recebida (lisa) com revestimento apresenta melhores resultados devido à integridade do óxido de alumínio presente neste substrato. Os métodos utilizados, tanto de fabricação do revestimento e deposição, são simples e podem ser aplicados industrialmente, principalmente com produtos de baixo custo, como o SA.

7 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Com base nos resultados obtidos neste trabalho, abaixo estão algumas sugestões para trabalhos futuros:

- Verificar o processo de jateamento com micropartículas maiores e outros métodos viáveis, industrialmente, para o substrato de alumínio a fim de obter ângulos maiores de 150° com a utilização de silanos.
- Alterar o processo de jateamento para a obtenção homogênea de rugosidade, comparando-os;
- Estudar concentrações maiores de silano e SA para melhorar a resistência à corrosão.
- Avaliar tempo de deposição do revestimento para obter maior espessura do filme.
- Verificar a eficiência da técnica de deposição por spin-coating comparando-a com o dip-coating;
- Verificar o ângulo de histerese e analisar as propriedades de “self-cleaning”, anti-aderência e “anti-icing”.
- Avaliar a energia livre superficial dos substratos;

8 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] X. Huang *et al.*, “A survey of icephobic coatings and their potential use in a hybrid coating/active ice protection system for aerospace applications”, *Prog. Aerosp. Sci.*, vol. 105, p. 74–97, fev. 2019, doi: 10.1016/j.paerosci.2019.01.002.
- [2] D. W. Pilat, P. Papadopoulos, D. Schäffel, D. Vollmer, R. Berger, e H.-J. Butt, “Dynamic Measurement of the Force Required to Move a Liquid Drop on a Solid Surface”, *Langmuir*, vol. 28, n° 49, p. 16812–16820, dez. 2012, doi: 10.1021/la3041067.
- [3] Y. Wu *et al.*, “Facile spraying fabrication of highly flexible and mechanically robust superhydrophobic F-SiO₂ PDMS coatings for self-cleaning and drag-reduction applications”, *New J. Chem.*, vol. 42, n° 22, p. 18208–18216, 2018, doi: 10.1039/C8NJ04275F.
- [4] K. Liu e L. Jiang, “Metallic surfaces with special wettability”, *Nanoscale*, vol. 3, n° 3, p. 825, 2011, doi: 10.1039/c0nr00642d.
- [5] Y. Qing, C. Long, K. An, C. Hu, e C. Liu, “Sandpaper as template for a robust superhydrophobic surface with self-cleaning and anti-snow/icing performances”, *J. Colloid Interface Sci.*, vol. 548, p. 224–232, jul. 2019, doi: 10.1016/j.jcis.2019.04.040.
- [6] R. Fürstner, W. Barthlott, C. Neinhuis, e P. Walzel, “Wetting and Self-Cleaning Properties of Artificial Superhydrophobic Surfaces”, *Langmuir*, vol. 21, n° 3, p. 956–961, fev. 2005, doi: 10.1021/la0401011.
- [7] C. Hu *et al.*, “Constructing non-fluorinated porous superhydrophobic SiO₂-based films with robust mechanical properties”, *Colloids Surf. Physicochem. Eng. Asp.*, vol. 551, p. 65–73, ago. 2018, doi: 10.1016/j.colsurfa.2018.04.059.
- [8] C. Chen, D. Weng, S. Chen, A. Mahmood, e J. Wang, “Development of Durable, Fluorine-free, and Transparent Superhydrophobic Surfaces for Oil/Water Separation”, *ACS Omega*, vol. 4, n° 4, p. 6947–6954, abr. 2019, doi: 10.1021/acsomega.9b00518.
- [9] C. Zhang *et al.*, “Environmentally safe, durable and transparent superhydrophobic coating prepared by one-step spraying”, *Colloids Surf. Physicochem. Eng. Asp.*, vol. 570, p. 147–155, jun. 2019, doi: 10.1016/j.colsurfa.2019.03.015.
- [10] Z. Yang, X. Liu, e Y. Tian, “Fabrication of super-hydrophobic nickel film on copper substrate with improved corrosion inhibition by electrodeposition process”, *Colloids Surf. Physicochem. Eng. Asp.*, vol. 560, p. 205–212, jan. 2019, doi: 10.1016/j.colsurfa.2018.10.024.
- [11] M. Salehi, M. Mozammel, e S. M. Emarati, “Superhydrophobic and corrosion resistant properties of electrodeposited Ni-TiO₂/TMPSi nanocomposite coating”,

- Colloids Surf. Physicochem. Eng. Asp.*, vol. 573, p. 196–204, jul. 2019, doi: 10.1016/j.colsurfa.2019.04.024.
- [12] T. Rezayi e M. H. Entezari, “Fabrication of superhydrophobic iron with anti-corrosion property by ultrasound”, *Surf. Coat. Technol.*, vol. 309, p. 795–804, jan. 2017, doi: 10.1016/j.surfcoat.2016.10.083.
- [13] Q. Zhang e H. Zhang, “Corrosion resistance and mechanism of micro-nano structure super-hydrophobic surface prepared by laser etching combined with coating process”, *Anti-Corros. Methods Mater.*, vol. 66, n° 3, p. 264–273, maio 2019, doi: 10.1108/ACMM-07-2018-1964.
- [14] A. K. Ghosh, E. Bertels, B. Goderis, M. Smet, D. Van Hemelrijck, e B. Van Mele, “Optimisation of wet chemical silane deposition to improve the interfacial strength of stainless steel/epoxy”, *Appl. Surf. Sci.*, vol. 324, p. 134–142, jan. 2015, doi: 10.1016/j.apsusc.2014.10.075.
- [15] Y. Liu, Y. Bai, J. Jin, L. Tian, Z. Han, e L. Ren, “Facile fabrication of biomimetic superhydrophobic surface with anti-frosting on stainless steel substrate”, *Appl. Surf. Sci.*, vol. 355, p. 1238–1244, nov. 2015, doi: 10.1016/j.apsusc.2015.08.027.
- [16] R. Feng, X. Mou, A. Chen, e Y. Ma, “Tests of aluminium alloy CHS columns with circular openings”, *Thin-Walled Struct.*, vol. 109, p. 113–131, dez. 2016, doi: 10.1016/j.tws.2016.09.019.
- [17] D. Veys-Renaux, N. Chahboun, e E. Rocca, “Anodizing of multiphase aluminium alloys in sulfuric acid: in-situ electrochemical behaviour and oxide properties”, *Electrochimica Acta*, vol. 211, p. 1056–1065, set. 2016, doi: 10.1016/j.electacta.2016.06.131.
- [18] M.-N. Su, B. Young, e L. Gardner, “The continuous strength method for the design of aluminium alloy structural elements”, *Eng. Struct.*, vol. 122, p. 338–348, set. 2016, doi: 10.1016/j.engstruct.2016.04.040.
- [19] E. O. Olakanmi, R. F. Cochrane, e K. W. Dalgarno, “A review on selective laser sintering/melting (SLS/SLM) of aluminium alloy powders: Processing, microstructure, and properties”, *Prog. Mater. Sci.*, vol. 74, p. 401–477, out. 2015, doi: 10.1016/j.pmatsci.2015.03.002.
- [20] K. Khanari e M. Finšgar, “Organic corrosion inhibitors for aluminum and its alloys in chloride and alkaline solutions: A review”, *Arab. J. Chem.*, vol. 12, n° 8, p. 4646–4663, dez. 2019, doi: 10.1016/j.arabj.2016.08.009.
- [21] J. Xiong, D. K. Sarkar, e X.-G. Chen, “Superhydrophobic honeycomb-like cobalt stearate thin films on aluminum with excellent anti-corrosion properties”, *Appl. Surf. Sci.*, vol. 407, p. 361–370, jun. 2017, doi: 10.1016/j.apsusc.2017.02.203.
- [22] Gh. Barati Darband, M. Aliofkhaezrai, S. Khorsand, S. Sokhanvar, e A. Kaboli, “Science and Engineering of Superhydrophobic Surfaces: Review of Corrosion

- Resistance, Chemical and Mechanical Stability”, *Arab. J. Chem.*, vol. 13, n° 1, p. 1763–1802, jan. 2020, doi: 10.1016/j.arabjc.2018.01.013.
- [23] P. Hansson, *Hydrophobic surfaces: effect of surface structure on wetting and interaction forces*. p. 142, 2012. ISBN: 978-91-7501-506-4 .
- [24] K. L. Mittal, Org., *Advances in contact angle, wettability and adhesion*. Salem, Massachusetts: Scrivener Publishing, Wiley, 2013.
- [25] A. Samanta, Q. Wang, S. K. Shaw, e H. Ding, “Roles of chemistry modification for laser textured metal alloys to achieve extreme surface wetting behaviors”, *Mater. Des.*, vol. 192, p. 108744, jul. 2020, doi: 10.1016/j.matdes.2020.108744.
- [26] C. W. J. Berendsen, M. Škerek, D. Najdek, e F. Černý, “Superhydrophobic surface structures in thermoplastic polymers by interference lithography and thermal imprinting”, *Appl. Surf. Sci.*, vol. 255, n° 23, p. 9305–9310, set. 2009, doi: 10.1016/j.apsusc.2009.07.001.
- [27] C. Petcu *et al.*, “Facile preparation in two steps of highly hydrophobic coatings on polypropylene surface”, *Appl. Surf. Sci.*, vol. 347, p. 359–367, ago. 2015, doi: 10.1016/j.apsusc.2015.04.073.
- [28] search results, *The Nature and Properties of Engineering Materials*, 2nd edition. New York: John Wiley and Sons Ltd, 1977.
- [29] T. P. N. Nguyen, R. Dufour, V. Thomy, V. Senez, R. Boukherroub, e Y. Coffinier, “Fabrication of superhydrophobic and highly oleophobic silicon-based surfaces via electroless etching method”, *Appl. Surf. Sci.*, vol. 295, p. 38–43, mar. 2014, doi: 10.1016/j.apsusc.2013.12.166.
- [30] Y. Huang, D. K. Sarkar, e X. Grant Chen, “Superhydrophobic aluminum alloy surfaces prepared by chemical etching process and their corrosion resistance properties”, *Appl. Surf. Sci.*, vol. 356, p. 1012–1024, nov. 2015, doi: 10.1016/j.apsusc.2015.08.166.
- [31] A. Bayat, M. Ebrahimi, e A. Z. Moshfegh, “Correlation between surface roughness and hydrophobicity of GLAD RF sputtered PTFE/W/Glass nanorod thin films”, *Vacuum*, vol. 101, p. 279–282, mar. 2014, doi: 10.1016/j.vacuum.2013.09.007.
- [32] R. Jagdheesh, J. J. García-Ballesteros, e J. L. Ocaña, “One-step fabrication of near superhydrophobic aluminum surface by nanosecond laser ablation”, *Appl. Surf. Sci.*, vol. 374, p. 2–11, jun. 2016, doi: 10.1016/j.apsusc.2015.06.104.
- [33] D. Zang, R. Zhu, W. Zhang, J. Wu, X. Yu, e Y. Zhang, “Stearic acid modified aluminum surfaces with controlled wetting properties and corrosion resistance”, *Corros. Sci.*, vol. 83, p. 86–93, jun. 2014, doi: 10.1016/j.corsci.2014.02.003.
- [34] L. Calabrese, L. Bonaccorsi, A. Capri, e E. Proverbio, “Adhesion aspects of hydrophobic silane zeolite coatings for corrosion protection of aluminium

- substrate”, *Prog. Org. Coat.*, vol. 77, n° 9, p. 1341–1350, set. 2014, doi: 10.1016/j.porgcoat.2014.04.025.
- [35] J. Demopoulos, “Corrosion Resistance of Silane Coatings on Aluminum and Magnesium Alloys”, 2017.
- [36] L. Feng, Y. Zhu, J. Wang, e X. Shi, “One-step hydrothermal process to fabricate superhydrophobic surface on magnesium alloy with enhanced corrosion resistance and self-cleaning performance”, *Appl. Surf. Sci.*, vol. 422, p. 566–573, nov. 2017, doi: 10.1016/j.apsusc.2017.06.066.
- [37] J. Bruzaud *et al.*, “The design of superhydrophobic stainless steel surfaces by controlling nanostructures: A key parameter to reduce the implantation of pathogenic bacteria”, *Mater. Sci. Eng. C*, vol. 73, p. 40–47, abr. 2017, doi: 10.1016/j.msec.2016.11.115.
- [38] R. Zandi Zand, K. Verbeken, e A. Adriaens, “Corrosion resistance performance of cerium doped silica sol–gel coatings on 304L stainless steel”, *Prog. Org. Coat.*, vol. 75, n° 4, p. 463–473, dez. 2012, doi: 10.1016/j.porgcoat.2012.06.008.
- [39] W. Liu, Q. Xu, J. Han, X. Chen, e Y. Min, “A novel combination approach for the preparation of superhydrophobic surface on copper and the consequent corrosion resistance”, *Corros. Sci.*, vol. 110, p. 105–113, set. 2016, doi: 10.1016/j.corsci.2016.04.015.
- [40] H. Li, S. Yu, X. Han, E. Liu, e Y. Zhao, “Fabrication of superhydrophobic and oleophobic surface on zinc substrate by a simple method”, *Colloids Surf. Physicochem. Eng. Asp.*, vol. 469, p. 271–278, mar. 2015, doi: 10.1016/j.colsurfa.2015.01.037.
- [41] R. N. Wenzel, “RESISTANCE OF SOLID SURFACES TO WETTING BY WATER”, 1° de maio de 2002. <https://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/ie50320a024> (acessado 26 de março de 2018).
- [42] B. Bhushan e Y. C. Jung, “Natural and biomimetic artificial surfaces for superhydrophobicity, self-cleaning, low adhesion, and drag reduction”, *Prog. Mater. Sci.*, vol. 56, n° 1, p. 1–108, jan. 2011, doi: 10.1016/j.pmatsci.2010.04.003.
- [43] P. Varshney, S. S. Mohapatra, e A. Kumar, “Superhydrophobic coatings for aluminium surfaces synthesized by chemical etching process”, *Int. J. Smart Nano Mater.*, vol. 7, n° 4, p. 248–264, out. 2016, doi: 10.1080/19475411.2016.1272502.
- [44] A. B. D. Cassie e S. Baxter, “Wettability of porous surfaces”, *Trans. Faraday Soc.*, vol. 40, p. 546–551, 1944.
- [45] Wenzel, *English: A droplet resting on a solid surface and surrounded by a gas forms a characteristic contact angle θ . If the solid surface is rough, and the liquid is in intimate contact with the solid asperities, the droplet is in the Wenzel state. If the liquid rests on the tops of the asperities, it is in the Cassie-Baxter state.* Wenzel

- and Cassie-Baxter*. 2014. Acessado: 8 de agosto de 2022. [Online]. Disponível em: https://commons.wikimedia.org/wiki/File:Contact_angle_microstates.svg
- [46] B. Bhushan e Y. C. Jung, “Natural and biomimetic artificial surfaces for superhydrophobicity, self-cleaning, low adhesion, and drag reduction”, *Prog. Mater. Sci.*, vol. 56, n° 1, p. 1–108, jan. 2011, doi: 10.1016/j.pmatsci.2010.04.003.
- [47] J. Groten e J. Rühle, “Surfaces with Combined Microscale and Nanoscale Structures: A Route to Mechanically Stable Superhydrophobic Surfaces?”, *Langmuir*, vol. 29, n° 11, p. 3765–3772, mar. 2013, doi: 10.1021/la304641q.
- [48] A. K. Kota, G. Kwon, e A. Tuteja, “The design and applications of superomniphobic surfaces”, *NPG Asia Mater.*, vol. 6, n° 7, p. e109–e109, jul. 2014, doi: 10.1038/am.2014.34.
- [49] A. K. Kota, W. Choi, e A. Tuteja, “Superomniphobic surfaces: Design and durability”, *MRS Bull.*, vol. 38, n° 05, p. 383–390, maio 2013, doi: 10.1557/mrs.2013.101.
- [50] A. K. Kota, J. M. Mabry, e A. Tuteja, “Superoleophobic surfaces: design criteria and recent studies”, *Surf. Innov.*, vol. 1, n° 2, p. 71–83, jun. 2013, doi: 10.1680/si.12.00017.
- [51] A. K. Kota, Y. Li, J. M. Mabry, e A. Tuteja, “Hierarchically Structured Superoleophobic Surfaces with Ultralow Contact Angle Hysteresis”, *Adv. Mater.*, vol. 24, n° 43, p. 5838–5843, nov. 2012, doi: 10.1002/adma.201202554.
- [52] A. Lafuma e D. Quéré, “Superhydrophobic states”, *Nat. Mater.*, vol. 2, n° 7, p. 457–460, jul. 2003, doi: 10.1038/nmat924.
- [53] L. Feng *et al.*, “Petal Effect: A Superhydrophobic State with High Adhesive Force”, *Langmuir*, vol. 24, n° 8, p. 4114–4119, abr. 2008, doi: 10.1021/la703821h.
- [54] G. A. Ozin, A. C. Arsenault, e L. Cademartiri, *Nanochemistry: a chemical approach to nanomaterials*, 2. ed. Cambridge: Royal Society of Chemistry, 2009.
- [55] S. Hartland, Org., *Surface and interfacial tension: measurement, theory, and applications*. New York ; Basel: Marcel Dekker, 2004.
- [56] C. M. Mate, *Tribology on the Small Scale*. Oxford University Press, 2007. doi: 10.1093/acprof:oso/9780198526780.001.0001.
- [57] J. Y. Park, Org., *Current trends of surface science and catalysis*. New York: Springer, 2014.
- [58] P. ilfOSOLAYERS, “COSSTITUTITE RELATIONS I N THE TTETTISG OF LOW ESERGY StTRF.QCESASD THE THEORY OF THE RETRACTIOS METHOD OF”, p. 6.

- [59] T. Darmanin e F. Guittard, “Superhydrophobic and superoleophobic properties in nature”, *Mater. Today*, vol. 18, n° 5, p. 273–285, 2015.
- [60] W. Barthlott e C. Neinhuis, “Purity of the sacred lotus, or escape from contamination in biological surfaces”, *Planta*, vol. 202, n° 1, p. 1–8, abr. 1997, doi: 10.1007/s004250050096.
- [61] K. Koch, B. Bhushan, e W. Barthlott, “Multifunctional surface structures of plants: An inspiration for biomimetics”, *Prog. Mater. Sci.*, vol. 54, n° 2, p. 137–178, fev. 2009, doi: 10.1016/j.pmatsci.2008.07.003.
- [62] J. Ju, H. Bai, Y. Zheng, T. Zhao, R. Fang, e L. Jiang, “A multi-structural and multi-functional integrated fog collection system in cactus”, *Nat. Commun.*, vol. 3, n° 1, jan. 2012, doi: 10.1038/ncomms2253.
- [63] S. Vitry, A. Mezzino, C. Gauthier, J.-Y. Cavallé, F. Lefebvre, e É. Bourgeat-Lami, “Hybrid copolymer latexes cross-linked with methacryloxy propyl trimethoxy silane. Film formation and mechanical properties”, *Comptes Rendus Chim.*, vol. 6, n° 11–12, p. 1285–1293, nov. 2003, doi: 10.1016/j.crci.2003.07.011.
- [64] A. Batan *et al.*, “Evidence of covalent bond formation at the silane–metal interface during plasma polymerization of bis-1,2-(triethoxysilyl)ethane (BTSE) on aluminium”, *Chem. Phys. Lett.*, vol. 493, n° 1–3, p. 107–112, jun. 2010, doi: 10.1016/j.cplett.2010.05.002.
- [65] B. A. Pavlov e A. P. Terent’ev, *Organic chemistry [by] B. Pavlov and A. Terentyev*. New York: Gordon and Breach; [Groningen] Noordhoff, 1965.
- [66] S. R. Kunst, “Programa de Pós-Graduação de Engenharia de Minas, Metalurgia e de Materiais PPGE3M”, p. 130, 2011.
- [67] K. L. Mittal. *Silanes and Other Coupling Agents*, vol.3, p. 265, 2004.
- [68] I. P. Aquino, “CARACTERIZAÇÃO DA SUPERFÍCIE DO AÇO-CARBONO ABNT 1008 REVESTIDA COM ORGANO-SILANOS POR MEIO DE TÉCNICAS ELETROQUÍMICAS E FÍSICO-QUÍMICAS”, p. 129.
- [69] E. P. Plueddemann, *Silane coupling agents*. Place of publication not identified: Springer-Verlag New York, 2013.
- [70] W. J. Van Ooij *et al.*, “Corrosion protection properties of organofunctional silanes—an overview”, *Tsinghua Sci. Technol.*, vol. 10, n° 6, p. 639–664, 2005.
- [71] A. Franquet *et al.*, “Determination of the thickness of thin silane films on aluminium surfaces by means of spectroscopic ellipsometry”, *Thin Solid Films*, vol. 384, n° 1, p. 37–45, mar. 2001, doi: 10.1016/S0040-6090(00)01805-8.
- [72] D. Zhu. Corrosion protection of metals by silane surface treatment. Thesis. p. 324. China, 2005.

- [73] J. Zhu e X. Hu, “A novel route for fabrication of the corrosion-resistant superhydrophobic surface by turning operation”, *Surf. Coat. Technol.*, vol. 313, p. 294–298, mar. 2017, doi: 10.1016/j.surfcoat.2017.01.119.
- [74] T. Van Schaftinghen, C. Le Pen, H. Terryn, e F. Hörzenberger, “Investigation of the barrier properties of silanes on cold rolled steel”, *Electrochimica Acta*, vol. 49, n° 17–18, p. 2997–3004, jul. 2004, doi: 10.1016/j.electacta.2004.01.059.
- [75] D. Susac, X. Sun, e K. A. R. Mitchell, “Adsorption of BTSE and γ -APS organosilanes on different microstructural regions of 2024-T3 aluminum alloy”, *Appl. Surf. Sci.*, vol. 207, n° 1–4, p. 40–50, fev. 2003, doi: 10.1016/S0169-4332(02)01237-0.
- [76] K. L. Mittal, *Silanes and Other Coupling Agents*, vol. 4, p. 421, 2007.
- [77] A. Franquet, C. Le Pen, H. Terryn, e J. Vereecken, “Effect of bath concentration and curing time on the structure of non-functional thin organosilane layers on aluminium”, *Electrochimica Acta*, vol. 48, n° 9, p. 1245–1255, abr. 2003, doi: 10.1016/S0013-4686(02)00832-0.
- [78] G. Xue, J. L. Koenig, H. Ishida, "Chemical reactions of an epoxy-functional silane in aqueous solutions", p. 162-171, 1991.
- [79] P. Street e I. Schlebert, “For further information consult our web site at: www.gelest.com”, p. 76.
- [80] B. Arkles, "Hydrophobicity, hidrophilicity and silanes", p. 114-135, 2006.
- [81] S.-T. Yang, H. Huang, A. Tay, W. Qin, L. De Guzman, e E. C. S. Nicolas, “Extractive Fermentation for the Production of Carboxylic Acids”, em *Bioprocessing for Value-Added Products from Renewable Resources*, Elsevier, 2007, p. 421–446. doi: 10.1016/B978-044452114-9/50017-7.
- [82] L. Feng, H. Zhang, P. Mao, Y. Wang, e Y. Ge, “Superhydrophobic alumina surface based on stearic acid modification”, *Appl. Surf. Sci.*, vol. 257, n° 9, p. 3959–3963, fev. 2011, doi: 10.1016/j.apsusc.2010.11.143.
- [83] R. K. Gupta, K. Mensah-Darkwa, J. Sankar, e D. Kumar, “Enhanced corrosion resistance of phytic acid coated magnesium by stearic acid treatment”, *Trans. Nonferrous Met. Soc. China*, vol. 23, n° 5, p. 1237–1244, maio 2013, doi: 10.1016/S1003-6326(13)62588-1.
- [84] W. Zhang *et al.*, “Preparation and characterization of capric-palmitic-stearic acid ternary eutectic mixture/expanded vermiculite composites as form-stabilized thermal energy storage materials”, *J. Mater. Sci. Technol.*, vol. 34, n° 2, p. 379–386, fev. 2018, doi: 10.1016/j.jmst.2017.06.003.

- [85] W. Xu *et al.*, “Superhydrophobic copper surfaces fabricated by fatty acid soaps in aqueous solution for excellent corrosion resistance”, *Appl. Surf. Sci.*, vol. 399, p. 491–498, mar. 2017, doi: 10.1016/j.apsusc.2016.12.099.
- [86] Y. Wan, Z. Wang, Z. Xu, L. Yu, e C. Qi, “Fabrication and tribological behavior of superhydrophobic zinc surface based on oleic acid”, *Thin Solid Films*, vol. 520, n° 3, p. 1080–1083, nov. 2011, doi: 10.1016/j.tsf.2011.09.054.
- [87] Z. Wang, X. Chen, Y. Gong, B. Zhang, e H. Li, “Superhydrophobic nanocoatings prepared by a novel vacuum cold spray process”, *Surf. Coat. Technol.*, vol. 325, p. 52–57, set. 2017, doi: 10.1016/j.surfcoat.2017.06.044.
- [88] P. Varshney e S. S. Mohapatra, “Durable and regenerable superhydrophobic coatings for brass surfaces with excellent self-cleaning and anti-fogging properties prepared by immersion technique”, *Tribol. Int.*, vol. 123, p. 17–25, jul. 2018, doi: 10.1016/j.triboint.2018.02.036.
- [89] X. Zhou, S. Yu, S. Guan, Z. Lv, E. Liu, e Y. Zhao, “Fabrication and characterization of superhydrophobic TiO₂ nanotube coating by a facile anodic oxidation approach”, *Surf. Coat. Technol.*, vol. 354, p. 83–91, nov. 2018, doi: 10.1016/j.surfcoat.2018.09.014.
- [90] G. Jena, C. Thinaharan, R. P. George, e J. Philip, “Robust nickel-reduced graphene oxide-myristic acid superhydrophobic coating on carbon steel using electrochemical codeposition: Effect of deposition current density and electrolyte temperature on superhydrophobicity and corrosion resistance”, *Surf. Coat. Technol.*, p. 125942, maio 2020, doi: 10.1016/j.surfcoat.2020.125942.
- [91] I. Brondz, “Fatty Acids”, em *Reference Module in Chemistry, Molecular Sciences and Chemical Engineering*, Elsevier, 2016. doi: 10.1016/B978-0-12-409547-2.13780-1.
- [92] D. J. Anneken, S. Both, R. Christoph, "Fatty Acids", vol. 14, p. 73-116, 2012.
- [93] H. Mojiri e M. Aliofkhaezai, “3.19 Effect of Surface Roughness on Wetting Properties”, em *Comprehensive Materials Finishing*, Elsevier, 2017, p. 276–305. doi: 10.1016/B978-0-12-803581-8.09181-5.
- [94] M. Alonso Frank, C. Meltzer, B. Braunschweig, W. Peukert, A. R. Boccaccini, e S. Virtanen, “Functionalization of steel surfaces with organic acids: Influence on wetting and corrosion behavior”, *Appl. Surf. Sci.*, vol. 404, p. 326–333, maio 2017, doi: 10.1016/j.apsusc.2017.01.199.
- [95] M. Mirzadeh, K. Dehghani, M. Rezaei, e Z. Mahidashti, “Effect of stearic acid as a low cost and green material on the self-cleaning and anti-corrosion behavior of anodized titanium”, *Colloids Surf. Physicochem. Eng. Asp.*, vol. 583, p. 123971, dez. 2019, doi: 10.1016/j.colsurfa.2019.123971.

- [96] X. Cui, X. Lin, C. Liu, R. Yang, X. Zheng, e M. Gong, “Fabrication and corrosion resistance of a hydrophobic micro-arc oxidation coating on AZ31 Mg alloy”, *Corros. Sci.*, vol. 90, p. 402–412, jan. 2015, doi: 10.1016/j.corsci.2014.10.041.
- [97] Y. Huang, D. K. Sarkar, e X.-G. Chen, “A one-step process to engineer superhydrophobic copper surfaces”, *Mater. Lett.*, vol. 64, n° 24, p. 2722–2724, dez. 2010, doi: 10.1016/j.matlet.2010.09.010.
- [98] H. Jie, Q. Xu, L. Wei, e Y. Min, “Etching and heating treatment combined approach for superhydrophobic surface on brass substrates and the consequent corrosion resistance”, *Corros. Sci.*, vol. 102, p. 251–258, jan. 2016, doi: 10.1016/j.corsci.2015.10.013.
- [99] K. Liu, Y. Tian, e L. Jiang, “Bio-inspired superoleophobic and smart materials: Design, fabrication, and application”, *Prog. Mater. Sci.*, vol. 58, n° 4, p. 503–564, maio 2013, doi: 10.1016/j.pmatsci.2012.11.001.
- [100] A. Mohammadzadeh, S. K. Naghib Zadeh, M. H. Saidi, e M. Sharifzadeh, “Mechanical engineering of solid oxide fuel cell systems: geometric design, mechanical configuration, and thermal analysis”, em *Design and Operation of Solid Oxide Fuel Cells*, Elsevier, 2020, p. 85–130. doi: 10.1016/B978-0-12-815253-9.00003-3.
- [101] Z. Ibrahim, A. H. Alias, R. Ramli et. al, “Effects of refining parameters on the properties of oil palm frond (OPF) fiber for medium density fibreboard (MDF)”, *J. Adv. Res. Fluid Mech. Therm. Sci.*, vol. 87, p. 64-77, 2021.
- [102] Y.-H. Liu, X.-H. Jin, e J.-M. Hu, “Electrodeposited silica films post-treated with organosilane coupling agent as the pretreatment layers of organic coating system”, *Corros. Sci.*, vol. 106, p. 127–136, maio 2016, doi: 10.1016/j.corsci.2016.01.032.
- [103] J. Wang, L.-K. Wu, J.-H. Zhou, J.-M. Hu, J.-Q. Zhang, e C.-N. Cao, “Construction of a novel painting system using electrodeposited SiO₂ film as the pretreatment layer”, *Corros. Sci.*, vol. 68, p. 57–65, mar. 2013, doi: 10.1016/j.corsci.2012.10.033.
- [104] V. B. Moreira, “Deposição eletroassistida de organossilanos como pré-tratamento para a pintura de substratos metálicos”, p. 102.
- [105] A. Daneshnia, K. Raeissi, P. Salehikahrizsangi, “Rapid one-step electrodeposition of robust superhydrophobic and oleophobic Ni coating with anti-corrosion and self-cleaning properties”, vol. 450, 2022.
- [106] D. Levy, “The Sol-Gel Handbook”, p. 1557.
- [107] J. S. Costa e P. Alegre, “Avaliação do revestimento de conversão à base de zircônio e tanino sobre aço zincado por eletrodeposição”, p. 122.
- [108] A. D. Gabbardo, “Influência do pH e do envelhecimento da solução precursora na deposição do revestimento a base de silano BTSE com adição de inibidor Ce(III) e

- estudo do envelhecimento desse revestimento aplicado sobre aço galvanizado”, p. 98.
- [109] “5052 Aluminum Sheet - Mingtai Aluminum”, *Aluminum*, 11 de maio de 2019. <https://www.mt-aluminum.com/5052-aluminum-sheet.html> (acessado 7 de agosto de 2020).
- [110] R. G. C. da Silva, M. R. S. Vieira, M. I. C. Malta, C. H. da Silva, S. H. de Oliveira, e S. L. U. Filho, “Effect of initial surface treatment on obtaining a superhydrophobic surface on 5052 aluminum alloy with enhanced anticorrosion properties”, *Surf. Coat. Technol.*, vol. 369, p. 311–322, jul. 2019, doi: 10.1016/j.surfcoat.2019.04.040.
- [111] S. Aliasghari, M. Ghorbani, P. Skeldon, H. Karami, e M. Movahedi, “Effect of plasma electrolytic oxidation on joining of AA 5052 aluminium alloy to polypropylene using friction stir spot welding”, *Surf. Coat. Technol.*, vol. 313, p. 274–281, mar. 2017, doi: 10.1016/j.surfcoat.2017.01.084.
- [112] “Influence of surface roughness on contact angle and wettability”, *Biolin Scientific*, p. 1-3.
- [113] C. Kosak Söz, E. Yilgör, e I. Yilgör, “Influence of the average surface roughness on the formation of superhydrophobic polymer surfaces through spin-coating with hydrophobic fumed silica”, *Polymer*, vol. 62, p. 118–128, abr. 2015, doi: 10.1016/j.polymer.2015.02.032.
- [114] R. N. Wenzel, “RESISTANCE OF SOLID SURFACES TO WETTING BY WATER”, *Ind. Eng. Chem.*, vol. 28, n° 8, p. 988–994, ago. 1936, doi: 10.1021/ie50320a024.
- [115] D. G. Sacilotto, “Obtenção e caracterização de revestimento hidrofóbico utilizando viniltrióxido de silício (VTES) como precursor em solução sol-gel sobre aço inoxidável AISI 204 por dip-coating”, p. 115.
- [116] J. B. Bajat, I. Milošev, Ž. Jovanović, e V. B. Mišković-Stanković, “Studies on adhesion characteristics and corrosion behaviour of vinyltriethoxysilane/epoxy coating protective system on aluminium”, *Appl. Surf. Sci.*, vol. 256, n° 11, p. 3508–3517, mar. 2010, doi: 10.1016/j.apsusc.2009.12.100.
- [117] D. G. Salvador, P. Marcolin, L. V. R. Beltrami, R. N. Brandalise, e S. R. Kunst, “Influence of the pretreatment and curing of alkoxysilanes on the protection of the titanium-aluminum-vanadium alloy”, *J. Appl. Polym. Sci.*, vol. 134, n° 46, p. 45470, dez. 2017, doi: 10.1002/app.45470.
- [118] E. B. Anagua, “Revestimento híbrido à base de TEOS/MPTS/MMA para proteção de aço-carbono e quinonas como agente anti-gelificante.”, Mestrado em Engenharia Química, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2016. doi: 10.11606/D.3.2016.tde-22082016-105853.

- [119] J. B. Bajat, I. Milošev, Ž. Jovanović, R. M. Jančić-Heinemann, M. Dimitrijević, e V. B. Mišković-Stanković, “Corrosion protection of aluminium pretreated by vinyltriethoxysilane in sodium chloride solution”, *Corros. Sci.*, vol. 52, n° 3, p. 1060–1069, mar. 2010, doi: 10.1016/j.corsci.2009.11.035.
- [120] S. R. Kunst *et al.*, “New Sol-gel Formulations to Increase the Barrier Effect of a Protective Coating Against the Corrosion and Wear of Galvanized Steel”, *Mater. Res.*, vol. 18, n° 1, p. 138–150, fev. 2015, doi: 10.1590/1516-1439.288914.
- [121] D. Zhu e W. J. van Ooij, “Corrosion protection of AA 2024-T3 by bis-[3-(triethoxysilyl)propyl]tetrasulfide in neutral sodium chloride solution. Part 1: corrosion of AA 2024-T3”, *Corros. Sci.*, vol. 45, n° 10, p. 2163–2175, out. 2003, doi: 10.1016/S0010-938X(03)00060-X.
- [122] D. Zhu e W. J. van Ooij, “Corrosion protection of AA 2024-T3 by bis-[3-(triethoxysilyl)propyl]tetrasulfide in sodium chloride solution.”, *Corros. Sci.*, vol. 45, n° 10, p. 2177–2197, out. 2003, doi: 10.1016/S0010-938X(03)00061-1.
- [123] M. Teo, J. Kim, P. C. Wong, K. C. Wong, e K. A. R. Mitchell, “Investigations of interfaces formed between bis-1,2-(triethoxysilyl)ethane (BTSE) and aluminum after different Forest Product Laboratory pre-treatment times”, *Appl. Surf. Sci.*, vol. 221, n° 1–4, p. 340–348, jan. 2004, doi: 10.1016/S0169-4332(03)00933-4.
- [124] M. H. Reisdorfer, S. R. Kunst, F. D. P. Morisso, T. C. Machado, A. L. Ziulkoski, e C. T. Oliveira, “Influência de revestimento híbrido na resistência à corrosão do titânio”, *Res. Soc. Dev.*, vol. 11, n° 11, p. e547111133945, set. 2022, doi: 10.33448/rsd-v11i11.33945.
- [125] J. O. D. Holanda, J. R. Abreu, e D. D. A. Lavor, “CASE STUDY OF THE EFFECTS OF THE CONVENTIONAL CONCRETE CARBONATING PRODUCED IN THREE DIFFERENT PLANTS”, *ITEGAM- J. Eng. Technol. Ind. Appl. ITEGAM-JETIA*, vol. 2, n° 8, 2016, doi: 10.5935/2447-0228.20160039.
- [126] D. G. Salvador, P. Marcolin, L. V. R. Beltrami, R. N. Brandalise, e S. R. Kunst, “Development of Alkoxide Precursors-Based Hybrid Coatings on Ti-6Al-4V Alloy for Biomedical Applications: Influence of pH of Sol”, *J. Mater. Eng. Perform.*, vol. 27, n° 6, p. 2863–2874, jun. 2018, doi: 10.1007/s11665-018-3368-9.
- [127] J. Flis e M. Kanoza, “Electrochemical and surface analytical study of vinyltriethoxy silane films on iron after exposure to air”, *Electrochimica Acta*, vol. 51, n° 11, p. 2338–2345, fev. 2006, doi: 10.1016/j.electacta.2005.01.065.
- [128] J. S. Reyna-Montoya, M. A. García-Rentería, V. L. Cruz-Hernández, F. F. Curiel-López, L. R. Dzib-Pérez, e L. A. Falcón-Franco, “Effect of electromagnetic interaction on microstructure and corrosion resistance of 7075 aluminium alloy during modified indirect electric arc welding process”, *Trans. Nonferrous Met. Soc. China*, vol. 29, n° 3, p. 473–484, mar. 2019, doi: 10.1016/S1003-6326(19)64956-3.

- [129] L. E. M. Palomino, I. V. Aoki, e H. G. de Melo, “Microstructural and electrochemical characterization of Ce conversion layers formed on Al alloy 2024-T3 covered with Cu-rich smut”, *Electrochimica Acta*, vol. 51, n° 26, p. 5943–5953, ago. 2006, doi: 10.1016/j.electacta.2006.03.036.
- [130] S. M. Tamborim, A. P. Z. Maisonnave, D. S. Azambuja, e G. E. Englert, “An electrochemical and superficial assessment of the corrosion behavior of AA 2024-T3 treated with metacryloxypropylmethoxysilane and cerium nitrate”, *Surf. Coat. Technol.*, vol. 202, n° 24, p. 5991–6001, ago. 2008, doi: 10.1016/j.surfcoat.2008.06.173.
- [131] D. Ornek, A. Jayaraman, T. K. Wood, Z. Sun, C. H. Hsu, e F. Mansfeld, “Pitting corrosion control using regenerative biofilms on aluminium 2024 in artificial seawater”. *Corrosion Science*, 1° de dezembro de 2000.
- [132] H. M. Obispo, L. E. Murr, R. M. Arrowood, e E. A. Trillo, “Copper deposition during the corrosion of aluminum alloy 2024 in sodium chloride solutions”, p. 18.
- [133] Z. Cao, G. Kong, C. Che, e Y. Wang, “Influence of Nd addition on the corrosion behavior of Zn-5%Al alloy in 3.5wt.% NaCl solution”, *Appl. Surf. Sci.*, vol. 426, p. 67–76, dez. 2017, doi: 10.1016/j.apsusc.2017.07.109.
- [134] J. M. Ferreira, M. Oliveira, G. F. Trindade, L. C. L. Santos, C. R. Tomachuk, e M. A. Baker, “Development and characterisation of zinc oxalate conversion coatings on zinc”, *Corros. Sci.*, vol. 137, p. 13–32, jun. 2018, doi: 10.1016/j.corsci.2018.03.011.
- [135] Z. Liu, H. Liu, X. Zhong, T. Hashimoto, G. E. Thompson, e P. Skeldon, “Characterization of anodic oxide growth on commercially pure titanium in NaTESi electrolyte”, *Surf. Coat. Technol.*, vol. 258, p. 1025–1031, nov. 2014, doi: 10.1016/j.surfcoat.2014.07.036.
- [136] J. S. L. Leach e B. R. Pearson, “Crystallization in anodic oxide films”, *Corros. Sci.*, vol. 28, n° 1, p. 43–56, jan. 1988, doi: 10.1016/0010-938X(88)90005-4.
- [137] S. A. Fadl-allah e Q. Mohsen, “Characterization of native and anodic oxide films formed on commercial pure titanium using electrochemical properties and morphology techniques”, *Appl. Surf. Sci.*, vol. 256, n° 20, p. 5849–5855, ago. 2010, doi: 10.1016/j.apsusc.2010.03.058.
- [138] S. R. Kunst, G. A. Ludwig, J. F. Matos, e C. F. Malfatti, “Influencia del tiempo de hidrólisis en la obtención de película híbrida con adición de iones cerio para la protección de aceros galvanizados”, p. 12, 2013.
- [139] A. M. Cabral, W. Trabelsi, R. Serra, M. F. Montemor, M. L. Zheludkevich, e M. G. S. Ferreira, “The corrosion resistance of hot dip galvanised steel and AA2024-T3 pre-treated with bis-[triethoxysilylpropyl] tetrasulfide solutions doped with Ce(NO₃)₃”, *Corros. Sci.*, vol. 48, n° 11, p. 3740–3758, nov. 2006, doi: 10.1016/j.corsci.2006.01.010.

- [140] L. C. Cândido, L. Sathler, J. A. C. P. Gomes, “Algumas considerações sobre a corrosão de Ti e Ti 6Al 4V em presença de íons fluoreto”, UFRJ, 2022.
- [141] D. V. Ribeiro, C. A. C. Souza, e J. C. C. Abrantes, “Use of Electrochemical Impedance Spectroscopy (EIS) to monitoring the corrosion of reinforced concrete”, *Rev. IBRACON Estrut. E Mater.*, vol. 8, nº 4, p. 529–546, ago. 2015, doi: 10.1590/S1983-41952015000400007.
- [142] D. D. Macdonald, “Vacancy condensation as the precursor to passivity breakdown”, 12th International Corrosion Congress, Houston, p. 19-24, 1993.
- [143] C. Y. Chao, L. F. Lin, e D. D. Macdonald, “A Point Defect Model for Anodic Passive Films: I . Film Growth Kinetics”, *J. Electrochem. Soc.*, vol. 128, nº 6, p. 1187–1194, jun. 1981, doi: 10.1149/1.2127591.
- [144] J. O. Bockris e Lj. V. Minevski, “On the mechanism of the passivity of aluminum and aluminum alloys”, *J. Electroanal. Chem.*, vol. 349, nº 1–2, p. 375–414, abr. 1993, doi: 10.1016/0022-0728(93)80186-L.
- [145] J. O. Bockris e Y. Kang, “The protectivity of aluminum and its alloys with transition metals”, *J. Solid State Electrochem.*, vol. 1, nº 1, p. 17–35, jul. 1997, doi: 10.1007/s100080050019.
- [146] E. McCafferty, “Sequence of steps in the pitting of aluminum by chloride ions”, *Corros. Sci.*, vol. 45, nº 7, p. 1421–1438, jul. 2003, doi: 10.1016/S0010-938X(02)00231-7.
- [147] T. H. Nguyen e R. T. Foley, “The Chemical Nature of Aluminum Corrosion: III . The Dissolution Mechanism of Aluminum Oxide and Aluminum Powder in Various Electrolytes”, *J. Electrochem. Soc.*, vol. 127, nº 12, p. 2563–2566, dez. 1980, doi: 10.1149/1.2129520.
- [148] V. Subramanian e W. J. van Ooij, “Effect of the Amine Functional Group on Corrosion Rate of Iron Coated with Films of Organofunctional Silanes”, *CORROSION*, vol. 54, nº 3, p. 204–215, mar. 1998, doi: 10.5006/1.3284845.
- [149] V. Palanivel, D. Zhu, e W. J. van Ooij, “Nanoparticle-filled silane films as chromate replacements for aluminum alloys”, *Prog. Org. Coat.*, vol. 47, nº 3–4, p. 384–392, set. 2003, doi: 10.1016/j.porgcoat.2003.08.015.
- [150] M. F. Montemor, A. M. Simões, M. G. S. Ferreira, B. Williams, e H. Edwards, “The corrosion performance of organosilane based pre-treatments for coatings on galvanised steel”, *Prog. Org. Coat.*, vol. 38, nº 1, p. 17–26, fev. 2000, doi: 10.1016/S0300-9440(99)00080-6.
- [151] W. Trabelsi, L. Dhouibi, E. Triki, M. G. S. Ferreira, e M. F. Montemor, “An electrochemical and analytical assessment on the early corrosion behaviour of galvanised steel pretreated with aminosilanes”, *Surf. Coat. Technol.*, vol. 192, nº 2–3, p. 284–290, mar. 2005, doi: 10.1016/j.surfcoat.2004.04.088.

- [152] R. Parsons, “Atlas of electrochemical equilibria in aqueous solutions”, *J. Electroanal. Chem. Interfacial Electrochem.*, vol. 13, nº 4, p. 471, abr. 1967, doi: 10.1016/0022-0728(67)80059-7.
- [153] A. A. S. Alfaya e L. T. Kubota, “A utilização de materiais obtidos pelo processo de sol-gel na construção de biossensores”, *Quím. Nova*, vol. 25, nº 5, p. 835–841, set. 2002, doi: 10.1590/S0100-40422002000500020.
- [154] C. J. Brinker e G. W. Scherer, “Drying”, em *Sol-Gel Science*, Elsevier, 1990, p. 452–513. doi: 10.1016/B978-0-08-057103-4.50013-1.
- [155] K. E. Prodócimo, “ESTUDO DA MODIFICAÇÃO SUPERFICIAL POR ATAQUE QUÍMICO EM CHAPAS DE AÇO INOXIDÁVEL AISI 430, VISANDO À ADESÃO DE REVESTIMENTOS POLIMÉRICOS.”, p. 73, 2008.
- [156] J. S. Francisco, “Avaliação do pré-tratamento a base de sulfossiloxano sobre aço galvannealed combinado com tintas anticorrosivas.”, Mestrado em Engenharia Química, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2013. doi: 10.11606/D.3.2013.tde-08072014-123138.
- [157] R. de O. Gama e R. L. Oréfice, “Controle do comportamento hidrofílico/hidrofóbico de polímeros naturais biodegradáveis através da decoração de superfícies com nano e microcomponentes”, p. 110.
- [158] F. Mansfeld, “Use of electrochemical impedance spectroscopy for the study of corrosion protection by polymer coatings”, *J. Appl. Electrochem.*, vol. 25, nº 3, mar. 1995, doi: 10.1007/BF00262955.
- [159] D. R. Bauer e J. W. Martin, Orgs., *Service Life Prediction of Organic Coatings: A Systems Approach*, vol. 722. American Chemical Society, 1999. doi: 10.1021/bk-1999-0722.
- [160] H. Rahimi, R. Mozaffarinia, e A. Hojjati Najafabadi, “Corrosion and Wear Resistance Characterization of Environmentally Friendly Sol-gel Hybrid Nanocomposite Coating on AA5083”, *J. Mater. Sci. Technol.*, vol. 29, nº 7, p. 603–608, jul. 2013, doi: 10.1016/j.jmst.2013.03.013.
- [161] T. L. Menezes e P. Alegre, “Revestimentos a base de silanos nanoestruturados para a proteção contra a corrosão em aço galvanizado”, p. 179.
- [162] L. E. M. Palomino, J. F. W. de Castro, I. V. Aoki, e H. G. de Melo, “Microstructural and electrochemical characterization of environmentally friendly conversion layers on aluminium alloys”, *J. Braz. Chem. Soc.*, vol. 14, nº 4, p. 651–659, ago. 2003, doi: 10.1590/S0103-50532003000400024.
- [163] W. J. van Ooij e D. Zhu, “Electrochemical Impedance Spectroscopy of Bis-[Triethoxysilylpropyl]Tetrasulfide on Al 2024-T3 Substrates”, *CORROSION*, vol. 57, nº 5, p. 413–427, maio 2001, doi: 10.5006/1.3290365.

- [164] G. S. Falavigna *et al.*, “Influência do Nb contido em eletrólito a base de oxalato na anodização de alumínio em ácido oxálico”, *Res. Soc. Dev.*, vol. 10, nº 12, p. e226101220369, set. 2021, doi: 10.33448/rsd-v10i12.20369.
- [165] A. M. Cabral, R. G. Duarte, M. F. Montemor, e M. G. S. Ferreira, “A comparative study on the corrosion resistance of AA2024-T3 substrates pre-treated with different silane solutions”, *Prog. Org. Coat.*, vol. 54, nº 4, p. 322–331, dez. 2005, doi: 10.1016/j.porgcoat.2005.08.001.
- [166] J. Liang, Y. Hu, Y. Wu, e H. Chen, “Facile formation of superhydrophobic silica-based surface on aluminum substrate with tetraethylorthosilicate and vinyltriethoxysilane as co-precursor and its corrosion resistant performance in corrosive NaCl aqueous solution”, *Surf. Coat. Technol.*, vol. 240, p. 145–153, fev. 2014, doi: 10.1016/j.surfcoat.2013.12.028.
- [167] F. Zucchi, “PLANT EXTRACTS AS CORROSION INHIBITORS OF MILD STEEL IN HCl SOLUTIONS”, p. 9.
- [168] H. M. Forooshani, M. Aliofkhazraei, e A. S. Rouhaghdam, “Superhydrophobic aluminum surfaces by mechanical/chemical combined method and its corrosion behavior”, *J. Taiwan Inst. Chem. Eng.*, vol. 72, p. 220–235, mar. 2017, doi: 10.1016/j.jtice.2017.01.014.
- [169] L. E. M. Palomino, P. H. Suegama, I. V. Aoki, Z. Pászti, e H. G. de Melo, “Investigation of the corrosion behaviour of a bilayer cerium-silane pre-treatment on Al 2024-T3 in 0.1M NaCl”, *Electrochimica Acta*, vol. 52, nº 27, p. 7496–7505, out. 2007, doi: 10.1016/j.electacta.2007.03.002.
- [170] Q. Wang, B. Zhang, M. Qu, J. Zhang, e D. He, “Fabrication of superhydrophobic surfaces on engineering material surfaces with stearic acid”, *Appl. Surf. Sci.*, vol. 254, nº 7, p. 2009–2012, jan. 2008, doi: 10.1016/j.apsusc.2007.08.039.
- [171] D. Susac, X. Sun, e K. A. R. Mitchell, “Adsorption of BTSE and γ -APS organosilanes on different microstructural regions of 2024-T3 aluminum alloy”, *Appl. Surf. Sci.*, vol. 207, nº 1–4, p. 40–50, fev. 2003, doi: 10.1016/S0169-4332(02)01237-0.
- [172] A. R. Albuquerque, I. M. G. Santos, e J. R. Sambrano, “STRUCTURAL AND ELECTRONIC PROPERTIES OF ANATASE TiO₂ THIN FILMS: PERIODIC B3LYP-D* CALCULATIONS IN 2D SYSTEMS”, *Quím. Nova*, 2014, doi: 10.5935/0100-4042.20140187.
- [173] L. M. Antonini, “Superfícies nanoestruturas de titânio e tratamento superficial com filmes Diamond Like Carbon (DLC)”, p. 125, 2012.
- [174] W. Zhang *et al.*, “Strengthened corrosion control of poly (lactic acid) (PLA) and poly (ϵ -caprolactone) (PCL) polymer-coated magnesium by imbedded hydrophobic stearic acid (SA) thin layer”, *Corros. Sci.*, vol. 112, p. 327–337, nov. 2016, doi: 10.1016/j.corsci.2016.07.027.

- [175] J. Long, M. N. Hyder, R. Y. M. Huang, e P. Chen, “Thermodynamic modeling of contact angles on rough, heterogeneous surfaces”, *Adv. Colloid Interface Sci.*, vol. 118, n° 1–3, p. 173–190, dez. 2005, doi: 10.1016/j.cis.2005.07.004.
- [176] A. Hennig *et al.*, “Contact Angle Hysteresis: Study by Dynamic Cycling Contact Angle Measurements and Variable Angle Spectroscopic Ellipsometry on Polyimide”, *Langmuir*, vol. 20, n° 16, p. 6685–6691, ago. 2004, doi: 10.1021/la036411l.
- [177] A. P. Luz, S. Ribeiro, e V. C. Pandolfelli, “Artigo revisão: Uso da molhabilidade na investigação do comportamento de corrosão de materiais refratários”, p. 10, 2008.
- [178] G. B. Leite, Y. R. Fonseca, A. V. Gomes, e C. N. Elias, “Relação entre os parâmetros de rugosidade 3D e a molhabilidade do titânio com grãos micrométricos e sub-micrométricos”, *Matér. Rio Jan.*, vol. 25, n° 2, p. e-12655, 2020, doi: 10.1590/s1517-707620200002.1055.
- [179] J. Kim, M. Teo, P. C. Wong, K. C. Wong, e K. A. R. Mitchell, “Pre-treatments applied to oxidized aluminum surfaces to modify the interfacial bonding with bis-1,2-(triethoxysilyl)ethane (BTSE)”, *Appl. Surf. Sci.*, vol. 252, n° 5, p. 1305–1312, dez. 2005, doi: 10.1016/j.apsusc.2005.02.129.
- [180] R. B. Casagrande, S. R. Kunst, L. V. R. Beltrami, C. Aguzzoli, R. N. Brandalise, e C. de Fraga Malfatti, “Pretreatment effect of the pure titanium surface on hybrid coating adhesion based on tetraethoxysilane and methyltriethoxysilane”, *J. Coat. Technol. Res.*, vol. 15, n° 5, p. 1089–1106, set. 2018, doi: 10.1007/s11998-017-0035-2.
- [181] N. Kumar, L. Wang, I. Siretanu, M. Duits, e F. Mugele, “Salt Dependent Stability of Stearic Acid Langmuir–Blodgett Films Exposed to Aqueous Electrolytes”, *Langmuir*, vol. 29, n° 17, p. 5150–5159, abr. 2013, doi: 10.1021/la400615j.