

---

Universidade Federal do Rio Grande do Sul

Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais – PPGE3M

Laboratório de Corrosão, Proteção e Reciclagem de Materiais – LACOR

Obtenção e caracterização de revestimento hidrofóbico utilizando  
viniltriétoxisilano (VTES) como precursor em solução sol-gel sobre aço  
inoxidável AISI 204 por dip-coating

Daiana Guerra Sacilotto

Orientadora: Prof.<sup>a</sup> Dra. Jane Zoppas Ferreira

Porto Alegre, Dezembro 2015.

Daiana Guerra Sacilotto

Obtenção e caracterização de revestimento hidrofóbico utilizando  
viniltriétoxisilano (VTES) como precursor em solução sol-gel sobre aço  
inoxidável AISI 204 por dip-coating

Dissertação para obtenção do título de  
Mestre em Engenharia na área de Ciência e  
Tecnologia dos Materiais do Programa de  
Pós-Graduação em Engenharia de Minas,  
Metalúrgica e de Materiais.

Orientadora: Prof.<sup>a</sup> Dra. Jane Zoppas Ferreira

Porto Alegre, Dezembro 2015.

Daiana Guerra Sacilotto

Obtenção e caracterização de revestimento hidrofóbico utilizando  
viniltriétoxisilano (VTES) como precursor em solução sol-gel sobre aço  
inoxidável AISI 204 por dip-coating

DISSERTAÇÃO PARA OBTENÇÃO DO GRAU DE MESTRE

Orientadora: Prof.<sup>a</sup> Dra. Jane Zoppas Ferreira

BANCA EXAMINADORA

Examinador: Prof.<sup>a</sup> Dra. Sandra Raquel Kunst

Examinador: Prof.<sup>o</sup> Dr. Antonio Shigueaki Takimi

Examinador: Prof.<sup>o</sup> Dr. Álvaro Meneguzzi

Porto Alegre, Dezembro 2015.

## AGRADECIMENTOS

Agradeço à minha orientadora, Professora Jane Zoppas Ferreira, pelo tempo dedicado às minhas dúvidas incontáveis, pela disponibilidade e apoio dado para execução deste trabalho.

Aos amigos e colegas do LACOR pelo apoio e ajuda prestada com os materiais e equipamentos e pelos diversos momentos de risos e descontrações;

Quero agradecer à Técnica Regina e à Ivone pelo auxílio na execução dos ensaios.

À minha família pelo apoio e suporte dado em todos os momentos, podendo assim dar continuidade aos meus sonhos. A vida não teria graça se ao nosso lado não tivéssemos pessoas para quem pudéssemos mostrar o quanto somos capazes de ir longe, de atingir o que planejamos, por isso eu dedico essa “vitória” a vocês, minha família, principalmente, aos meus pais. Vocês me deram a educação que eu precisava, vocês me deram o suporte e o incentivo, vocês me deram a liberdade e me mostraram o caminho. Não tenho palavras para agradecer tudo o que fizeram por mim, mas dedico e dedicarei cada vitória a vocês! Amo-os!!!

Aos demais amigos que sempre estiveram presentes de uma forma ou outra, muito obrigada por fazerem parte da minha vida.

“Lute com determinação, abrace a vida com paixão,  
perca com classe e vença com ousadia, porque o mundo  
pertence a quem se atreve e a vida é muito bela para ser insignificante.”

***Charles Chaplin***

## RESUMO

Filmes hidrofóbicos são caracterizados por repelir soluções aquosas quando em contato com superfícies revestidas ou com algum material que possua propriedades hidrofóbicas. Estes materiais têm despertado a atenção tecnológica devido às propriedades de: auto-limpeza, anti-gelo, anti-aderente e anti-corrosão. Este trabalho teve como objetivo a obtenção do filme hidrofóbico, em temperatura ambiente, utilizando o silano viniltriétoxissilano (VTES) sobre chapas de aço inoxidável AISI 204 em solução sol-gel pelo processo de dip-coating, tendo como finalidade o aumento da resistência à corrosão do substrato metálico. Para a reação de hidrólise foi preparada uma solução com relação percentual de silano/etanol/água de 4/48/48% em volume. Alguns parâmetros da solução e da superfície do substrato foram variados, tais como o tempo de hidrólise do silano na solução sol, em 2 e 24 horas, e a rugosidade do substrato pelo processo de jateamento com micropartículas de óxido de alumina comparando-o com o substrato liso (sem modificações). O filme foi caracterizado por microscopia eletrônica de varredura (MEV), ângulo de contato (CA), espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier (FTIR), espectroscopia de impedância eletroquímica (EIE), polarização potenciodinâmica, espectroscopia de energia dispersiva de raios-x (EDS), névoa salina e câmara úmida. Através destas técnicas de caracterização, pode-se avaliar a resistência à corrosão, a homogeneidade e a hidrofobicidade do filme obtido. Os resultados da influência do tempo de hidrólise demonstram que a solução de 24 horas proporciona um aumento na hidrofobicidade do filme de 12° em relação à solução de 2 horas de hidrólise. Enquanto que, a modificação da superfície com o jateamento favorece um aumento de 36° no ângulo de contato em relação à superfície lisa. Os ensaios eletroquímicos mostram que o substrato que possui maior ângulo de contato, 130°, apresenta maior resistência a corrosão comparando-o com as outras amostras, as quais apresentam ângulos de contato menores. Porém, os resultados de névoa salina comprovam que as amostras com a superfície lisa, ângulo de contato de 90°, possuem maior durabilidade do que as amostras jateadas quando expostas a ambientes salinos. Conclui-se que a metodologia utilizada é eficaz para a obtenção de revestimentos hidrofóbicos e para a proteção do metal base contra à corrosão.

## ABSTRACT

Hydrophobic films are characterized to repel water or aqueous solutions when in interaction with coated surfaces or any materials with hydrophobic properties. These materials have attracted attention due the technological properties, like: self-cleaning, anti-icing, anti-adherent and anti-corrosion. This study aimed to obtain the hydrophobic film at room temperature using the vinyltriethoxysilane (VTES) on stainless steel AISI 204 in sol-gel solution by dip-coating process, with the purpose to increase the corrosion resistance of metal substrate. The hydrolysis reaction was prepared a solution with a percentage ratio of silane/ethanol/water 4/48/48% in volume. Some parameters of the solution and the substrate surface were varied, such as silane hydrolysis time in the sol solution at 2 and 24 hours, and the roughness of the substrate by blasting process with microparticles of aluminum oxide and it was compared with the smooth substrate (unchanged). The film was characterized by scanning electron microscopy (SEM), contact angle (CA), infrared spectroscopy by Fourier Transform (FTIR), electrochemical impedance spectroscopy (EIS), potentiodynamic polarization, energy dispersive spectroscopy (EDS), salt spray and humid room tests. Through these characterization was possible to evaluate the corrosion resistance, uniformity and hydrophobicity of the film developed. The influence of hydrolysis time showed an increase in contact angle of  $12^\circ$  when used the 24 hours of hydrolysis solution in relation to 2 hours of hydrolysis. While the surface modification using the blasting technique favors an increase of  $36^\circ$  in contact angle in comparison to the smooth surface. Between the samples evaluated by electrochemical spectroscopy, proves the higher contact angle,  $130^\circ$ , has best performance in corrosion resistance compared with another samples studied which have lower contact angles. However, the smooth substrate, contact angle  $90^\circ$ , showed the best performance in salt spray test compared to rough surfaces samples. The methodology developed was effective to obtain hydrophobic coatings and protection the metal substrate against the corrosion.

## Sumário

<b>1</b>	<b>INTRODUÇÃO</b>	<b>17</b>
<b>2</b>	<b>OBJETIVOS</b>	<b>19</b>
<b>3</b>	<b>REVISÃO BIBLIOGRÁFICA</b>	<b>20</b>
3.1	Revestimentos hidrofóbicos e superhidrofóbicos	20
3.2	Silanos	30
3.2.1	Classificação e estruturas básicas	31
3.2.2	Tratamento superficial em metais	32
3.2.3	Processo de hidrólise e formação do filme	33
3.2.4	Influência da concentração de silano e pH da solução	36
3.2.5	Influência do tempo e temperatura de cura	38
3.2.6	Processo sol-gel	39
3.2.7	Técnica de dip-coating	40
3.2.8	Mecanismo de proteção	41
3.3	Ângulo de contato e molhabilidade das superfícies	42
3.4	Influência da rugosidade no ângulo de contato	44
3.4.1	Modelo de Wenzel	44
3.4.2	Modelo Cassie-Baxter	45
<b>4</b>	<b>MATERIAIS E MÉTODOS</b>	<b>47</b>
4.1	Materiais	47
4.2	Metodologia de preparação das Amostras	47

4.2.1	Preparação da superfície .....	47
4.2.2	Preparação da solução de silano .....	48
4.2.3	Identificação das amostras utilizadas .....	48
4.2.4	Aplicação e cura dos filmes .....	49
<b>4.3</b>	<b>Caracterizações do filme .....</b>	<b>49</b>
4.3.1	Microscopia Eletrônica de Varredura / Espectroscopia de Energia Dispersiva .....	49
4.3.2	Ângulo de contato .....	50
4.3.3	Espectroscopia no Infravermelho por Transformada de Fourier .....	50
<b>4.4</b>	<b>Ensaio de Resistência à Corrosão .....</b>	<b>51</b>
4.4.1	Ensaio eletroquímico .....	51
4.4.2	Ensaio de corrosão acelerada – Câmara úmida e névoa salina .....	52
<b>5</b>	<b>RESULTADOS E DISCUSSÕES .....</b>	<b>53</b>
<b>5.1</b>	<b>Caracterizações do filme .....</b>	<b>53</b>
5.1.1	Microscopia eletrônica de Varredura / Espectroscopia de Energia Dispersiva .....	53
5.1.2	Ângulo de contato .....	57
5.1.3	Espectroscopia no Infravermelho por Transformada de Fourier .....	59
5.1.4	Conclusões Parciais.....	61
<b>5.2</b>	<b>Ensaio de resistência à corrosão .....</b>	<b>62</b>
5.2.1	Espectroscopia de impedância eletroquímica .....	62
5.2.2	Curvas Polarização.....	92
5.2.3	Ensaio acelerado de corrosão – Câmara Úmida .....	99

5.2.4	Ensaio acelerado de corrosão – Névoa Salina .....	100
5.2.5	Conclusões Parciais.....	102
<b>6</b>	<b>CONCLUSÕES GERAIS.....</b>	<b>104</b>
<b>7</b>	<b>SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS .....</b>	<b>105</b>
<b>8</b>	<b>REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....</b>	<b>106</b>

## Lista de Figuras

---

- Figura 1 - Ilustração do ângulo de contato formado em uma superfície hidrofóbica e superhidrofóbica, apresentando ângulos maiores do que 90° e 150°, respectivamente [1]. .20
- Figura 2 - Representação da formação de (a) partículas de sílica proveniente da hidrólise do TEOS e recobrimento destas com (b) nanopartículas de vinilsiloxano [16].....21
- Figura 3 - Influência no ângulo de contato com água destilada conforme variação do percentual de micropartículas de zeolita no revestimento [17].....22
- Figura 4 - Esquema do pré-tratamento realizado no substrato de alumínio antes do processo de revestimento. ....22
- Figura 5 - Micrografias obtidas pelo MEV do (a) substrato de alumínio sem revestimento, (b) alumínio pré-tratado e anodizado e (c) alumínio com pré-tratamento, anodizado, selado e modificado quimicamente com silano [18].....23
- Figura 6 - Curvas de polarização potenciodinâmica comparando a amostra em branco (S1) e a amostra revestida (S3) em solução de NaCl 3,5% em peso [18].....24
- Figura 7 - Esquema representativo das etapas para a obtenção do revestimento compósito hidrofóbico sobre o substrato de cobre.....25
- Figura 8 - Comportamento das gotas de água 8-10µL em superfícies revestidas com o compósito Ag-Cu<sub>2</sub>O/SA após 72 horas de imersão em (a) solução de cloreto de sódio, (b) solução ácida com pH 4 e (c) solução básica com pH 12 [19].....26
- Figura 9 - Verificação do ângulo de contato do revestimento compósito Ag-Cu<sub>2</sub>O/SA após imersão do substrato revestido em soluções ácidas e básicas [19].....27
- Figura 10 - Estudo da influência do número de imersões e da concentração de silano na variação do ângulo de contato formado com a água utilizando substrato de alumínio anodizado [21].....29
- Figura 11 - Estrutura química: (a) mono-silano e (b) bis-silano [27].....31

Figura 12 - Representação da deposição do filme de silano em substrato metálico [39].	34
Figura 13 - Esquema da formação dos filmes (a) para bis-silanos e (b) monossilanos [44].	35
Figura 14 - Variação da espessura do filme obtido em função da concentração do silano de BTSE na solução [45].	36
Figura 15 - Variação da espessura do filme de BTSE com diferentes concentrações de solução para filmes com cura e sem cura [47].	37
Figura 16 - Taxas de hidrólise e condensação das moléculas de silano em função do pH [49].	38
Figura 17 - Espessura do filme de BTSE 5% depositado em alumínio em função da temperatura de cura [51].	39
Figura 18 - Esquema ilustrativo da deposição dos filmes utilizando a técnica de dip-coating [54, 55].	41
Figura 19 - Ângulo de contato entre uma superfície sólida e um líquido [58].	43
Figura 20 - Classificação das superfícies conforme a molhabilidade [61].	44
Figura 21 - Molhamento da gota sobre a superfície rugosa segundo os modelos de (a) <i>Wenzel</i> e (b) <i>Cassie-Baxter</i> [67].	45
Figura 22 - Nomenclatura das amostras estudadas neste trabalho.	48
Figura 23 - Processo de imersão por dip-coating na solução sol-gel.	49
Figura 24 - Equipamento Drop Shape utilizado para o ângulo de contato.	50
Figura 25 - Filme para análise de FTIR do silano VTES com 24 horas de hidrólise.	51
Figura 26 - Micrografias obtidas por MEV das amostras sem revestimentos com superfície lisa (a) e com jateamento (b); nas amostras (c) e (d) observa-se as amostras com deposição	

do filme de 2 horas de hidrólise e nas imagens (e) e (f) as superfícies lisa e jateada, respectivamente, ambas com o filme de 24 horas de hidrólise do silano.....	54
Figura 27 - Espectroscopia de Energia Dispersiva das amostras brancas com superfície lisa (BL) e jateada (BJ). .....	55
Figura 28 – Espectroscopia de Energia Dispersiva das amostras revestidas com a solução de 2 horas de hidrólise com superfície jateada (2HJ) e lisa (2HL).....	56
Figura 29 – Espectroscopia de Energia Dispersiva das amostras revestidas com a solução de 24 horas de hidrólise com superfície jateada (24HJ) e lisa (24HL).....	57
Figura 30 - Ângulo de contato das amostras sem revestimento (BL e BJ) e as amostras revestidas com o filme de duas horas de hidrólise (2HL e 2HJ) e com 24 horas de hidrólise (24HL e 24HJ).....	59
Figura 31 - Espectro no infravermelho, no comprimento de onda de 4000 até 400 $\text{cm}^{-1}$ , para as soluções de silano VTES com 2 horas e 24 horas de hidrólise curados a 150°C durante 60 min.....	61
Figura 32 - Curvas de potencial de circuito aberto para as amostras sem revestimento com superfície lisa (BL) e jateada (BJ). .....	62
Figura 33 - Gráficos de Nyquist e Bode em 0h de imersão (após OCP) das amostras sem revestimento com superfície lisa e jateada.....	64
Figura 34 - Gráficos de Nyquist e Bode em 96h de imersão das amostras sem revestimento com superfície lisa e jateada. ....	65
Figura 35 - Curvas de potencial de circuito aberto para os sistemas estudados em solução de NaCl 0,1M. ....	66
Figura 36 - Gráficos de Nyquist e Bode em 0h de imersão das amostras em NaCl 0,1M (a) das amostras revestidas com silano em diferentes tempos de hidrólise e substratos, (b) amplificação da escala da imagem (a), (c) e (d) os gráficos de Bode.....	68

Figura 37 - Gráficos de Nyquist e Bode em 24h de imersão das amostras em NaCl 0,1M (a) revestidas com silano em diferentes tempos de hidrólise e substratos, (b) amplificação da escala da imagem (a), (c) e (d) os gráficos de Bode. ....	70
Figura 38 - Gráficos de Nyquist em 48, 72 e 96h de imersão, respectivamente, das amostras em NaCl 0,1M (a) das amostras revestidas com silano em diferentes tempos de hidrólise e substratos e (b) amplificação da escala da imagem (a). ....	71
Figura 39 - Gráfico representativo da variação da resistência real na frequência de 0,01 Hz referentes a Figura 38 em 48, 72 e 96 horas em NaCl 0,1M.....	72
Figura 40 - Bode e Nyquist das triplicatas da amostra 24HJ em 0h de imersão em solução de NaCl 0,1M, com amplificação da escala no segundo gráfico. ....	74
Figura 41 - Bode e Nyquist da triplicata da amostra 2HJ em 0h de imersão em solução de NaCl 0,1M, com amplificação da escala no segundo gráfico. ....	75
Figura 42 - Bode e Nyquist da triplicata da amostra 24HL em 0h de imersão em solução de NaCl 0,1M. ....	76
Figura 43 - Bode e Nyquist da triplicata da amostra 2HL em 0h de imersão em solução de NaCl 0,1M. ....	77
Figura 44 - Foto do CP 24HJ mostrando a irregularidade superficial quanto ao ângulo de contato dependentemente do local de análise. ....	78
Figura 45 - Bode e Nyquist da triplicata da amostra 2HL em 0h de imersão em solução de NaCl 0,1M controlando a ordem de imersão das amostras.....	80
Figura 46 - Bode e Nyquist da triplicata da amostra 2HL em 24h de imersão em solução de NaCl 0,1M controlando a ordem de imersão das amostras.....	82
Figura 47 - Bode e Nyquist da triplicata da amostra 2HL em 48h de imersão em solução de NaCl 0,1M controlando a ordem de imersão das amostras.....	83

Figura 48 - Bode e Nyquist da triplicata da amostra 2HJ em 0h de imersão em solução de NaCl 0,1M controlando a ordem de imersão das amostras.....	85
Figura 49 - Foto da imersão tripla dos substratos com superfície lisa em solução sol-gel com duas horas de hidrólise do silano VTES. ....	86
Figura 50 - Bode e Nyquist da triplicata da amostra 2HL em 0h de imersão em solução de NaCl 0,1M. ....	87
Figura 51 - Bode e Nyquist da triplicata da amostra 2HL em 0h de imersão em solução de NaCl 0,1M. ....	88
Figura 52 - Bode e Nyquist da triplicata da amostra 2HJ em 0h de imersão em solução de NaCl 0,1M. ....	89
Figura 53 - Bode e Nyquist da triplicata da amostra 2HJ em 24h de imersão em solução de NaCl 0,1M. ....	90
Figura 54 - Diferença visual de duas amostras jateadas 2HJ – IMT quanto a deposição do filme hidrofóbico. ....	92
Figura 55 - Curvas de polarização potenciodinâmica para as amostras sem revestimento com a superfície lisa e jateada. ....	93
Figura 56 - Curvas de polarização potenciodinâmica das amostras revestidas com a solução precursora de 24 horas de hidrólise, 2 horas de hidrólise e a amostra branca com a superfície lisa.....	94
Figura 57 - Curvas de polarização potenciodinâmica das triplicatas da amostra 24HJ. ....	95
Figura 58 - Curvas de polarização potenciodinâmica das triplicatas da amostra 24HL. ....	96
Figura 59 - Curvas de polarização potenciodinâmica das triplicatas da amostra 2HJ. ....	97
Figura 60 - Curvas de polarização potenciodinâmica das triplicatas da amostra 2HL.....	98

Figura 61 - Foto ilustrativa dos graus de corrosão V0, V1 e V4 verificados nos substratos jateados do aço inoxidável após ensaio de névoa salina. ....100

## Lista de Tabelas

Tabela 1 - Exemplos de mono-silanos e bis-silanos utilizados para a obtenção dos revestimentos.....	32
Tabela 2 - Composição química do aço inoxidável AISI 204.....	55
Tabela 3 - Identificação das deformações das ligações químicas pela análise do FTIR. ....	60
Tabela 4 - Ensaio de Câmara úmida, após 3096h, das amostras com e sem a superfície modificada. ....	99
Tabela 5 - Ensaio de Névoa Salina, após 3048h, das amostras com e sem a superfície modificada. ....	100

## 1 INTRODUÇÃO

Os aços inoxidáveis são amplamente utilizados em diversos setores industriais devido à sua alta resistência à corrosão e mecânica. Trata-se de um material versátil e com forte apelo estético, apresentando na superfície uma camada passiva com baixa porosidade que dificulta o acúmulo de sujeiras nas rugosidades. Por apresentar uma elevada resistência, combinada às características de um material inerte e de beleza natural, o aço inoxidável é muito requisitado em indústrias de alimentos, na área automotiva, em tubulações e em projetos arquitetônicos.

Entretanto, a aplicação desses materiais pode ser limitada em determinadas situações que requerem características e propriedades específicas, por exemplo: i) hidrofobicidade, para evitar o acúmulo de água na superfície do material, impedindo assim a interação do aço com soluções eletrolíticas que podem atacar o substrato propiciando o processo de corrosão; ii) anti-aderência, para evitar a adesão de microorganismos em tubulações, embalagens, etc. Uma maneira de contornar essas limitações é a utilização de revestimentos que alteram as propriedades superficiais dos aços inoxidáveis e ainda, preservam suas propriedades volumétricas devido a pequena espessura que estes filmes apresentam.

Revestimentos hidrofóbicos tem despertado a atenção de muitas pesquisas acadêmicas e também tecnológicas por apresentarem características capazes de alterar as propriedades superficiais do material, além de serem aplicáveis em diversos tipos de substratos. Para a obtenção deste revestimento, muitos produtos estão sendo utilizados, destacando-se os silanos devido à facilidade de preparo das soluções e as técnicas empregadas para realizar o processo de aplicação do filme, além de proporcionar características altamente hidrofóbicas ao revestimento. A técnica de revestimento do agente silano na superfície do metal, também conhecida como silanização, necessita que a superfície esteja extremamente limpa e que apresente hidroxilas (grupos OH) reativas, possibilitando assim uma boa interação/adesão superficial do silano com o substrato. O viniltrióxido-silano têm sido empregado na obtenção de revestimentos hidrofóbicos devido ao custo / benefício que este proporciona em relação aos demais silanos disponíveis no mercado.

Para este pré-tratamento superficial estudos reportam a utilização de técnicas como raios ultravioletas, plasma, ozônio ou ataque por via úmida (ácidos e bases). Geralmente, para obtenção da superfície hidrofóbica, técnicas de deposição química a vapor (CVD) e

física (PVD) são utilizadas por proporcionarem um maior controle dos parâmetros que são importantes para o desenvolvimento de superfícies hidrofóbicas, tal como a homogeneidade da rugosidade. Porém a aplicação desta técnica torna-se limitada em aplicações de larga escala pelo custo, tempo e dificuldade de revestir peças com formato complexo. Outro problema encontrado nos trabalhos desenvolvidos atualmente é a grande quantidade e o número de reagentes utilizados para a obtenção do revestimento. Visando a otimização de custo e a possibilidade de produção industrial, o processo de jateamento foi utilizado para a obtenção da rugosidade e a técnica de dip-coating foi utilizada para a deposição do revestimento, realizando uma única imersão da peça na solução sol-gel contendo o silano.

Nesta dissertação, o silano viniltriétoxissilano (VTES) foi utilizado como precursor em uma solução contendo etanol, água e silano nos percentuais de 48/48/4% em volume. Os tempos de 2 e 24 horas foram analisados para verificar a influência na hidrofobicidade atingida conforme o tempo de hidrólise do silano. A deposição do filme foi realizada sobre o substrato de aço inoxidável AISI 204 o qual foi modificado, através do processo de jateamento, para a obtenção da rugosidade superficial comparando-o com o substrato liso. As técnicas de caracterização de ângulo de contato (CA), microscopia eletrônica de varredura (MEV), espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier (FTIR), Espectroscopia de Impedância Eletroquímica (EIE), Polarização Potenciostática, espectroscopia de energia dispersiva de raios-x (EDS), névoa salina e câmara úmida foram empregados para avaliar a resistência à corrosão e caracterização do filme hidrofóbico.

## **2 OBJETIVOS**

Objetivos gerais:

- Obtenção de revestimento hidrofóbico a base de silano sobre o aço inoxidável AISI 204 pelo processo de dip-coating;
- Proteção contra corrosão;

Objetivos específicos:

- Influência do tempo de hidrólise do silano em relação ao ângulo de contato;
- Influência da rugosidade superficial no ângulo de contato quando comparado com a superfície lisa;

### 3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

#### 3.1 Revestimentos hidrofóbicos e superhidrofóbicos

A palavra hidrofobicidade é proveniente do grego, *hydrophobos*, onde (hydro = água e phobos = medo), ou seja, um revestimento hidrofóbico é caracterizado por repelir a água quando em interação com algum material ou revestimento superficial que apresente esta propriedade. Para um material ser considerado hidrofóbico é necessário que o ângulo de contato formado entre a superfície revestida e uma gota de água seja maior ou igual a  $90^\circ$ , enquanto que uma superfície superhidrofóbica apresenta um ângulo de contato maior ou igual a  $150^\circ$ , como pode ser observado na Figura 1 (1).

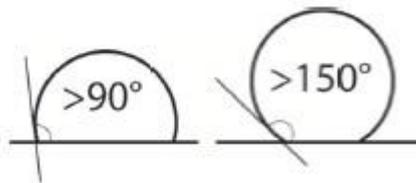


Figura 1 - Ilustração do ângulo de contato formado em uma superfície hidrofóbica e superhidrofóbica, apresentando ângulos maiores do que  $90^\circ$  e  $150^\circ$ , respectivamente [1].

Superfícies hidrofóbicas têm despertado a atenção de muitas pesquisas acadêmicas e também tecnológicas devido a algumas propriedades que estas apresentam, se destacando: a auto-limpeza, anti-gelo (*do inglês "anti-icing"*), anti-aderente e anti-corrosivo (2; 3; 4; 5; 6). Suas principais aplicabilidades dão-se em superfícies inorgânicas, tais como metais, vidros e cerâmicas. Entre as aplicações em materiais cerâmicos e vidros destacam-se: revestimento para janelas automotivas, superfícies de construção e de banheiros (7). Em metais, os substratos mais empregados, são: alumínio e ligas de alumínio (8; 9), ligas de ferro (10; 11), cobre (12), ligas de magnésio (13) e zinco (14; 15).

Muitos estudos estão sendo realizados para a obtenção de filmes hidrofóbicos sobre peças metálicas utilizando uma ampla variedade de produtos e técnicas para a deposição do revestimento. Liang e Hu (16) desenvolveram uma superfície superhidrofóbica utilizando um substrato de alumínio e como precursores os silanos viniltrióxido (VTES) e tetraetilortossilicato (TEOS) à temperatura ambiente. A metodologia utilizada foi desenvolvida em duas etapas, primeiramente, foi realizado a automontagem, do inglês "self-assembled", de partículas de sílica sobre o substrato através da hidrólise do TEOS. Em

seguida, as partículas foram modificadas por reações de hidrólise e condensação do VTES, obtendo-se nanopartículas de VTES sobre as partículas de TEOS, como pode ser observado na Figura 2.

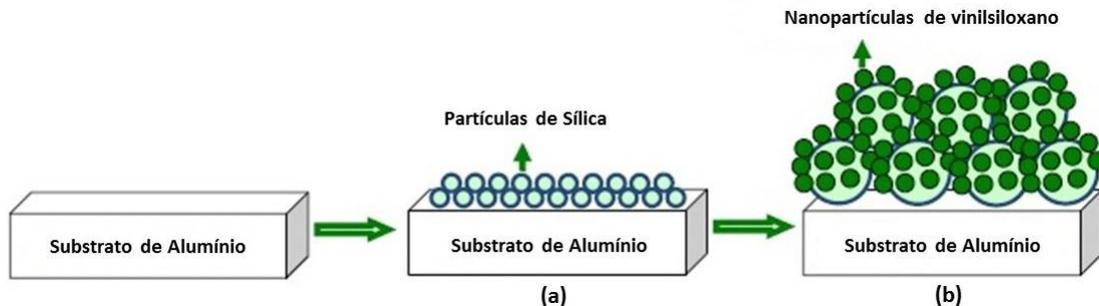


Figura 2 - Representação da formação de (a) partículas de sílica proveniente da hidrólise do TEOS e recobrimento destas com (b) nanopartículas de vinilsiloxano [16].

Para a hidrólise dos silanos foram utilizadas soluções contendo água, etanol, hidróxido de amônio e o respectivo silano. A técnica de imersão foi utilizada para a deposição do filme, onde o substrato permaneceu um tempo total de 7 horas. A hidrofobicidade da superfície obtida, após cura do revestimento, foi testada com uma gota de 5 $\mu$ L de água, a qual apresentou um ângulo de contato (CA), superhidrofóbico, de 154,9°.

Calabrese e colaboradores (17) desenvolveram um revestimento compósito hidrofóbico sobre o substrato de alumínio utilizando o N-propil-trimetóxi-silano e micropartículas de zeolita. O método utilizado para deposição do revestimento foi por dip-coating em solução sol-gel. Neste trabalho foi realizado, além da obtenção do revestimento, um estudo sobre a adesão do revestimento ao substrato conforme o aumento de partículas de zeolita na solução, onde esta foi variada em proporções de 60-90% em massa. No procedimento de preparação da solução, foi realizada a hidrólise do silano contendo 95/5/5% em volume de etanol, água e silano, respectivamente. Cristais de zeolita foram adicionados na solução com o silano com posterior agitação em banho de ultrassom. Neste estudo, assim como o trabalho mencionado anteriormente (16), nota-se a realização de duas imersões para a obtenção dos revestimentos o que torna-os mais inacessíveis a aplicação industrial.

Ainda no estudo de Calabrese (17), na primeira imersão foi utilizada somente a solução contendo o silano com posterior cura do revestimento a 80°C durante 30 minutos; na

segunda etapa, a peça foi imersa novamente na solução de silano contendo a zeólita com posterior cura durante 2 horas a 80°C. Na Figura 3 pode-se observar a influência do percentual de zeólita no ângulo de contato.

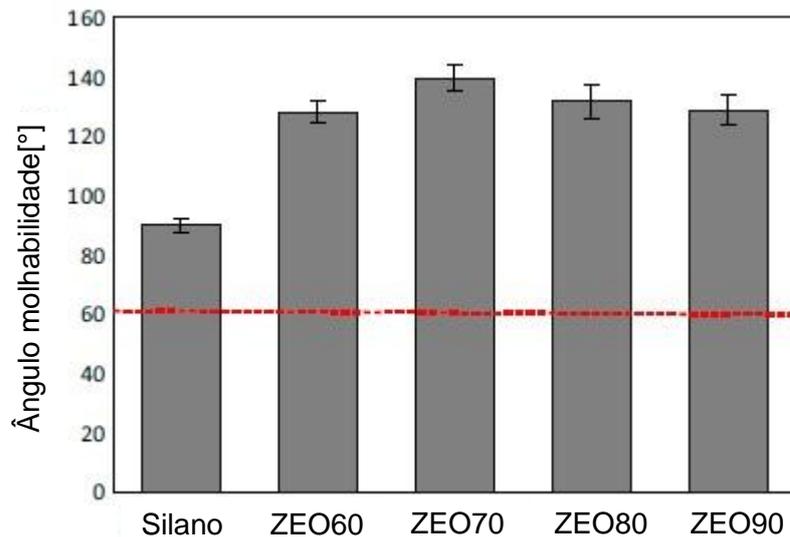


Figura 3 - Influência no ângulo de contato com água destilada conforme variação do percentual de micropartículas de zeólita no revestimento [17].

Conclui-se que a amostra ZEO70, a qual possui 70% de zeólita, apresenta uma maior hidrofobicidade em relação às demais amostras. Esta diferença, segundo autores, é devido a homogeneidade da rugosidade superficial, ou seja, as partículas de zeólita da amostra com 70% estão mais uniformemente dispersas sobre o substrato.

Superfícies superhidrofóbicas também são preparadas através da modificação química e estrutural da superfície (18). Yin e pesquisadores (18) realizaram um pré-tratamento da superfície do alumínio, antes da etapa de anodização, seguindo as etapas demonstradas na Figura 4.

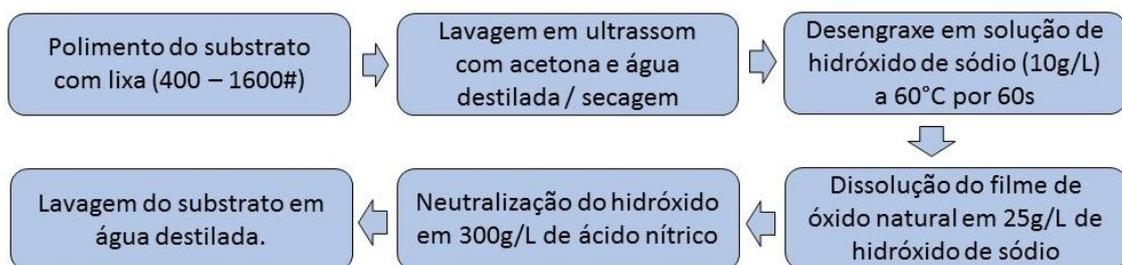


Figura 4 - Esquema do pré-tratamento realizado no substrato de alumínio antes do processo de revestimento.

Para a anodização foi utilizado um banho contendo uma solução de ácido sulfúrico, ácido cítrico e 10g/L de  $Al^{3+}$  aplicando uma intensidade de corrente constante a temperatura ambiente e sob vigorosa agitação. Além disso, um processo de selagem foi realizado em uma solução contendo trióxido de cromo a 80°C para posterior modificação química. Esta modificação ocorreu em uma solução contendo etanol e 2% de trietoxioctilsilano durante 30 min e curada por 1 hora a 150°C.

Na Figura 5 é possível visualizar a interação do ângulo de contato nas diferentes etapas do tratamento do substrato até a obtenção do revestimento superhidrofóbico.

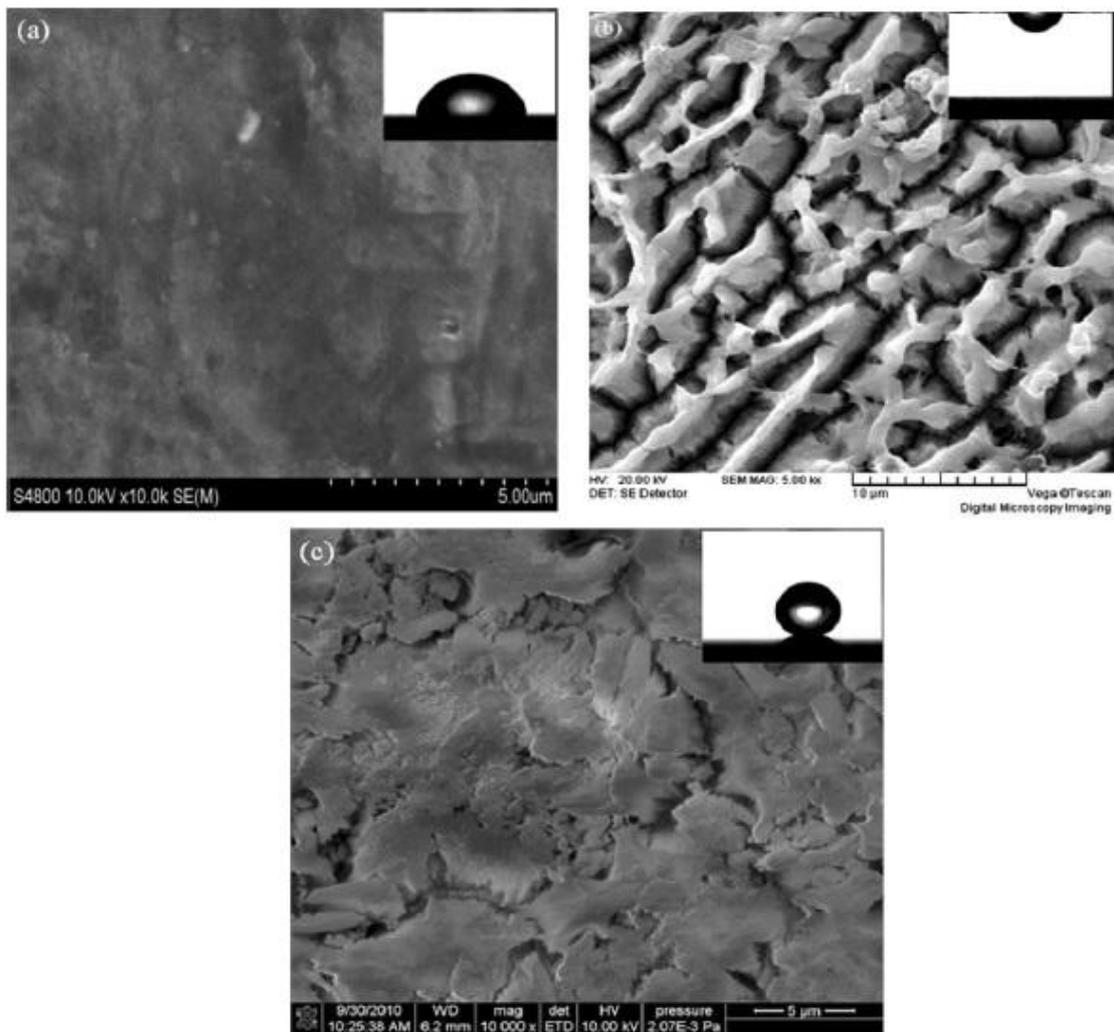


Figura 5 - Micrografias obtidas pelo MEV do (a) substrato de alumínio sem revestimento, (b) alumínio pré-tratado e anodizado e (c) alumínio com pré-tratamento, anodizado, selado e modificado quimicamente com silano [18].

O resultado do ângulo de contato obtido na superfície (c), após todos os tratamentos, foi de  $167,7^\circ$ . Os autores compararam o desempenho da amostra de alumínio com e sem revestimento superhidrofóbico obtido através do ensaio de polarização potenciodinâmica (Figura 6).

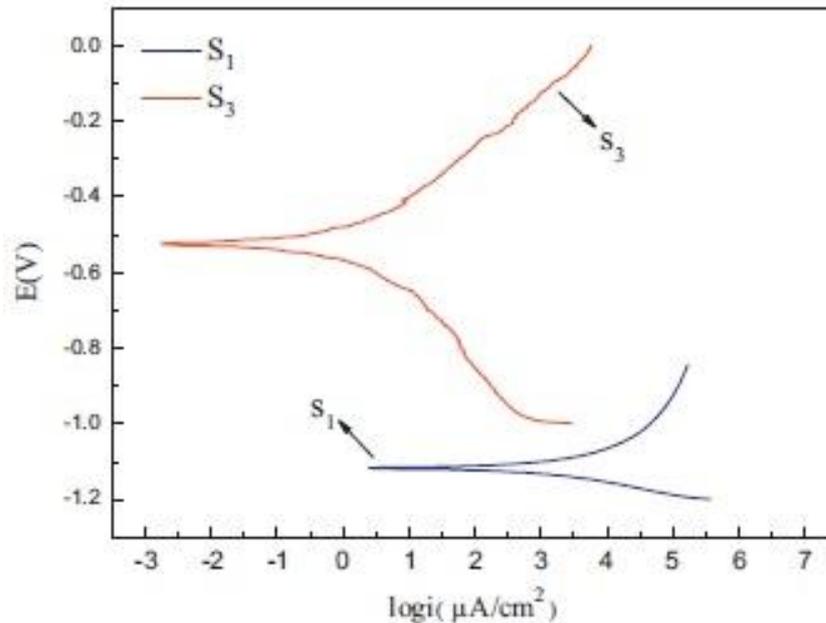


Figura 6 - Curvas de polarização potenciodinâmica comparando a amostra em branco (S1) e a amostra revestida (S3) em solução de NaCl 3,5% em peso [18].

Através das curvas de polarização nota-se uma redução significativa na corrente de corrosão e no potencial de corrosão de aproximadamente 0,600 (V) entre a amostra branca (S1) e a amostra com revestimento hidrofóbico (S3). Através deste ensaio comprova-se que revestimentos hidrofóbicos são ótimos protetores anti-corrosivos para superfícies metálicas, porém, ainda é perceptível o emprego de muitos reagentes e etapas até a obtenção do produto final.

Outro procedimento eficaz na obtenção de revestimentos hidrofóbicos é mencionado por Li e Chen (19) utilizando o substrato de cobre para a deposição do revestimento, tendo como precursores o nitrato de prata ( $\text{AgNO}_3$ ), hidróxido de sódio ( $\text{NaOH}$ ), ácido esteárico (SA) e ácido nítrico ( $\text{HNO}_3$ ). O procedimento realizado após o substrato ser lixado e desengraxado em banho de ultrassom contendo água, acetona e etanol, está representado na Figura 7.

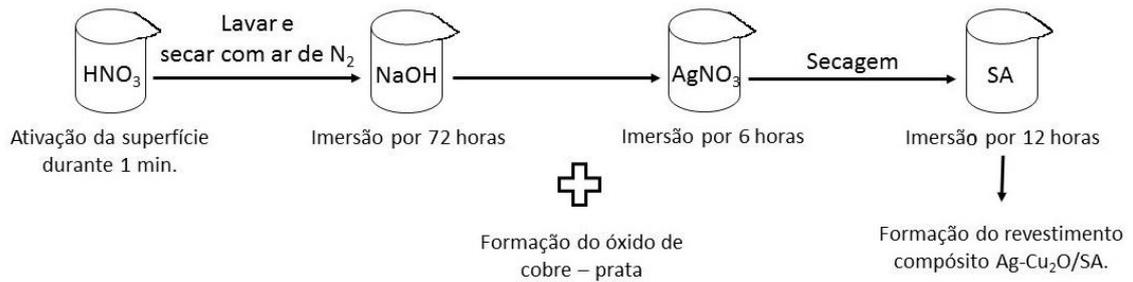


Figura 7 - Esquema representativo das etapas para a obtenção do revestimento compósito hidrofóbico sobre o substrato de cobre.

Para o desenvolvimento deste revestimento é requerido um tempo mínimo, de pelo menos 90 horas. Não apenas este fator, mas também os elevados custos dos reagentes empregados são de extrema importância em uma aplicação industrial, o que impossibilitaria a utilização deste procedimento como transferência tecnológica.

Ainda no estudo de Li e colaboradores, um teste de resistência do revestimento foi realizado imergindo os substratos revestidos durante três dias em soluções salinas, ácidas e alcalinas. A Figura 8 mostra as imagens obtidas através do microscópio ótico da gota de água sob o substrato após imersão em (a) cloreto de sódio, (b) solução ácida com pH 4 e (c) solução básica com pH 12.

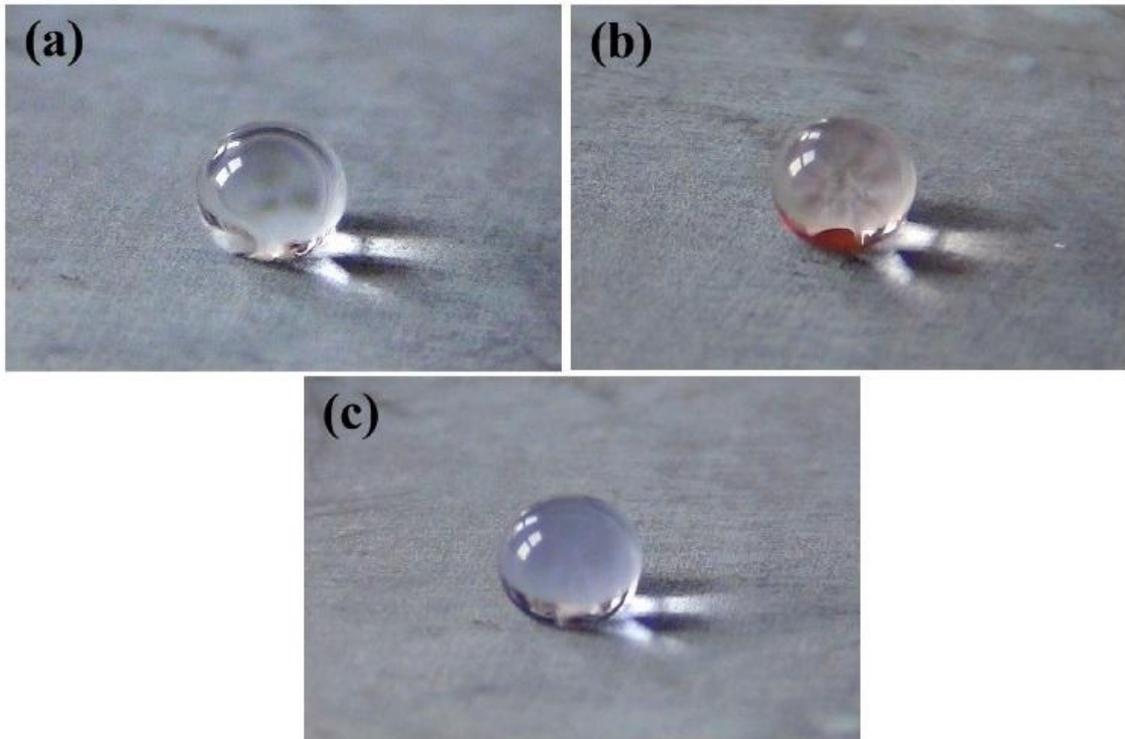


Figura 8 - Comportamento das gotas de água 8-10 $\mu$ L em superfícies revestidas com o compósito Ag-Cu<sub>2</sub>O/SA após 72 horas de imersão em (a) solução de cloreto de sódio, (b) solução ácida com pH 4 e (c) solução básica com pH 12 [19].

O comportamento do ângulo de contato, após imersão de 72 horas do substrato nas diferentes soluções acima citadas, da Figura 8, pode ser observado mais detalhadamente na Figura 9, a qual representa graficamente o ângulo de contato em todos os pH estudados.

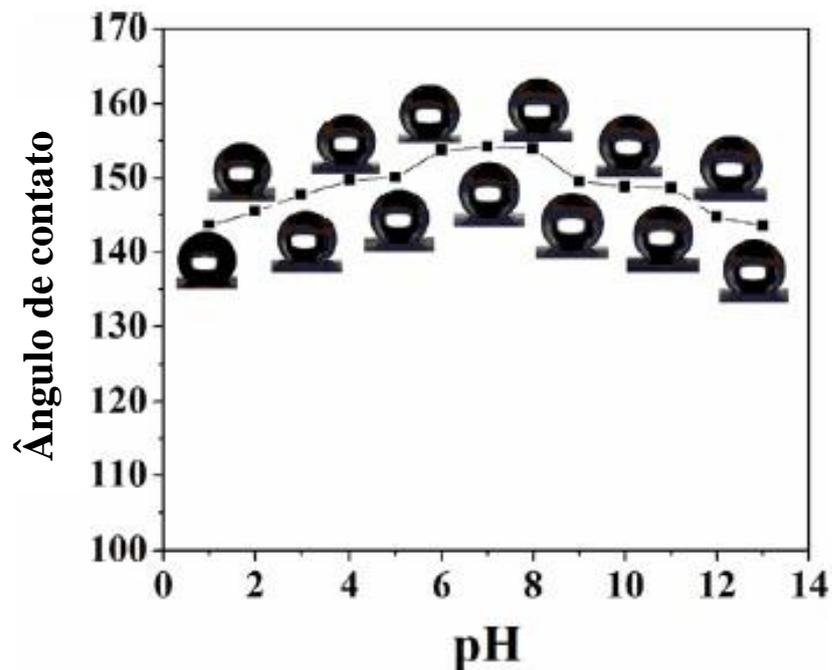


Figura 9 - Verificação do ângulo de contato do revestimento composto Ag-Cu<sub>2</sub>O/SA após imersão do substrato revestido em soluções ácidas e básicas [19].

Através da Figura 8 e da análise dos ângulos de contato representados na Figura 9 é possível concluir que todos os valores permanecem acima de 140°. Mas a condição ideal para uma maior durabilidade das propriedades do revestimento é notada quando a variação do pH ocorre entre 6 à 8, ou seja, o revestimento hidrofóbico apresentará uma maior molhabilidade de líquidos quando em contato com soluções muito ácidas ou básicas, assim perdendo suas propriedades anti-corrivas mais rapidamente.

Cui e colaboradores (20) realizaram a aplicação de um micro arco (MA) para a oxidação da liga de magnésio AZ31, com o propósito de aumentar a rugosidade superficial e com posterior tratamento em ácido esteárico. Nesta pesquisa diferentes tempos de imersão do substrato na solução de ácido esteárico foram avaliados (0h, 1h, 3h, 5h e 10h). Foi comprovado através dos ensaios de impedância eletroquímica e curvas de polarização que, conforme o aumento do tempo de tratamento no ácido esteárico, há uma redução notável na corrosão da liga de magnésio.

Vanithakumari, George e Mudali (21) estudaram a obtenção de filme hidrofóbico sobre titânio. Neste trabalho foi realizado a anodização do substrato seguido pela imersão do

substrato numa solução de 1H, 1H, 2H, 2H-Perfluorooctiltrietóxisilano (PFOTES), metanol e água deionizada. Neste estudo, três parâmetros foram avaliados:

- A concentração de silano na solução em 0,5; 1,0; 1,5 e 2,0% em peso, mantendo-se fixos os percentuais de metanol (88%) e água (10%).
- O número de imersões do substrato na solução de silano para a deposição do filme - 1 a 7 vezes.
- Cura do filme: à temperatura ambiente durante 24 horas e sob temperatura de 110°C por 30 minutos.

Foi verificado, através dos resultados, que o número de imersões influencia fortemente nas propriedades finais do revestimento. O depósito de uma única camada apresenta um ângulo de contato de 150° e após a sétima imersão foi constatado que há uma diminuição para 128° no CA, conforme a representação gráfica na Figura 10. Outro parâmetro importante, também representada na Figura 10, é a concentração de silano, concluindo-se que uma concentração maior proporciona um aumento no ângulo de contato devido à maior quantidade de grupos hidrofóbicos (grupos funcionais) proporcionados na solução do revestimento. Entretanto, a cura em temperatura ambiente ou em estufa não apresentou uma diferença significativa, tendo um acréscimo de apenas de 2° no CA quando realizada à temperatura de 110°C.

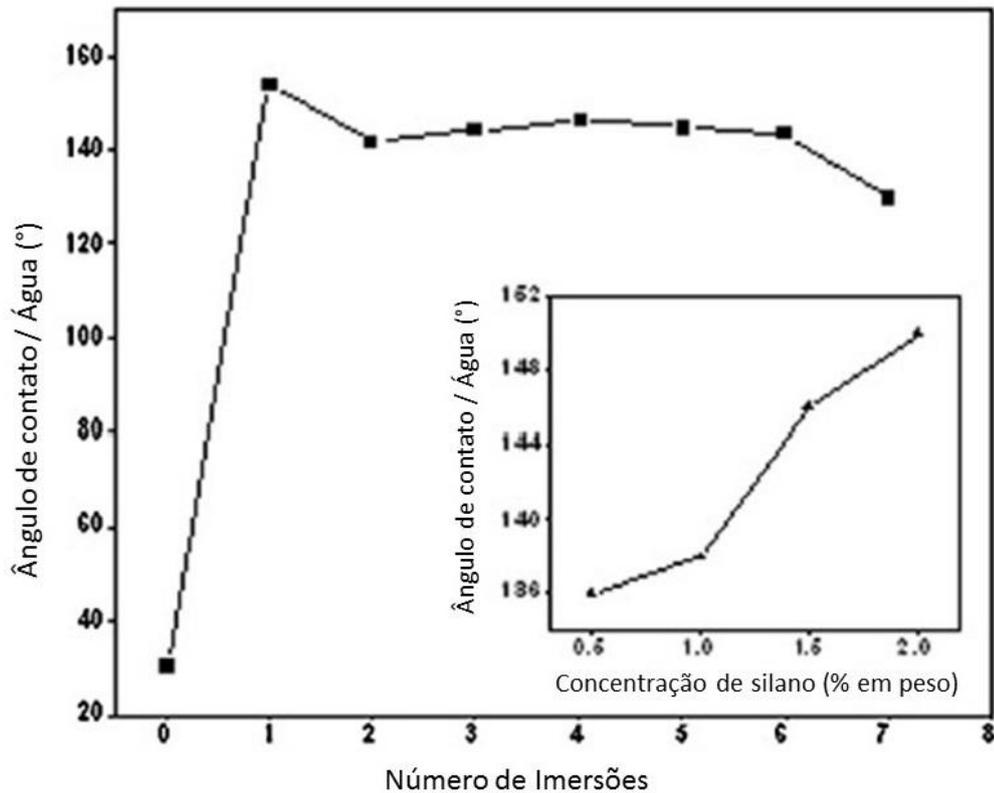


Figura 10 - Estudo da influência do número de imersões e da concentração de silano na variação do ângulo de contato formado com a água utilizando substrato de alumínio anodizado [21].

Estudos apresentam (16-21) o desenvolvimento de revestimentos hidrofóbicos apresentando excelentes resultados de ângulo de contato. Porém, percebe-se o emprego de muitos reagentes, a demanda de tempo para o tratamento do substrato e deposição do revestimento, a realização de mais de um processo de imersão do substrato na solução intercalando com processos de cura do revestimento entre as imersões e ainda, a grande quantidade de etanol que, geralmente, é utilizado para realizar a hidrólise do silano.

Em substrato de aço inoxidável poucas pesquisas tem sido realizadas empregando silano para a obtenção do revestimento. Na pesquisa desenvolvida por Zand et. al (22), o silano híbrido 3-glicidoxipropil-trimetoxisilano (GPTMS) foi utilizado para a obtenção do revestimento compósito sobre o substrato de aço inoxidável AISI 316L. Para os ensaios de resistência à corrosão, ensaios de névoa salina, polarização e espectroscopia de impedância eletroquímica foram realizados. Os resultados indicam que o filme de silano apresenta uma ótima proteção por barreira, aumentando a proteção do substrato. Em outro trabalho da mesma equipe (23), o aço inoxidável AISI 304 foi tratado com o mesmo silano, GPTMS, com

a adição de nitrato de cério e bisfenol A como agente reticulador. A adição do agente de reticulação no filme aumenta a eficiência protetora contra corrosão, pois quando este reagente foi omitido, o filme formado somente pelo silano e o nitrato de cério apresentava uma estrutura com fissuras e micro-poros, diminuindo a proteção do substrato. Em ambos os trabalhos não foi verificado o ângulo de contato.

O aço inoxidável apresenta alta resistência à corrosão devido à camada de óxido de cromo presente na superfície, porém este material pode desenvolver processos corrosivos quando exposto a ambientes salinos e úmidos. Visando a durabilidade e a integridade deste metal, o presente trabalho teve como objetivo o desenvolvimento de um filme de silano com propriedades hidrofóbicas a fim de repelir soluções aquosas da superfície do metal, desta forma, evitando a interação de partículas de água com o substrato e, conseqüentemente, inibindo o desencadeamento da corrosão.

O aço AISI 204 tem custo inferior ao AISI 304, por ter um percentual de Mn mais elevado que o de Ni. Isso justifica a sua utilização, por exemplo, na arquitetura.

Aspirando maiores aplicações do aço AISI 204, foram obtidos filmes hidrofóbicos e o desempenho das amostras foi comparado com o das amostras do aço AISI 204 sem o revestimento. Foi constatado que o revestimento de silano proporciona ao substrato metálico ótimas propriedades anti-corrosivas, tornando-o aplicável em diversos ambientes onde parâmetros de durabilidade e integridade estrutural do aço são requisitados.

### **3.2 Silanos**

Os silanos são definidos como compostos híbridos por apresentarem na sua estrutura grupos orgânicos e inorgânicos. Os grupos inorgânicos apresentam características de materiais cerâmicos, contribuindo para o aumento da resistência, durabilidade e adesão ao substrato metálico, enquanto que, os grupos orgânicos fornecem propriedades de materiais poliméricos, conferindo flexibilidade, densidade e características funcionais ao filme (24). Devido a estas propriedades, os filmes obtidos através da utilização de silanos têm conferido um bom desempenho para a proteção de materiais metálicos. Além de filmes hidrofóbicos, os silanos também são conhecidos como bons agentes de acoplamento em revestimentos orgânicos, permitindo uma maior adesão da tinta ao substrato metálico.

### 3.2.1 Classificação e estruturas básicas

Os silanos ou trialcóxisilanos apresentam fórmula geral  $X_3Si(CH_2)_nY$ , onde Y é grupo organofuncional tal como vinil ( $-HC=CH_2$ ), mercapto ( $-SH$ ) ou amino ( $-NH_2$ ) e X é um grupo alcoóxi hidrolisável da molécula, assim como o metóxi ( $OCH_3$ ) ou etóxi ( $OC_2H_5$ ) (25). As moléculas de silano, de acordo com a estrutura química, são divididas em duas categorias: mono-silanos e bis-silanos (26). Os bis-silanos têm a estrutura geral  $X_3Si(CH_2)_nY_m(CH_2)_nSiX_3$ , onde Y representa o grupo organofuncional, os quais diferenciam sua cadeia de um mono-silano porque possuem dois átomos de silício e seis grupos alcoóxi hidrolisáveis ( $SiX_3$ ), enquanto que um mono-silano possui um átomo de silício e três (ou quatro) grupos hidrolisáveis. A Figura 11 mostra a estrutura química de um mono-silano (a) e um bis-silano (b).

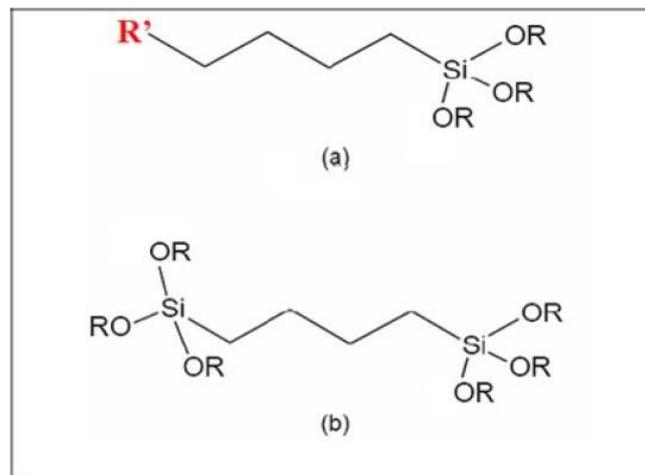


Figura 11 - Estrutura química: (a) mono-silano e (b) bis-silano [27].

Além disso, os silanos podem ser divididos em funcionais e não funcionais conforme a presença, ou não, de um grupamento organofuncional reativo (28, 29). Os grupos organofuncionais são aqueles que podem reagir quimicamente, seja com uma gota de água que devido a estabilidade da molécula funcional pode proporcionar uma baixa energia livre superficial tornando o filme mais hidrofóbico, ou ainda, pode reagir com um revestimento orgânico, permitindo uma maior adesão da tinta ao substrato. Estes grupos organofuncionais podem ser representados por: um grupo epóxi, um grupo metacrilato, grupo vinil, grupo amino primário ou secundário, grupo mercapto ou um enxofre. Os organosilanos não funcionais apresentam grupos orgânicos sem

reatividade como, por exemplo, metil ou etil. Alguns exemplos de mono-silanos e bis-silanos funcionais e não funcionais são apresentados na Tabela 1.

Neste trabalho, o silano VTES, monofuncional, foi utilizado para o desenvolvimento do revestimento hidrofóbico devido à característica de baixa energia superficial que lhe é conferida. Além disso, a relação custo / quantidade torna-se benéfica ao compararmos este parâmetro com os demais silanos funcionais disponíveis no mercado.

Tabela 1 - Exemplos de mono-silanos e bis-silanos utilizados para a obtenção dos revestimentos.

Organoalcoxisilanos (abreviação)	Fórmula
<b>Mono-silanos funcionais</b>	
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)	$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$
$\gamma$ -Aminopropiltriethoxissilano ( $\gamma$ -APTES)	$\text{NH}_2-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$
$\gamma$ -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)	$\text{CH}_3\text{CCH}_2\text{COO}(\text{CH}_2)_3-\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$
<b>Mono-silanos não funcionais</b>	
Metiltrimetoxissilano (MTMS)	$\text{CH}_3-\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$
Metiltriethoxissilano (MTES)	$\text{CH}_3-\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$
<b>Bis-silanos funcionais</b>	
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 ou BTESPT)	$(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_3\text{Si}-(\text{CH}_2)_3-\text{S}_4-(\text{CH}_2)_3-\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$
<b>Bis-silanos não funcionais</b>	
Bis-1,2-(triethoxissililetano) (BTSE)	$(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_3\text{Si}-\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$

### 3.2.2 Tratamento superficial em metais

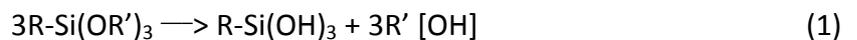
Para que ocorra uma boa interação (deposição) do silano com o substrato metálico é essencial que haja a preparação da superfície do metal (28). O tratamento superficial do substrato tem como objetivo remover contaminações, tais como, graxas, óleos e óxidos. A preparação da superfície metálica pode ser realizada por meio de uma limpeza com solventes, tratamentos químicos ou mecânicos. Vários estudos mostram a importância do tratamento alcalino, pois proporciona o aumento da concentração de hidroxilas (Me-OH) na superfície metálica, tornando-a mais ativa (30, 31). Estes tratamentos, “ativação superficial”,

devem ser realizados na etapa que antecede a aplicação do revestimento, ou ainda, na etapa que procede qualquer modificação do substrato, tais como o lixamento (ou jateamento), anodização ou desengraxe realizado com solventes como o álcool e acetona.

Outros estudos mencionam a utilização de ácidos para o tratamento superficial, dentre eles, o ácido fluorídrico (13), ácido fosfórico (32), ácido clorídrico (33) (34) e ácido nítrico (18), porém, conforme descrito por Van Ooij et al (35) as limpezas ácidas ou neutras não favorecem o aumento das hidroxilas quando comparadas à limpeza alcalina. Estudo utilizando ácido como pré-tratamento mostra que estes são capazes de remover as impurezas da superfície metálica, diminuindo a taxa de corrosão destes (36). Deflorian et. al (37) concluíram que pré-tratamentos ácidos não apresentam bons resultados para o substrato de cobre, pois apesar de remover as impurezas, removem também a camada de hidróxido superficial, diminuindo a adesão do silano.

### **3.2.3 Processo de hidrólise e formação do filme**

O processo de formação do revestimento envolve três etapas. Na primeira etapa ocorre a reação de hidrólise do silano. Geralmente, para este processo, utiliza-se uma solução a base de água e etanol (ou metanol), gerando grupos silanóis (SiOH) (38) como representado na reação (1). Esta etapa antecede à aplicação do revestimento sobre o substrato, devendo gerar uma quantidade suficiente de grupos hidrolisados na solução para garantir a formação de um revestimento sem a presença de defeitos (29).



A segunda etapa envolve a deposição das moléculas hidrolisadas sobre o substrato metálico. Para a deposição, o metal (o qual deve conter um número máximo de hidroxilas provenientes do pré-tratamento) é imerso na solução de silano. Durante esta etapa, ocorre a interação dos hidróxidos presentes na camada superficial do metal (Me—OH) que encontram-se adsorvidos na superfície com os grupos silanóis (Si—OH) da molécula de silano, estabelecendo pontes de hidrogênio entre si (29). Na Figura 12 pode-se observar a representação da deposição do silano em substrato metálico.

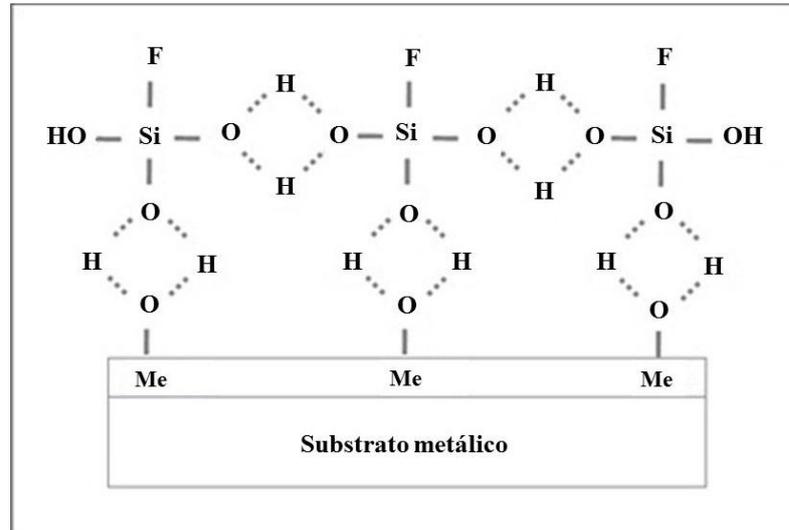


Figura 12 - Representação da deposição do filme de silano em substrato metálico [39].

A letra F, conforme identificada na Figura 12, representa os grupos organofuncionais presentes em alguns silanos, os quais foram mencionados na Tabela 1. Estes grupos funcionais são responsáveis por reagirem, não apenas, com os revestimentos orgânicos quando este processo de silanização é considerado como pré-tratamento (silano/resina) mas, também, por caracterizar o revestimento hidrofóbico (tratamento final) quando o grupo funcional interage com as partículas de água (40) (41).

A terceira etapa do processo de obtenção do filme é realizada, após imersão, quando o substrato é submetido ao processo de cura. Durante este processo, ocorrem reações de condensação, onde há a liberação de moléculas de água e álcool e as ligações de hidrogênio são transformadas em siloxano (Si—O—Si) e metalosiloxano (Me—O—Si). Lembrando que as ligações siloxano são formadas devido a rede de silano que se forma sob o substrato (42) (43). A Figura 13 mostra a rede de silano formada quando utiliza-se um monosilano e um bis-silano.

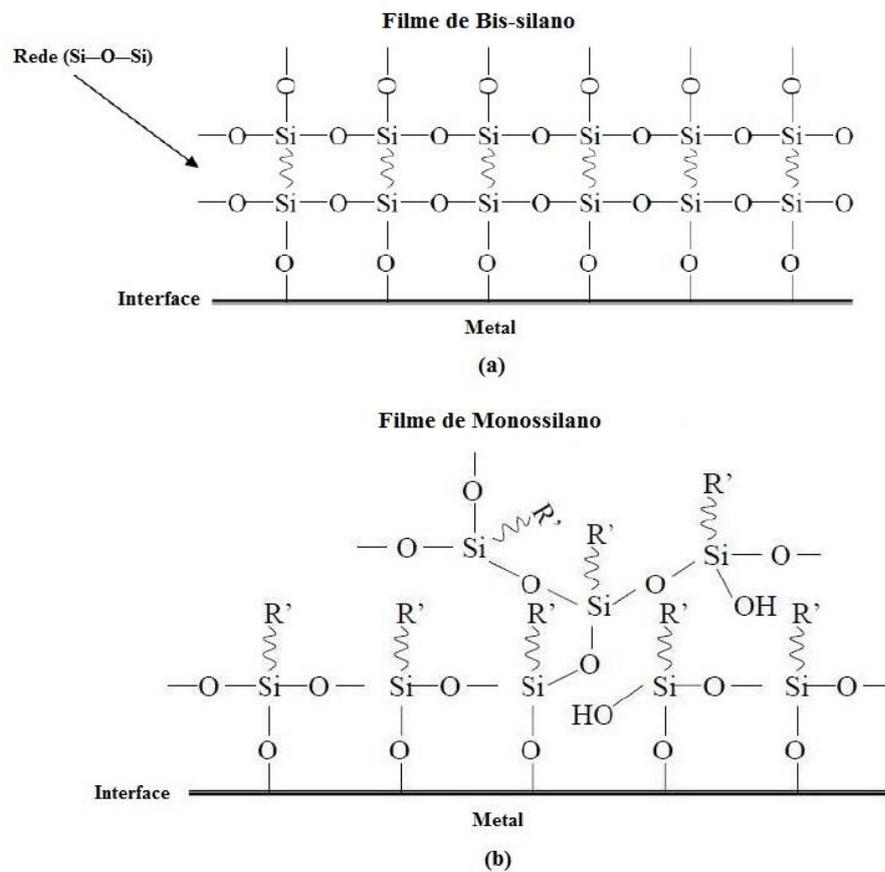


Figura 13 - Esquema da formação dos filmes (a) para bis-silanos e (b) monossilanos [44].

Segundo estudo realizado por Van Ooij e colaboradores (44), o filme formado utilizando um (a) bis-silano fornece maior proteção ao substrato porque apresentam alta densidade de ligações do tipo (Me—O—Si) e (Si—O—Si) ao mesmo tempo, podendo ainda ter um aumento de espessura sem danificar as ligações que ocorrem na interface metal/silano, permitindo uma maior adesão ao substrato. Enquanto que, um filme formado utilizando um monossilano (b) permite a formação de uma monocamada e, esta, torna-se muito porosa conforme o aumento de espessura, não sendo capaz de ter uma alta densidade de ligações (Me—O—Si) e (Si—O—Si). Embora um monossilano apresente falhas conforme o aumento da densidade de ligações, as características do grupo funcional, R, altera as propriedades do revestimento, fornecendo assim, uma ótima barreira protetora ao substrato metálico.

### 3.2.4 Influência da concentração de silano e pH da solução

A concentração de silano na solução de hidrólise é um parâmetro muito importante para as propriedades finais do filme. Geralmente, são utilizadas concentrações menores que 5% em volume, porém, esta concentração influencia diretamente na espessura do filme formado. A literatura menciona que, quanto maior a concentração, mais espesso será o filme, fornecendo uma melhor cobertura ao substrato e, conseqüentemente, o aumento na resistência à corrosão (35) (46). A figura 14 mostra a influência da concentração de silano em função da espessura.

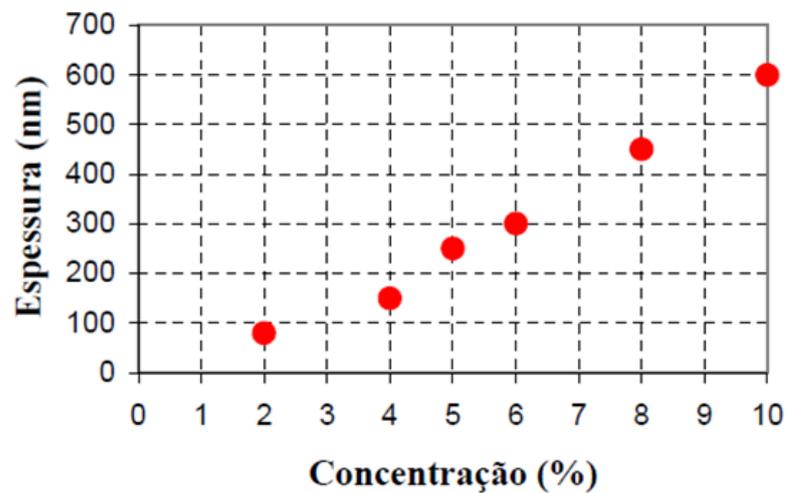


Figura 14 - Variação da espessura do filme obtido em função da concentração do silano de BTSE na solução [45].

Franquet et al. (47) mostraram que o aumento na concentração de silano na solução induz a formação de uma camada mais densa, conforme Figura 15. A diferença nas espessuras obtidas, quando o filme é submetido ao processo de cura, quando comparada com a amostra sem cura, é devido a reticulação do polímero, ou seja, a reação de condensação dos grupos Si—OH presentes no filme tornando-a menos porosa.

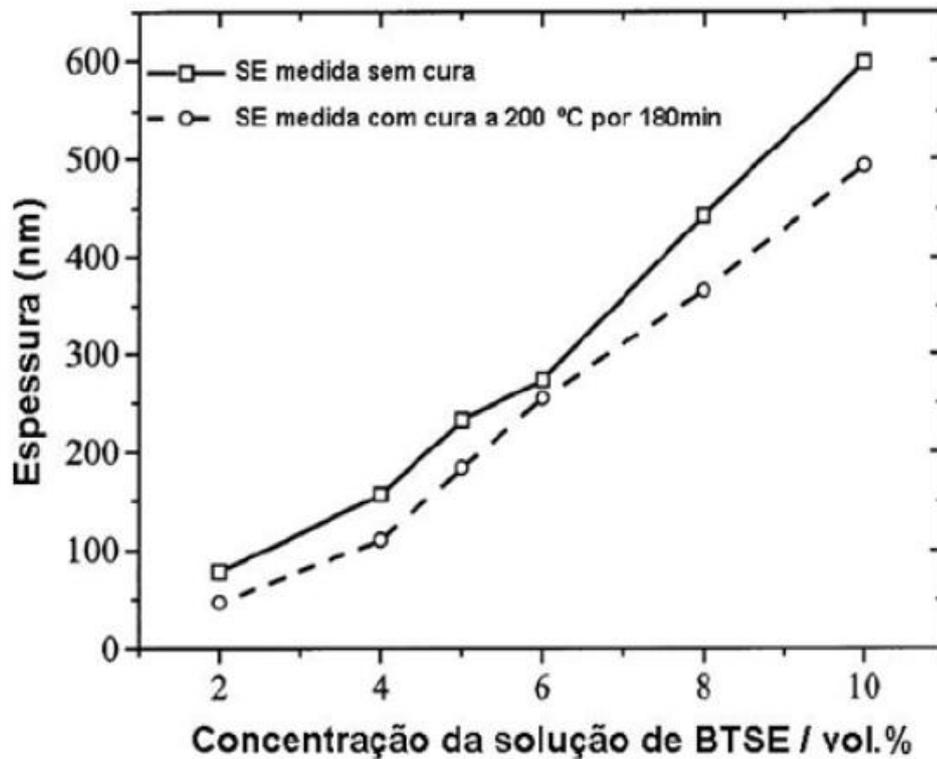


Figura 15 - Variação da espessura do filme de BTSE com diferentes concentrações de solução para filmes com cura e sem cura [47].

Outro parâmetro que influencia na deposição do filme é o pH, sendo este, determinante na taxa de hidrólise e condensação da solução precursora. O estudo realizado por Van Ooij e colaboradores (27) conclui que as taxas das reações de hidrólise e condensação podem ser altas tanto em condições ácidas ou básicas mas, quando próximo do pH neutro as reações são lentas. A velocidade das reações de hidrólise, as quais ocorrem em meio aquoso, quando em solução ácidas acontecem mais rapidamente do que a velocidade de condensação. Desta forma, o pH da solução deve ser ajustado para o valor onde tem a máxima velocidade de hidrólise das moléculas e a mínima velocidade de condensação das moléculas de silano hidrolisadas (silanol) (48).

De acordo com a Figura 16, pode-se concluir que, embora as duas reações possam ser catalisadas em meio ácido ou básico, as reações possuem diferentes dependências com o pH (49). Por exemplo, quando as reações de hidrólise são catalisadas em meio básico, em torno do pH 10 a 12, uma alta taxa de reações de condensação, também, são favorecidas (formação de gel). Já, quando catalisadas em meio ácido, pH 4, uma alta taxa de hidrólise é favorecida e uma mínima taxa de condensação.

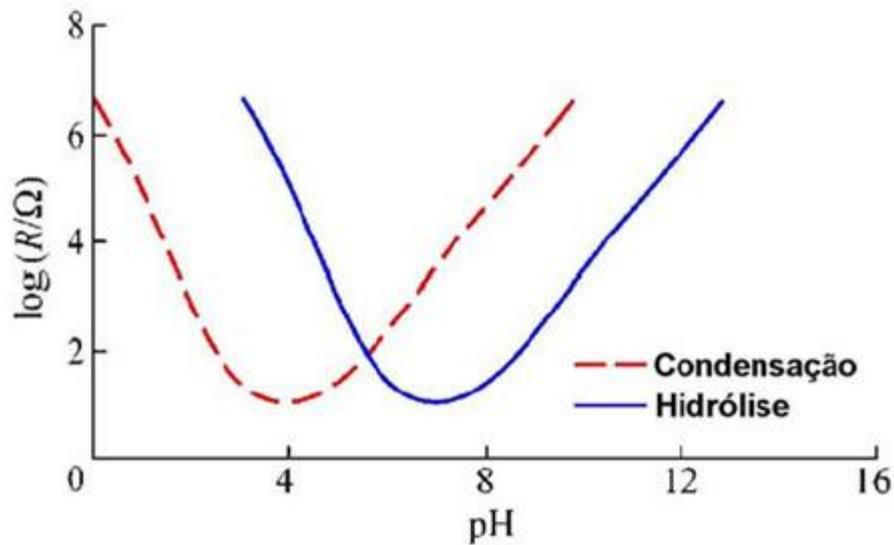


Figura 16 - Taxas de hidrólise e condensação das moléculas de silano em função do pH [49].

Para cada silano, o tempo de hidrólise pode variar de 15 minutos até 1 hora para silanos à base de água e para silanos à base de álcool o tempo de hidrólise mínimo é de 18 horas podendo atingir até 48 horas (44). É possível notar a formação de um filme oleoso sobre o substrato quando o tempo de hidrólise não tenha sido suficiente, ou seja, quando o tempo não permite atingir um número ideal de grupos silanóis para reagir com as hidroxilas presentes na superfície do substrato. Os filmes formados com número insuficiente de grupos SiOH não fornece boa proteção ao substrato devido a formação de uma estrutura porosa e sem aderência ao metal (30). O estudo realizado por Child e colaboradores (50) indica que o tempo de hidrólise é suficiente quando a solução torna-se clara. Caso contrário, quando a solução apresenta-se turva indica a formação de produtos da reação de condensação.

### 3.2.5 Influência do tempo e temperatura de cura

Após o processo de deposição do filme sobre o metal, o revestimento deve passar pelo processo de secagem ou de cura. Durante este processo, é necessário ter conhecimento do tempo e da temperatura de cura que pode ser aplicada ao tipo de silano que está em uso, pois estes parâmetros afetam nas propriedades finais do filme. Um aumento na resistência à corrosão pode ser atingido quando se realiza a cura do filme com temperatura, pois ocorre a modificação estrutural do filme depositado. Nesta modificação ocorre a reticulação do filme,

devido aos grupos hidroxilas, tornando-o menos poroso e aumentando a eficiência da barreira formada pelo filme, conforme afirma o estudo realizado por Franquet et al (47).

Graeve e colaboradores (51) investigaram a redução da espessura do filme de BTSE com o aumento da temperatura de cura usando a técnica de elipsometria espectroscópica. Conforme a Figura 17, nota-se que até 100°C há uma estabilidade na espessura do filme, pois nesta temperatura há evaporação, somente, da água contida na camada depositada e, ainda, não há energia suficiente para que ocorra a densificação do filme. Porém, a temperaturas maiores que 100°C ocorre uma redução da espessura, como uma reta linear decrescente conforme o aumento da temperatura; isto indica que, nas temperaturas acima de 100°C, ocorre a reticulação do filme, permitindo obter melhores propriedades de barreira (51).

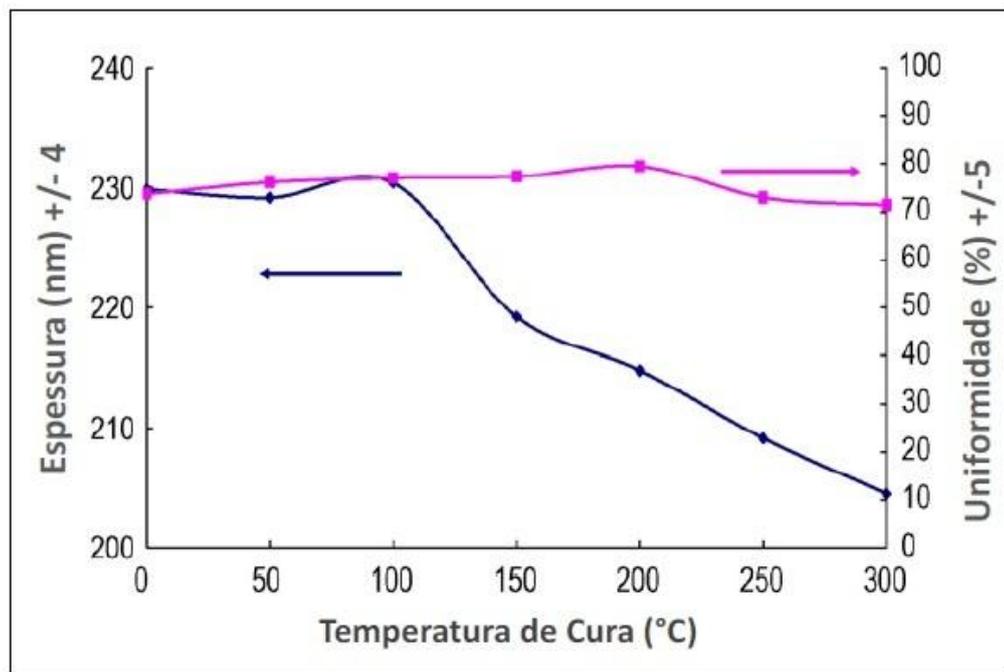


Figura 17 - Espessura do filme de BTSE 5% depositado em alumínio em função da temperatura de cura [51].

### 3.2.6 Processo sol-gel

O processo sol-gel é definido como um método para a preparação de materiais inorgânicos ou híbridos na forma de filmes, nanopartículas ou fibras. O sol pode ser preparado através do método coloidal que envolve a dispersão de pequenas partículas em

um líquido com posterior formação de um gel. Outra metodologia que envolve a polimerização de compostos orgânicos, por exemplo, são os alcoóxidos, os quais permitem a formação de géis em uma rede contínua. O processo de obtenção da solução sol-gel envolve o controle das reações de hidrólise e condensação. Para o controle de tais reações é necessário a utilização de água para promover as reações de hidrólise e etanol que exercerá a função de solvente (52, 53).

### ***3.2.7 Técnica de dip-coating***

A técnica de dip-coating tem sido bastante difundida por ser um processo barato e eficiente na deposição de filmes a partir de soluções sol-gel. Esta técnica consiste na imersão do substrato (verticalmente) dentro da solução aquosa que contém o precursor, onde o substrato deve permanecer um tempo mínimo para que ocorra a ligações das hidroxilas presente no substrato com as moléculas hidrolisadas do silano. As etapas posteriores à imersão consistem na retirada do substrato, drenagem e evaporação. Parâmetros como a velocidade de imersão e retirada do substrato na solução podem ser controlados (54). A Figura 18 ilustra os procedimentos envolvidos para a deposição do filme.

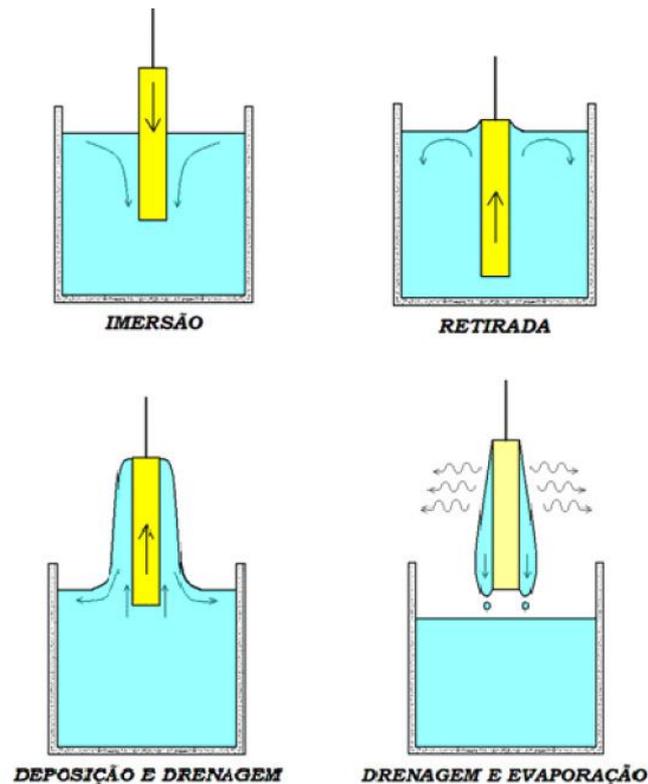


Figura 18 - Esquema ilustrativo da deposição dos filmes utilizando a técnica de dip-coating [54, 55].

Neste trabalho foi utilizada a técnica de dip-coating para a obtenção do revestimento hidrofóbico devido a facilidade, rapidez e baixo custo envolvido para a deposição do filme, parâmetros essenciais para viabilizar a aplicação de qualquer processo industrial.

### 3.2.8 Mecanismo de proteção

O mecanismo de proteção contra corrosão exercida por filmes de silano é como barreira. Esta barreira torna-se mais eficiente quando o filme depositado tem caráter hidrofóbico, pois esta característica do filme bloqueia a interação do substrato com soluções aquosas devido ao ângulo de contato que é formado com a partícula líquida.

Em estudo realizado por van Ooij e colaboradores (27), é mencionado que a baixa molhabilidade da superfície, ângulo de contato na ordem de  $90^\circ$ , pode resistir tanto em água como soluções salinas mas, o ângulo de contato tende a diminuir com o tempo de interação do filme com a solução. Este aumento na molhabilidade do filme deve-se a reversão das ligações, devido a hidrólise dos grupos siloxanos (Si—O—Si) que apresentam caráter

hidrofóbico, em grupos silanóis (Si—OH) que são hidrofílicos. Entretanto, este processo pode ser novamente revertido quando realiza-se um novo processo de cura, assim, refazendo as ligações siloxano.

O processo de reversão das ligações também pode acontecer entre a adesão do substrato com o filme (ligações metalosiloxano), porém, a quebra destas ligações ocorre mais rapidamente do que a reversão das ligações siloxano (27). Assim sendo, a propriedade mais ressaltante quando se trata de filmes de silano, é a hidrofobicidade, porque evitará a interação da solução eletrolítica com o substrato devido à repelência do filme.

Os filmes híbridos apresentam caráter hidrofóbico quando são suficientemente reticulados (cross-linking). Desta forma, o ângulo de contato de um filme bem reticulado é da ordem de, aproximadamente,  $90^\circ$ . Entretanto, este valor torna-se menor conforme o tempo de imersão em solução aquosa, indicando que os grupos Si-O-Si não são estáveis. Devido ao fato dessas ligações não serem estáveis, os grupos Si-O-Si podem sofrer reações de hidrólise, formando novamente os grupos Si-OH hidrofílicos. Esta reversão das ligações podem facilitar o processo de penetração de íons e reagir com a interface do revestimento/substrato. Conseqüentemente, os filmes de silano, até mesmo os filmes mais hidrofóbicos, protegem temporariamente, pois as propriedades de adesão e de barreira podem variar com o tempo de exposição ao ar ou a exposição aquosa, devido a susceptibilidade das ligações Si-O-Si sofrerem reações de hidrólise.

### **3.3 Ângulo de contato e molhabilidade das superfícies**

A molhabilidade é uma propriedade que está relacionada com a tendência de um líquido se espalhar ou não sobre uma determinada superfície (56). Quando uma gota d'água é colocada sobre uma superfície sólida têm-se a formação de três interfaces: sólido-líquido, sólido-vapor e líquido-vapor, como representado na Figura 19. O ângulo  $\theta$  representa o ângulo de contato que é medido entre a superfície sólida e a tangente formada na superfície do líquido (57).

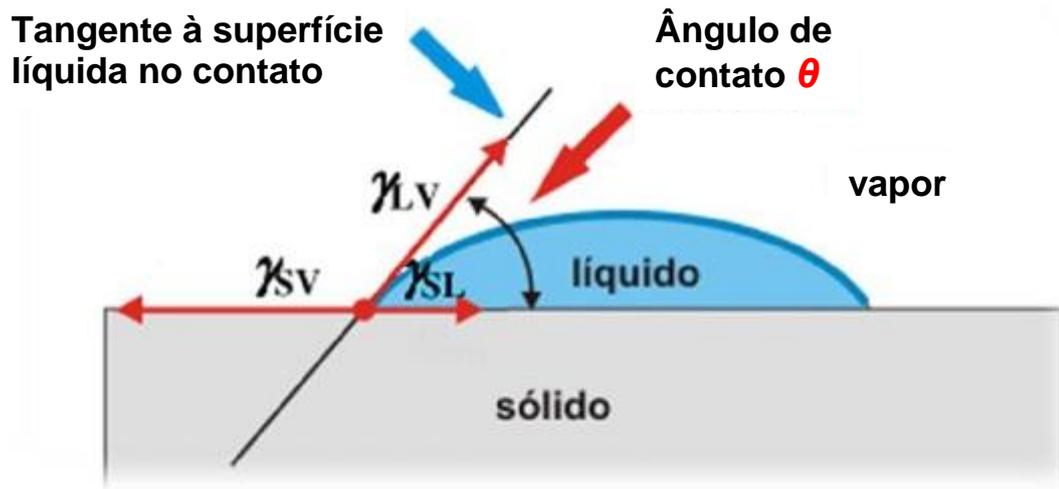


Figura 19 - Ângulo de contato entre uma superfície sólida e um líquido [58].

As siglas representadas por  $\gamma_{SL}$ ,  $\gamma_{SV}$  e  $\gamma_{LV}$  significam, respectivamente, as tensões superficiais existentes entre o sólido-líquido, sólido-vapor e líquido-vapor. Estas interações que ocorrem entre as tensões, o ângulo de contato e a superfície (necessariamente lisa e homogênea), podem ser definidas pela Equação de *Young*:

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

Através do valor obtido para o ângulo de contato ( $\theta$ ), utilizando a equação de *Young*, é possível definir qual o grau de molhabilidade de uma superfície. Quando a tensão superficial do sólido com o vapor é maior do que a tensão superficial entre o sólido e o líquido ( $\gamma_{SV} > \gamma_{SL}$ ), o ângulo do  $\cos(\theta)$  será positivo, ou seja, inferior a  $90^\circ$ , neste caso, chama-se de superfície hidrofílica que é quando ocorre o molhamento da superfície. Quando ocorre a situação inversa ( $\gamma_{SV} < \gamma_{SL}$ ) o valor do ângulo do  $\cos(\theta)$  será negativo e o grau do ângulo de contato será superior a  $90^\circ$ , chama-se assim de superfície hidrofóbica, quando não há o molhamento da superfície pelo líquido. Existem, ainda, duas situações que referem-se às superfícies super-hidrofóbicas, quando o ângulo de contato é superior a  $150^\circ$  e, superfícies super-hidrofílicas quando o ângulo de contato é inferior a  $10^\circ$  (56), (57-60). Na Figura 20 é possível observar as 4 classificações quanto ao molhamento da superfície.



Figura 20 - Classificação das superfícies conforme a molhabilidade [61].

### 3.4 Influência da rugosidade no ângulo de contato

O grau de molhabilidade de uma determinada superfície pode ser determinado por dois parâmetros: a composição química da superfície e a rugosidade do substrato, ou ainda, a rugosidade obtida pela deposição química de algum material. O efeito da rugosidade de uma superfície pode ser descritos por dois modelos teóricos, de *Wenzel* e de *Cassie-Baxter*, que correspondem aos estados que minimizam a energia do sistema (62).

#### 3.4.1 Modelo de Wenzel

A teoria descrita por *Wenzel* (1936) menciona que o líquido entra em contato com toda a superfície rugosa, ou seja, a gota preenche todas as cavidades presentes na superfície, como pode ser observado na Figura 20. *Wenzel* definiu o ângulo de contato sobre a superfície rugosa pela seguinte equação 2:

$$\cos \theta = \frac{r(\gamma_{SV} - \gamma_{SL})}{\gamma_{LV}} = r \cos \theta \quad (\text{Equação 2})$$

Na equação acima, o ângulo  $\theta$  é o mesmo definido pela equação de *Young* sobre uma superfície lisa e,  $r$  é o fator de rugosidade da superfície que é definido como a razão entre a área superficial aparente e real, ou seja, para uma superfície perfeitamente lisa ( $r = 1$ ) e para

uma superfície rugosa ( $r > 1$ ) (63). *Wenzel* define que a rugosidade é um parâmetro que induz o caráter hidrofóbico ou hidrofílico de uma superfície (64-66).

### 3.4.2 Modelo Cassie-Baxter

O modelo definido por *Cassie-Baxter* (1944) menciona que a superfície rugosa não é molhada completamente pelo líquido devido à presença de ar entre os picos e os vales (depressões) da superfície rugosa, como ilustrado na Figura 21 (64-66).

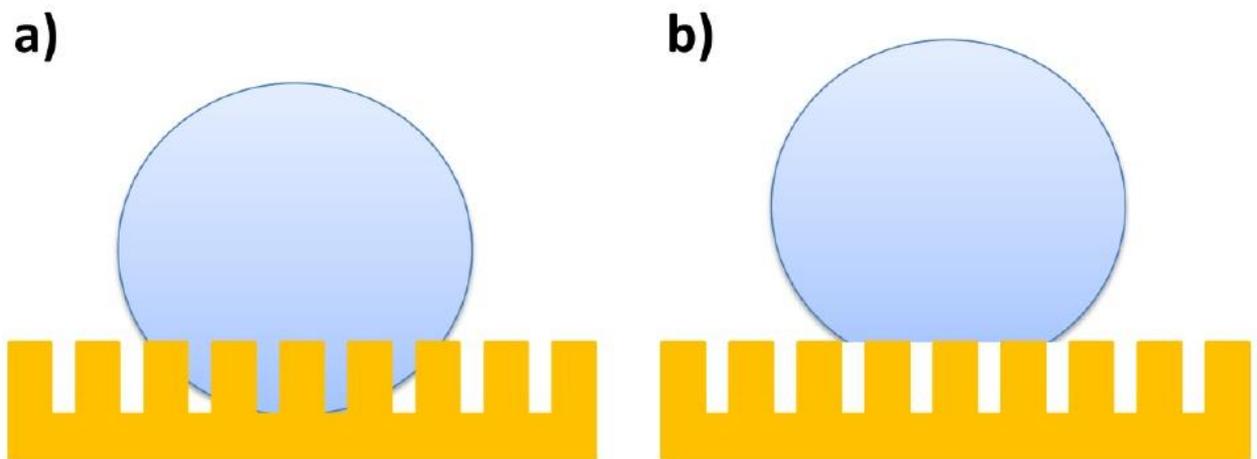


Figura 21 - Molhamento da gota sobre a superfície rugosa segundo os modelos de (a) *Wenzel* e (b) *Cassie-Baxter* [67].

No modelo de *Cassie-Baxter*, a superfície do líquido faz interface com duas fases, uma interface líquido-sólido e líquido-vapor, onde cada uma destas contribui para o ângulo de contato. Então, o ângulo de contato aparente é dado pela soma de todas as contribuições de cada uma destas fases, como representado pela equação 3. (62, 63).

$$\cos \theta = f_1 \cdot \cos \theta_1 + f_2 \cdot \cos \theta_2 \quad (\text{Equação 3})$$

Sendo  $\theta$  o ângulo de contato aparente,  $f_1$  e  $f_2$  são as frações da superfície da fase 1 (sólido) e 2 (ar), respectivamente, e  $\theta_1$  e  $\theta_2$  são os ângulos de contato formado com as respectivas fases.

Pode-se definir também, a partir da equação anterior, que se a gota d'água fica em contato com as frações da superfície e as frações do ar o qual está contido entre as

rugosidades, numa superfície hidrofóbica, o ângulo  $\theta$  para o ar é igual a  $180^\circ$ . Se  $f_2$  é a fração de ar com a qual a água está em interação, conclui-se que (61, 62):

$$\cos \theta = f_1 \cdot \cos \theta_1 - f_2 \quad (\text{Equação 4})$$

Portanto, se as frações  $f_1$  e  $f_2$  são as frações que compõem a superfície e que possuem os respectivos ângulos de contato  $\theta_1$  e  $\theta_2$ , então  $f_1 + f_2 = 1$ , como demonstrado na equação 5:

$$\cos \theta = f(1 + \cos \theta) - 1 \quad (\text{Equação 5})$$

Onde  $f$  é a fração total da superfície com a qual a gota está em contato.

Quando a gota apresenta o comportamento descrito pelo modelo *Cassie-Baxter*, a gota rola facilmente sobre a superfície devido a pequena área de contato formada entre a superfície sólida e a do líquido (50, 62, 63, 64-66,67).

## 4 MATERIAIS E MÉTODOS

Neste capítulo são apresentados todos os materiais necessários para a preparação da solução, deposição do revestimento, o tratamento superficial do aço, assim como as técnicas utilizadas para a caracterização e avaliação do desempenho dos revestimentos.

### 4.1 Materiais

Para a confecção das amostras, foram utilizados os seguintes materiais:

- ❖ Chapas de aço inoxidável, AISI 204 – tamanho 5x4cm; (indicado no texto como aço inox)
- ❖ Viniltrióxido de silício (VTES) 96% - Aldrich Chemistry;
- ❖ Desengraxante Saloclean 667N - Klintex® Insumos Industriais Ltda;
- ❖ Álcool Etilico P.A. 95% - Synth;
- ❖ Ácido Acético Glacial P.A. 100% - Synth;
- ❖ Água DI (água deionizada);
- ❖ Abrasivo Renfert Óxido de Alumina 50 micra - Renfert;
- ❖ Dessecador com sílica.

### 4.2 Metodologia de preparação das Amostras

#### 4.2.1 Preparação da superfície

Inicialmente, parte das amostras de aço inox AISI 204 passaram pelo processo de jateamento abrasivo para verificar o efeito da rugosidade no ângulo de contato. Para esta modificação foi utilizado partículas de 50µm de óxido de alumina. Em seguida, todas as amostras foram lavadas com detergente comercial e água. Após, foram imersas na solução diluída do desengraxante alcalino por 10 minutos a uma temperatura de 60° – 70°C. Este procedimento de desengraxe também foi utilizado para fazer a ativação do substrato, ou seja, permitir a “criação” de grupos de hidroxila na superfície do substrato. Sucessivamente, as amostras foram lavadas com água corrente e água deionizada (verificação da efetividade do desengraxe através do teste de quebra d’água) e secadas com jato de ar quente. O

processo de silanização, o qual está descrito nas próximas etapas da metodologia, era aplicado logo após esta etapa de preparação superficial.

#### 4.2.2 Preparação da solução de silano

A hidrólise do VTES foi realizada em solução de água e etanol. A concentração de silano/água/etanol foi de 4%/48%/48% em volume e o pH da solução foi ajustado com a adição de ácido acético 1M para o pH 4. A mistura dos reagentes foi realizada agitando a solução com bastão de vidro a temperatura ambiente.

Dois tempos diferentes de hidrólise foram estudados, utilizando o mesmo procedimento de preparação da solução. Os tempos de hidrólise do silano foram de 2h e 24h, ou seja, as soluções permaneceram estocadas por 2h e 24h antes da imersão das amostras de aço inox.

#### 4.2.3 Identificação das amostras utilizadas

Quatro tipos diferentes de amostras foram preparadas, além das peças brancas (sem revestimento). Essa diferença entre as amostras refere-se à rugosidade do substrato e ao tempo de hidrólise do silano em solução, como ilustrado na Figura 22.

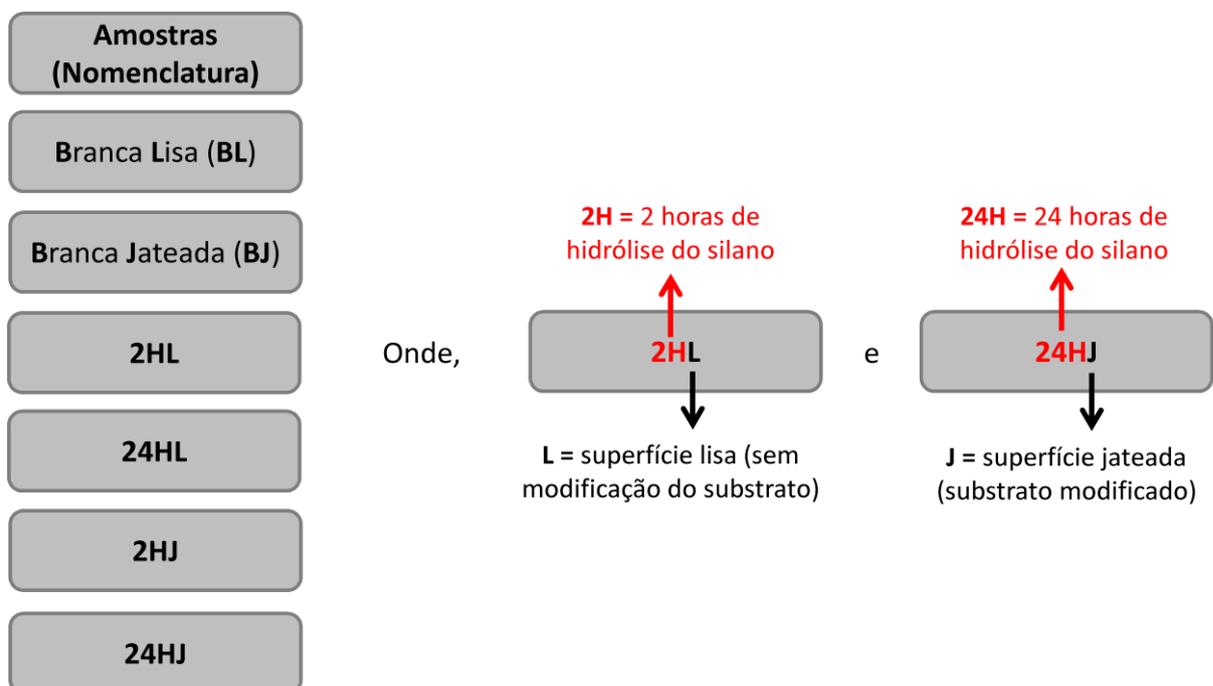


Figura 22 - Nomenclatura das amostras estudadas neste trabalho.

#### **4.2.4 Aplicação e cura dos filmes**

As chapas de aço inox foram revestidas utilizando a técnica de imersão, dip-coating, nas soluções de silano com os tempos de 2h e 24h de hidrólise (realizando imersão da triplicata de cada amostra na mesma solução). Para o processo de imersão foi utilizado o equipamento “Elevador de Discos MA 765 Marconi” como demonstrado na Figura 23. O tempo de permanência da amostra na solução foi de 2min e a velocidade de entrada quanto a de saída foram de 21cm/min. Após imersão, as amostras foram curadas em uma estufa a 150°C por 60min e, posteriormente, armazenadas no dessecador com tempo máximo de 2 dias até as caracterizações.



Figura 23 - Processo de imersão por dip-coating na solução sol-gel.

### **4.3 Caracterizações do filme**

#### **4.3.1 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 Eletrônica (CME) da Universidade Federal do Rio Grande do Sul (UFRGS).

#### **4.3.2 Ângulo de contato**

Através do valor do ângulo foi possível avaliar a molhabilidade da água sobre a superfície do aço. A caracterização desse fenômeno serviu para avaliar a eficiência dos parâmetros estudados: a variação do tempo de hidrólise e a rugosidade do substrato obtida através do jateamento. Para a deposição das gotas de 3 $\mu$ L foi utilizado o equipamento Drop Shape Analyzer – DSA30 – Krüss, conforme Figura 24, que encontra-se no Laboratório da Física na Universidade Federal do Rio Grande do Sul. Os resultados apresentados foram obtidos através da média calculada do ângulo de contato de 5 gotas em cada corpo-de-prova da triplicata utilizando o software SurfTens 4.5.

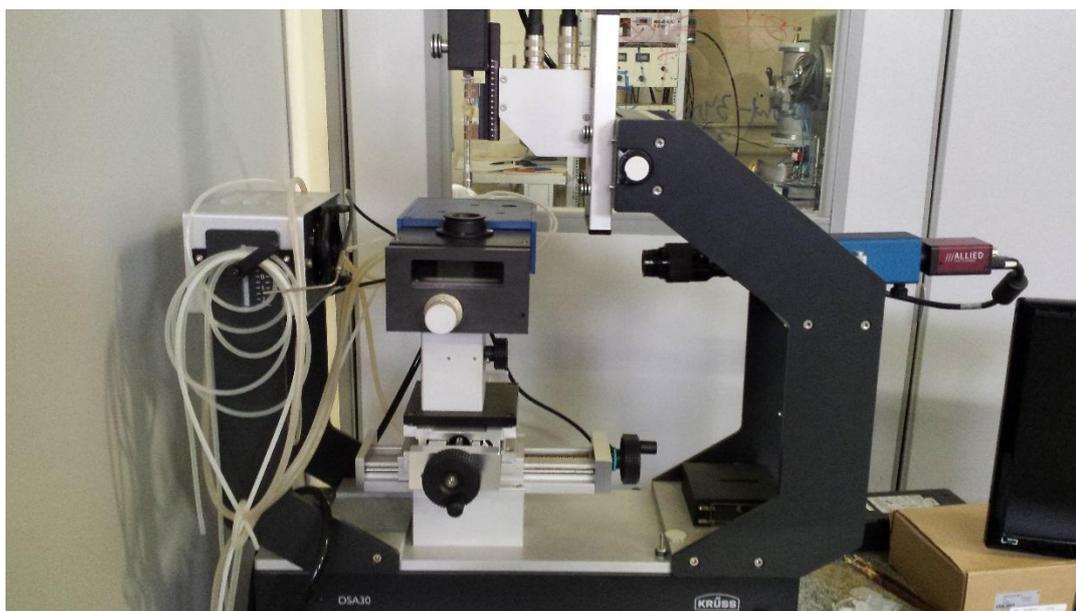


Figura 24 - Equipamento Drop Shape utilizado para o ângulo de contato.

#### **4.3.3 Espectroscopia no Infravermelho por Transformada de Fourier**

A espectroscopia na região do infravermelho permitiu avaliar as estruturas químicas presentes no revestimento. Para esta caracterização foi utilizado o equipamento FTIR spectrum 1000 - Perkin Elmer com resolução de 4 cm<sup>-1</sup> na região entre 4000 – 400 cm<sup>-1</sup> com

pastilha de KBr. A análise foi feita no Laboratório de Polímeros (LaPol) no Departamento de Engenharia de Materiais da UFRGS. Os espectros foram obtidos a partir dos filmes de silano variando apenas os diferentes tempos de hidrólise (2h e 24h) sem o substrato. Para esta caracterização certa quantidade de solução constituída pelo silano viniltriétoxissilano (VTES) foi depositado sobre vidros relógios e curados na estufa a 150°C. Após a obtenção do filme, uma pequena quantidade de cada sistema foi retirada para análise (Figura 25).

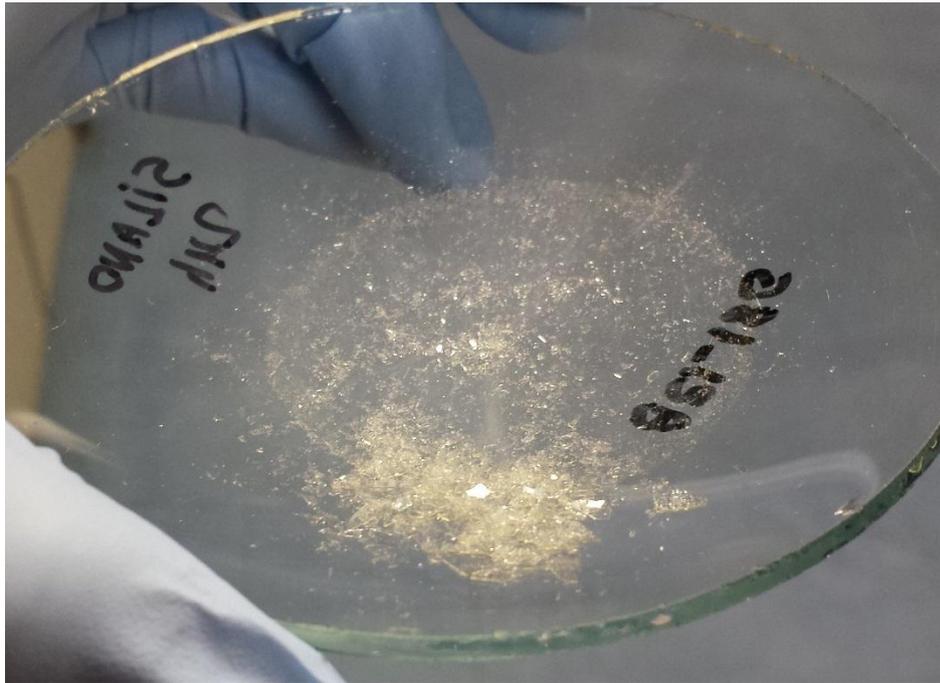


Figura 25 - Filme para análise de FTIR do silano VTES com 24 horas de hidrólise.

#### 4.4 Ensaios de Resistência à Corrosão

##### 4.4.1 Ensaios eletroquímicos

Dois ensaios eletroquímicos foram realizados: Polarização Potenciodinâmica e Impedância Eletroquímica (EIE). Para ambos ensaios foi utilizado o equipamento 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 0,1M (pH 6,0) com exposição de uma área de 0,6cm<sup>2</sup> 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 NaCl para a estabilização do sistema. O sinal senoidal utilizado foi de 10 mV e a faixa de frequência variou de  $10^4$  a  $10^{-2}$ Hz, à temperatura ambiente. As amostras foram monitoradas em 0, 24, 48, 72 e 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 Potenciodinâmica foi realizado após 5 minutos de OCP para a estabilização do potencial após imersão na solução. O intervalo de varredura foi de -0,400 V até +0,500 V, com velocidade de varredura de  $10 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ .

#### **4.4.2 Ensaio de corrosão acelerada – Câmara úmida e névoa salina**

O ensaio de câmara úmida foi realizado segundo as normas ASTM D2247 e NBR 8095 em ambiente 100% úmido à 38°C. 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. Ambos ensaios foram realizados no Laboratório de Corrosão, Proteção e Reciclagem de Materiais (LACOR) da Universidade Federal do Rio Grande do Sul (UFRGS). As amostras foram acompanhadas durante 4 meses e 2 semanas (3048h).

Os critérios para avaliação da corrosão utilizado no LACOR é: V = corrosão vermelha, onde: V0 – Perfeito; V1 – Pontos em áreas localizadas; V2 – Pontos em Geral; V3 – Áreas Localizadas; V4 – Parcial; V5 – Total.

## 5 RESULTADOS E DISCUSSÕES

### 5.1 Caracterizações do filme

#### 5.1.1 *Microscopia eletrônica de Varredura / Espectroscopia de Energia Dispersiva*

A Figura 26 mostra as micrografias obtida por microscopia eletrônica de varredura dos substratos estudados com a deposição do revestimento hidrofóbico a partir das soluções com 2 e 24 horas de hidrólise e das amostras sem revestimento hidrofóbico (branco com superfície jateada e lisa).

Analisando as amostras com a superfície lisa (a, c, e), não é possível identificar qualquer deposição de filme ou partículas nos substratos revestidos com as soluções de 2 e 24 horas de hidrólise do silano em relação a amostra sem revestimento. Porém, observa-se a estrutura superficial do aço inox em todas as imagens, as quais apresentam heterogeneidade quanto ao tamanho dos grãos. Nas amostras com a superfície modificada pelo processo de jateamento (b, d, f), nota-se que a rugosidade obtida a partir deste processo apresenta irregularidades na superfície, não apresentando picos e vales definidos. Assim como nas amostras com a superfície lisa, não é possível verificar qualquer deposição provinda da solução sol-gel.

A Tabela 2 apresenta a composição química, percentual em peso, de cada elemento presente no aço inox AISI 204. Os dados apresentados na tabela foram analisados por fluorescência de raios-x (FRX).

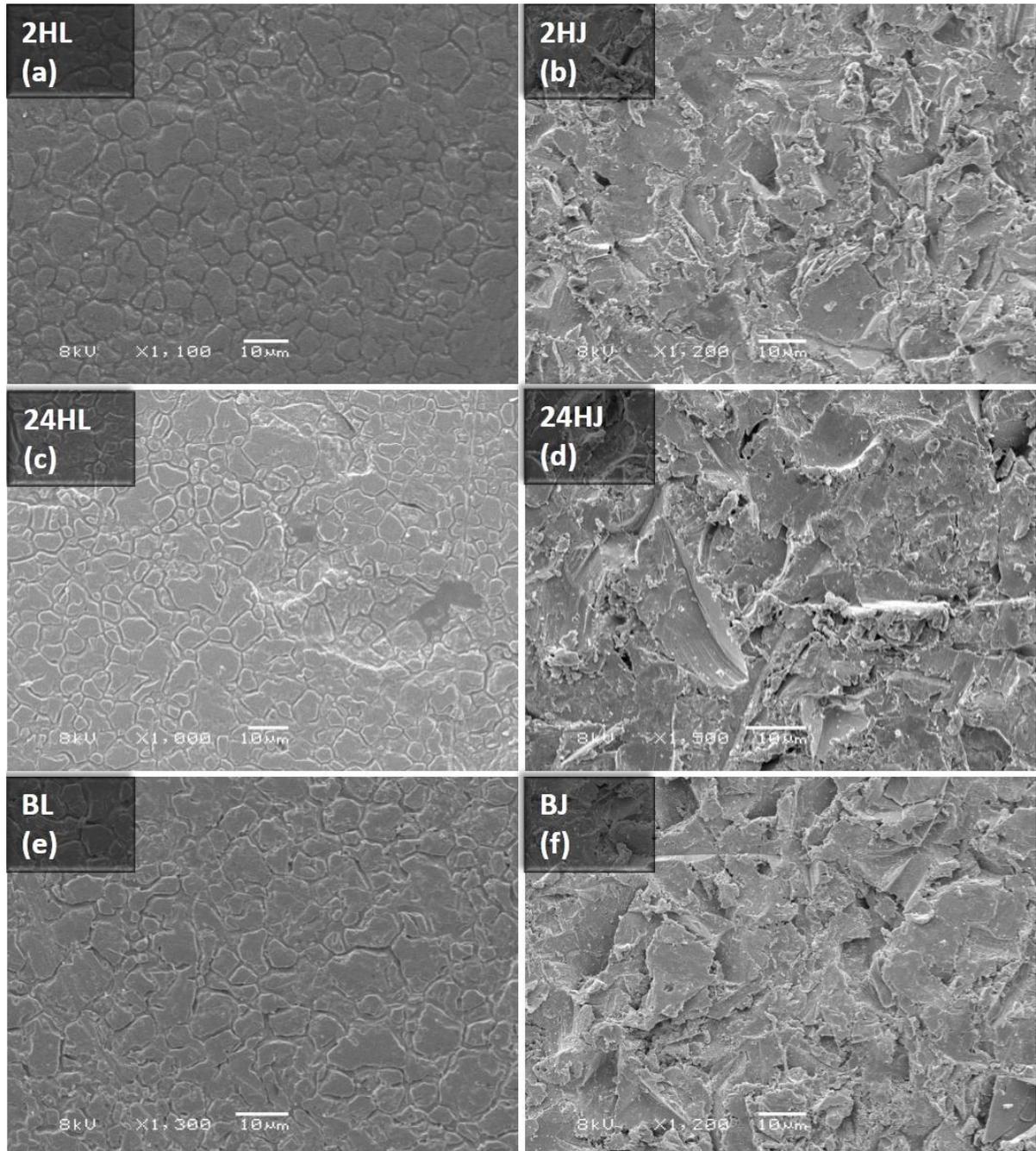


Figura 26 - Micrografias obtidas por MEV das amostras sem revestimentos com superfície lisa (a) e com jateamento (b); nas amostras (c) e (d) observa-se as amostras com deposição do filme de 2 horas de hidrólise e nas imagens (e) e (f) as superfícies lisa e jateada, respectivamente, ambas com o filme de 24 horas de hidrólise do silano.

Tabela 2 - Composição química do aço inoxidável AISI 204.

Aço Inoxidável AISI 204	
Composição química	% em peso
Cr	15,496
Mn	9,308
Cu	1,590
Ni	1,019

Nas análises de EDS, comparando os corpos-de-prova (CP's) sem revestimento (BL e BJ) conforme Figura 27, observa-se que além dos elementos característicos do aço inox, há a presença de Al na peça jateada. Isto deve-se à contaminação residual da modificação superficial feita pelo jateamento, onde utilizou-se partículas de óxido de alumínio.

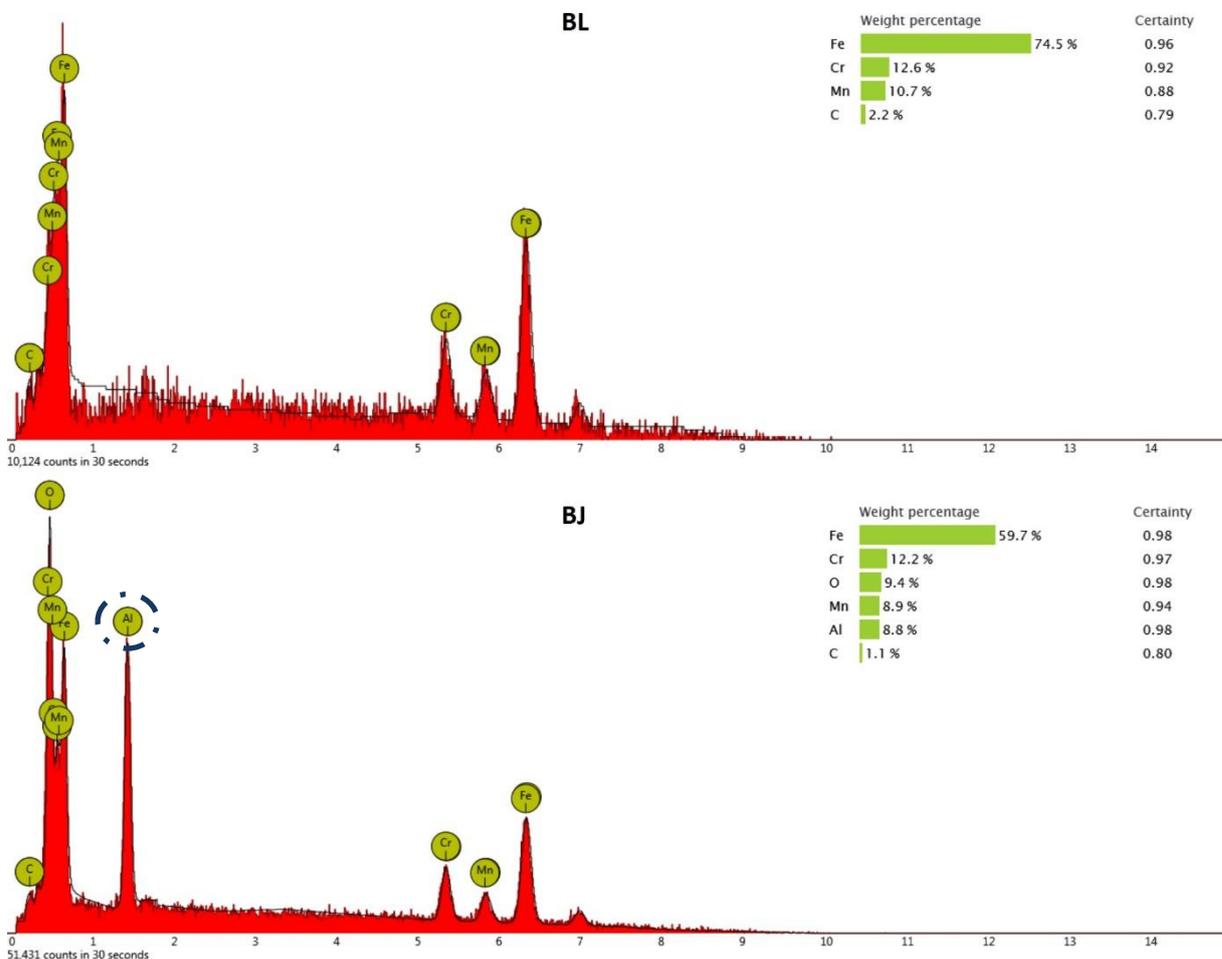


Figura 27 - Espectroscopia de Energia Dispersiva das amostras brancas com superfície lisa (BL) e jateada (BJ).

Ao realizar a análise por EDS nas amostras com revestimento, constatou-se a presença de picos de silício, conforme os espectros na Figura 28. As amostras com 2 horas de hidrólise, além dos picos citados anteriormente, característicos do aço inoxidável, nota-se a presença de Au que é devido ao processo de metalização das amostras e os picos de silício, o que permite concluir que, embora o revestimento seja incolor e não perceptível, visualmente, através da análise realizada por MEV, há a deposição de um fino filme de silano.

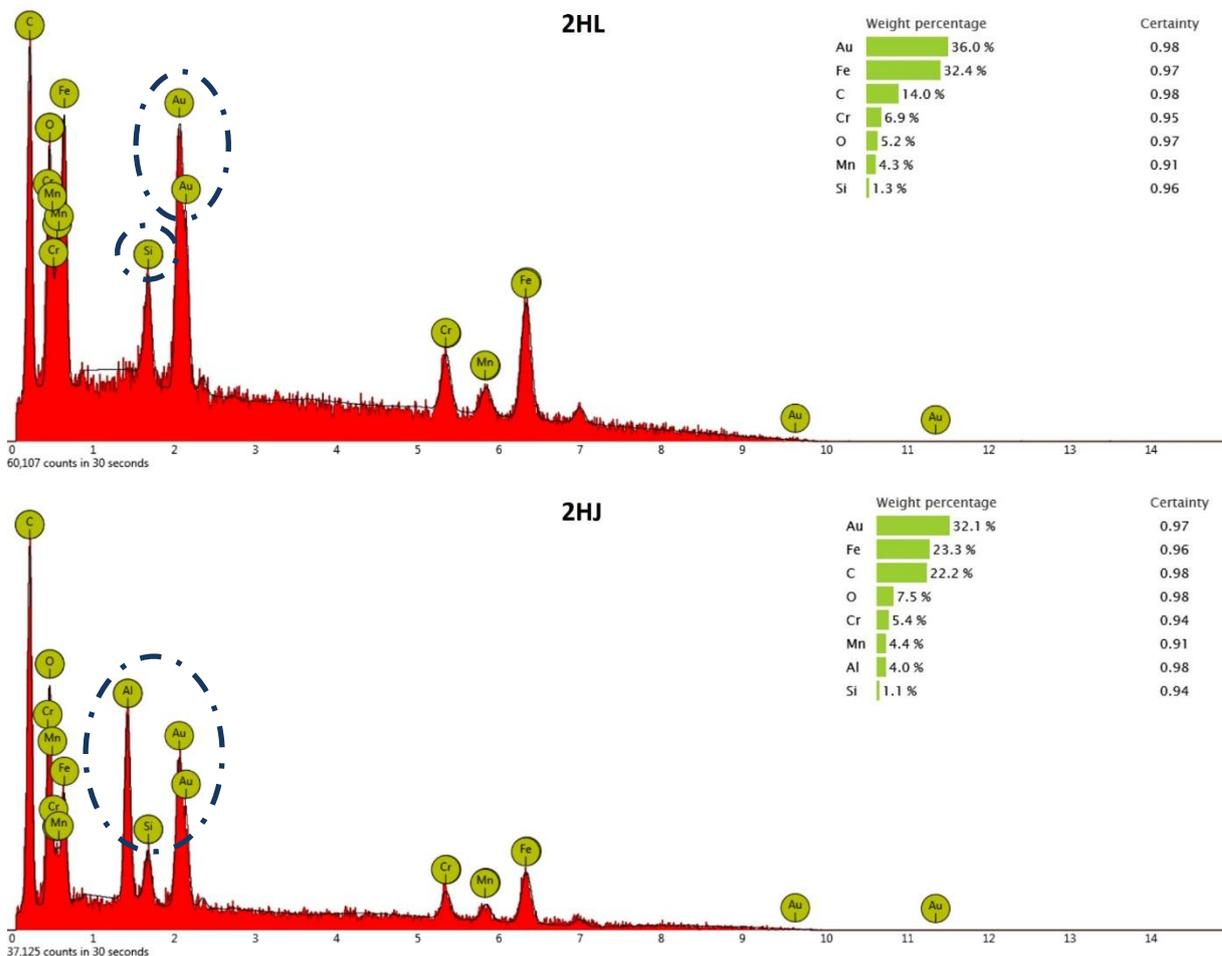


Figura 28 – Espectroscopia de Energia Dispersiva das amostras revestidas com a solução de 2 horas de hidrólise com superfície jateada (2HJ) e lisa (2HL).

Nas análises das amostras com 24 horas, nota-se uma pequena alteração quanto ao percentual dos elementos, pois a amostra 24HL foi revestida com Au, enquanto que a amostra 24HJ não passou pelo processo de metalização. Desta forma, observa-se que os

percentuais dos elementos contidos no espectro da amostra 24HJ, apresentam maiores intensidades do que na amostra 24HL.

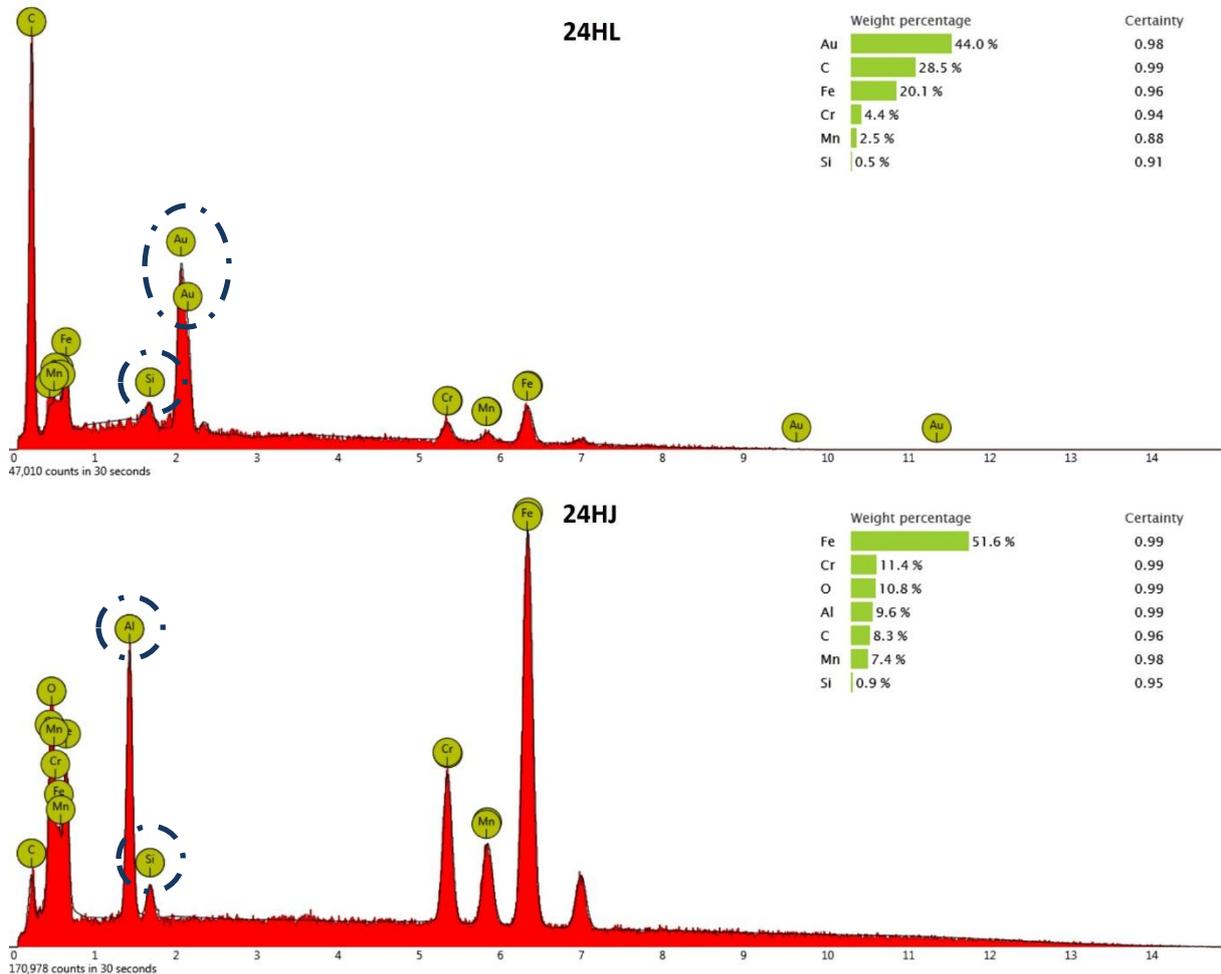


Figura 29 – Espectroscopia de Energia Dispersiva das amostras revestidas com a solução de 24 horas de hidrólise com superfície jateada (24HJ) e lisa (24HL).

### 5.1.2 Ângulo de contato

A Figura 30 mostra as imagens da gota de água e os respectivos ângulos de contato obtidos nos diferentes substratos estudados. Observa-se que há uma diferença significativa na molhabilidade da superfície quando há presença de silano em relação às amostras brancas. Além disso, a superfície jateada apresentou maior ângulo de contato quando comparada com a superfície lisa. Esta influência da rugosidade sobre o ângulo de contato é baseada nas teorias de Wenzel e Cassie-Baxter [13, 14]. O ângulo de contato formado, quando os substratos não possuem revestimento, imagens (a) e (d), demonstram o

comportamento de superfícies hidrofílicas, apresentando ângulos de  $23,5^\circ$  para a superfície lisa e  $22,5^\circ$  para a superfície jateada.

Através do ângulo verificado nas amostras sem revestimento (branco), é possível avaliar a eficiência do desengraxe alcalino, sabendo-se que quanto menor o ângulo de contato, maior a molhabilidade superficial e, conseqüentemente, melhor o desengraxe. Quando ambas superfícies são revestidas com a solução de 2 horas de hidrólise, nota-se uma mudança drástica no comportamento, obtendo-se superfícies hidrofóbicas para ambos os casos. Assim sendo, a amostra (e) apresenta ser muito mais hidrofóbica, ou seja, um ângulo de contato maior em relação ao substrato lisa (b) 2HL, apresentando respectivos CA's de  $118,1^\circ$  e  $89,9^\circ$ . Nota-se que a combinação da rugosidade com o revestimento de baixa energia superficial torna-se ideal para o desenvolvimento de superfícies hidrofóbicas [15, 16].

Ressaltando esta definição, quando se analisa as amostras com 24 horas de hidrólise, observa-se um aumento no ângulo de contato, ainda maior, quando comparado com as amostras de 2 horas de hidrólise. A amostra (c) 24HL apresentou um CA de  $94,6^\circ$ , tendo um acréscimo de quase  $5^\circ$  em relação ao substrato (b) 2HL. Enquanto que a amostra (f) 24HJ demonstrou a menor molhabilidade (maior ângulo de contato) entre os corpos-de-prova estudados, apresentado o CA de  $130,2^\circ$ , ou seja,  $12^\circ$  mais hidrofóbico que a amostra 2HJ e  $35,6^\circ$  maior que a amostra 24HL. Através desta análise, conclui-se que a utilização do substrato rugoso com o tempo de hidrólise de 24 horas do silano torna-se mais favorável para obtenção de filmes mais repelentes a soluções aquosas.

Ou seja, a solução com 24 horas de hidrólise apresentou-se adequada para gerar maior número de grupos silanóis (Si-OH) disponíveis para reagir com o substrato, bem como na formação de grupos Si-O-Si que são responsáveis pela formação do filme barreira tornando-o, desta forma, mais hidrofóbico.

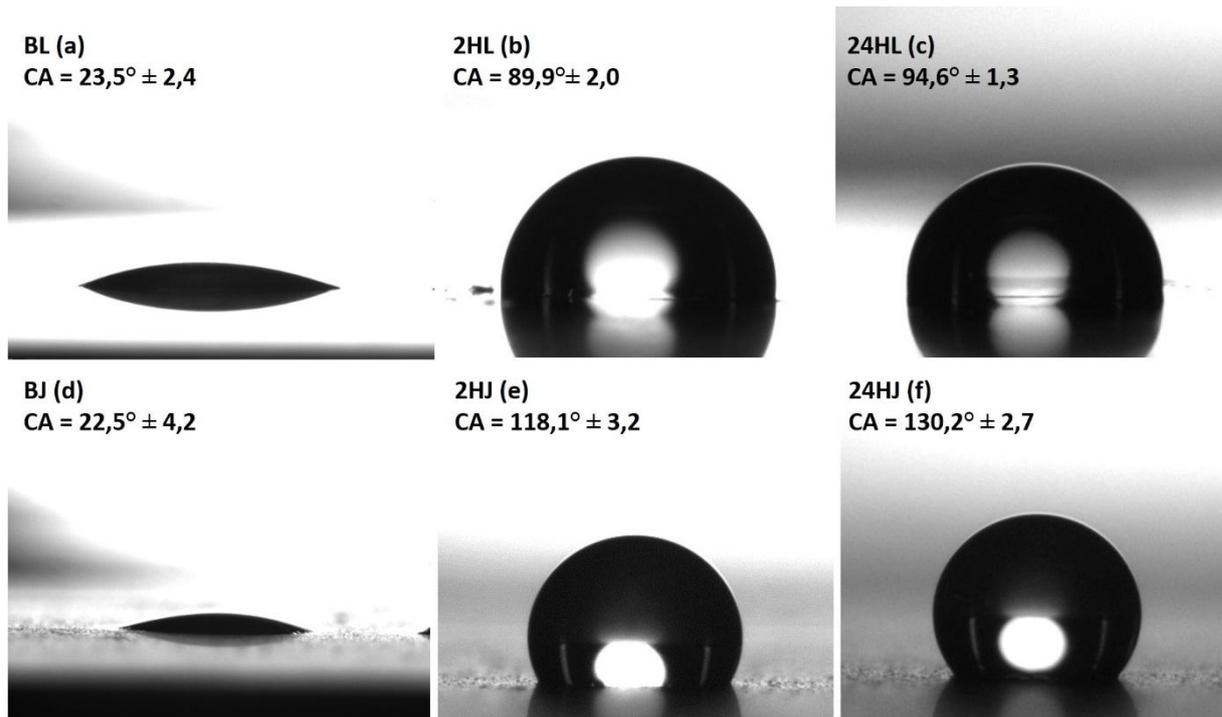


Figura 30 - Ângulo de contato das amostras sem revestimento (BL e BJ) e as amostras revestidas com o filme de duas horas de hidrólise (2HL e 2HJ) e com 24 horas de hidrólise (24HL e 24HJ).

### 5.1.3 Espectroscopia no Infravermelho por Transformada de Fourier

A Figura 31 representa os espectros obtidos pela análise de FTIR dos filmes de silano, 2 e 24 horas de hidrólise, preparados em solução sol-gel. Em ambas amostras, o filme foi curado a 150°C durante 60 min. A Tabela 3 relaciona as bandas verificadas de cada grupo funcional presente na Figura 31 e os tipos de deformações que ocorrem com cada grupo funcional presente no espectro do FTIR.

Picos característicos podem ser observados no intervalo de 400-4000  $\text{cm}^{-1}$ , conforme espectros presentes na Figura 31. Uma larga banda de absorção referente ao grupo  $\text{-OH}$ , derivado do grupo silanol ( $\text{Si-OH}$ ), é observado no comprimento de onda de 3442  $\text{cm}^{-1}$  devido a deformação axial da ligação do grupo hidroxila. As bandas observadas em 3064  $\text{cm}^{-1}$ , 2960  $\text{cm}^{-1}$  e 1411  $\text{cm}^{-1}$  referem-se ao estiramento assimétrico e a deformação no plano das ligações do  $\text{CH}_2$ . Os picos presentes em 1278  $\text{cm}^{-1}$  e 544  $\text{cm}^{-1}$  são atribuídos ao dobramento no plano e ao estiramento das ligações  $\text{C-H}$ , respectivamente. Em 1130  $\text{cm}^{-1}$  e 1043  $\text{cm}^{-1}$  são designados ao estiramento assimétrico das ligações  $\text{Si-O-Si}$ . Os picos em 966  $\text{cm}^{-1}$ , 766  $\text{cm}^{-1}$  e 444  $\text{cm}^{-1}$  são atribuídos às vibrações das ligações dos grupos  $\text{Si-OH}$ ,  $\text{Si-C}$  e  $\text{C-Si-O}$ , respectivamente (16, 68). O pico observado na banda vibracional de 1603  $\text{cm}^{-1}$  é atribuído ao

estiramento simétrico da ligação C=C, esta ligação é proveniente do grupo funcional (vinil) não hidrolisável do silano VTES (Si-CH=CH<sub>2</sub>).

Tabela 3 - Identificação das deformações das ligações químicas pela análise do FTIR.

<b>Banda (cm<sup>-1</sup>)</b>	<b>Grupo funcional referente</b>
3442	Deformação axial do grupo (—OH)
3064	Estiramento assimétrico (CH <sub>2</sub> )
3026	Grupo vinil (Si—CH—CH <sub>2</sub> )
2960	Estiramento assimétrico (CH <sub>2</sub> )
1603	Estiramento simétrico (C=C)
1411	Deformação no plano (CH <sub>2</sub> )
1278	Dobramento no plano (CH)
1130	Estiramento assimétrico (Si—O—Si)
1043	Estiramento assimétrico (Si—O—Si)
966	Dobramento assimétrico (Si—OH)
766	Estiramento (Si—C)
695	Estiramento (Si—C)
544	Estiramento (CH)
444	Dobramento (C—Si—O)

Através desta análise conclui-se que, para ambos os tempos de hidrólise, as soluções apresentam os mesmos grupos funcionais. Dentre os picos, confere-se que o grupo vinil, o qual proporciona a baixa energia superficial, ou o aumento do comportamento hidrofóbico está presente nas duas soluções estudadas (16).

Como pode ser observado no espectro de FTIR ambos filmes apresentam um pico de pequena intensidade em 3442 (Si-OH) o que já era esperado tendo em vista a hidrofobicidade dos sistemas. Além disso, observa-se uma intensidade maior na amostra com 24 horas de hidrólise, ainda que de forma pouco significativa, devido ao maior tempo de hidrólise. Em 1130 e 1043 observa-se picos intensos para ambas amostras da ligação (Si-O-Si) comprovando a eficiente reticulação e, conseqüentemente, a hidrofobicidade dos

sistemas conforme observado nos ensaios de ângulo de contato.

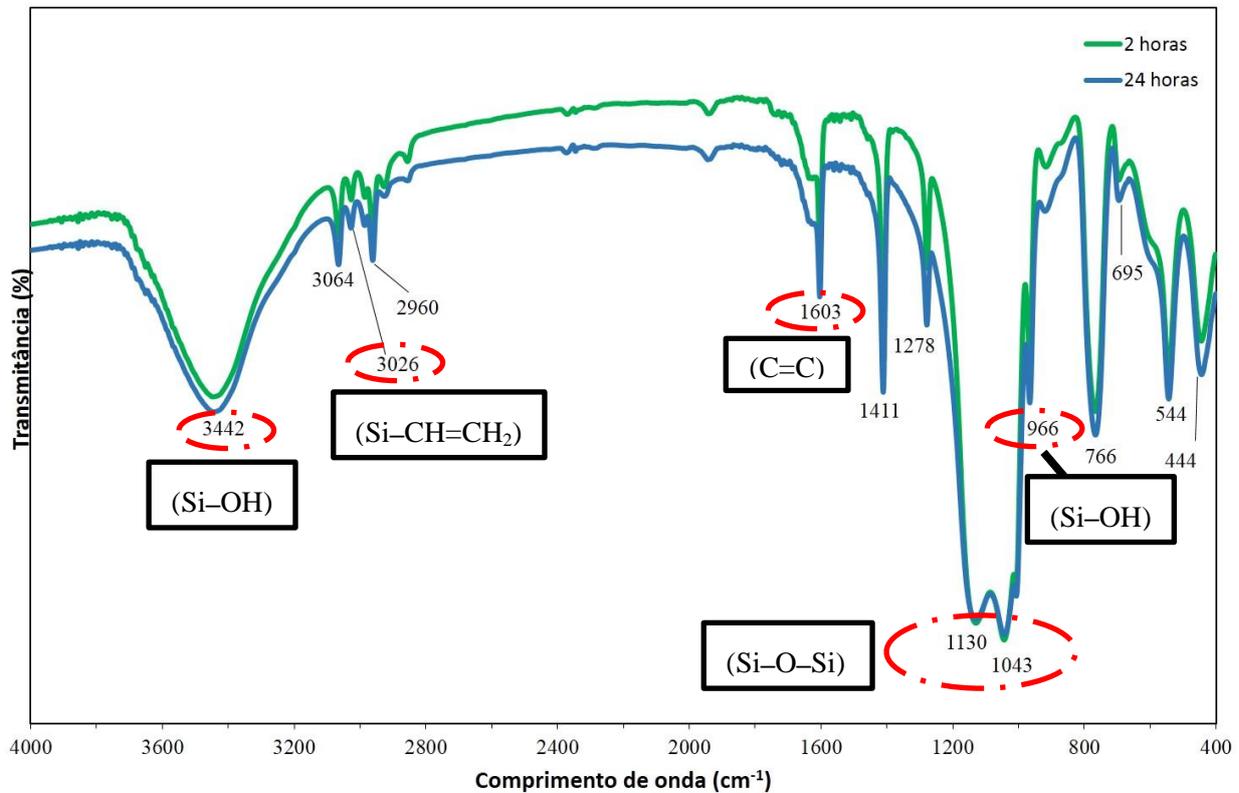


Figura 31 - Espectro no infravermelho, no comprimento de onda de 4000 até 400 cm<sup>-1</sup>, para as soluções de silano VTES com 2 horas e 24 horas de hidrólise curados a 150°C durante 60 min.

#### 5.1.4 Conclusões Parciais

- Pelas análises verificadas através do microscópio eletrônico de varredura, nota-se que nenhuma deposição é visualizada nos substratos que foram revestidos com as soluções de 2 e 24 horas de hidrólise do precursor VTES comparando-os com as micrografias dos substratos sem revestimento (BL e BJ). Entretanto, as análises de EDS comprovam que, embora o filme fino de silano não seja perceptível quando analisado pelo MEV, é possível detectar a presença de silício que é provinda da deposição do silano em ambas análises realizadas nos diferentes substratos, com 2 horas e 24 horas de hidrólise;
- O processo de jateamento causa uma rugosidade irregular, podendo afetar na reprodutibilidade de resultados, pois, quanto mais homogênea for a distância e a altura

entre os picos do perfil superficial da rugosidade, menor será o molhamento da gota sobre a superfície e mais fácil esta será repelida;

- Pela análise de EDS nota-se que há a contaminação do substrato jateado por partículas de óxido de alumina (abrasivo utilizado no processo de jateamento);

- Através do ângulo de contato conclui-se que as amostras revestidas com a solução de 24 horas de hidrólise do silano apresentam maior hidrofobicidade do que nos substratos que foram revestidos com a solução de 2 horas. Ainda, os substratos que passaram pelo processo de jateamento, mostram-se ligeiramente mais hidrofóbicas que as amostras com a superfície lisa.

## 5.2 Ensaios de resistência à corrosão

### 5.2.1 Espectroscopia de impedância eletroquímica

Medidas de potencial de circuito aberto (OCP) foram realizadas com o objetivo de monitorar a estabilização do potencial durante 30 minutos de imersão em solução de NaCl 0,1M, antes de realizar os ensaios de impedância, conforme ilustrado na Figura 32.

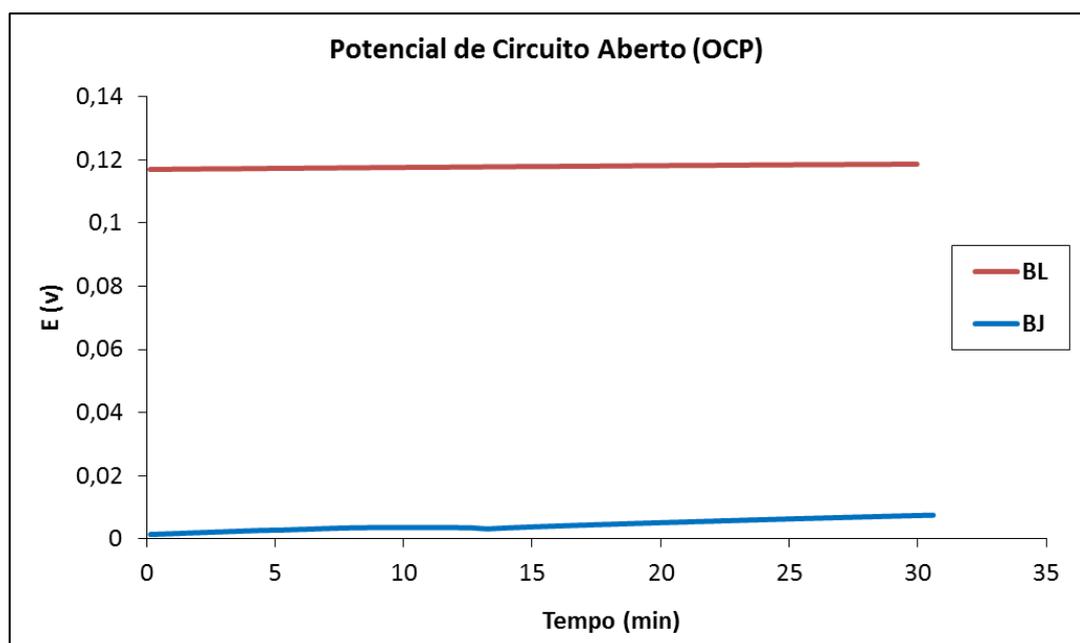


Figura 32 - Curvas de potencial de circuito aberto para as amostras sem revestimento com superfície lisa (BL) e jateada (BJ).

Analisando os valores dos potenciais de circuito aberto, Figura 32, das amostras sem revestimento observa-se uma diferença significativa entre a amostra lisa e a jateada. Esta diferença indica que o substrato com superfície jateada apresenta um potencial mais negativo que o substrato liso devido às irregularidades causadas pelo processo de jateamento, tornando-a quimicamente mais ativa que a amostra BL.

O estudo de Espectroscopia de Impedância Eletroquímica (EIE) foi realizado para avaliar o desempenho da resistência à corrosão dos revestimentos hidrofóbicos formados sobre o aço inoxidável AISI 204. A Figura 33 representa os diagramas de Nyquist e Bode comparando, primeiramente, o substrato lisa e jateado, ambos sem revestimento. Nota-se que o espectro da amostra BL (branca lisa) apresenta maior resistência total que o corpo-de-prova com a superfície jateada. Sabe-se que o jateamento de uma superfície metálica torna-a mais ativa, implicando na diminuição da resistência devido a maior reatividade com a solução eletrolítica. Por outro lado, a amostra BL possui a camada de óxido natural do aço inoxidável e uma estrutura superficial mais homogênea e quimicamente estável.

O gráfico de Bode mostra que o ângulo teta (ou ângulo de fase) para a amostra BJ é menor que a BL quando analisados na mesma frequência (1Hz), indicando que a amostra branca jateada possui propriedades menos capacitiva e uma menor impedância que a amostra BL. Observa-se que as amostras sem revestimento possuem duas constantes de tempo. A constante de tempo em baixa frequência é atribuída à camada de óxido/hidróxido existente no substrato AISI 204 sem revestimento. A segunda constante de tempo, em altas frequências é atribuída à atividade corrosiva. Nesta fase, estudos relatam a existência de uma quantidade significativa de produto de corrosão na superfície do aço inoxidável (23), embora nesses ensaios nenhuma corrosão, visual, foi verificada na superfície das amostras.

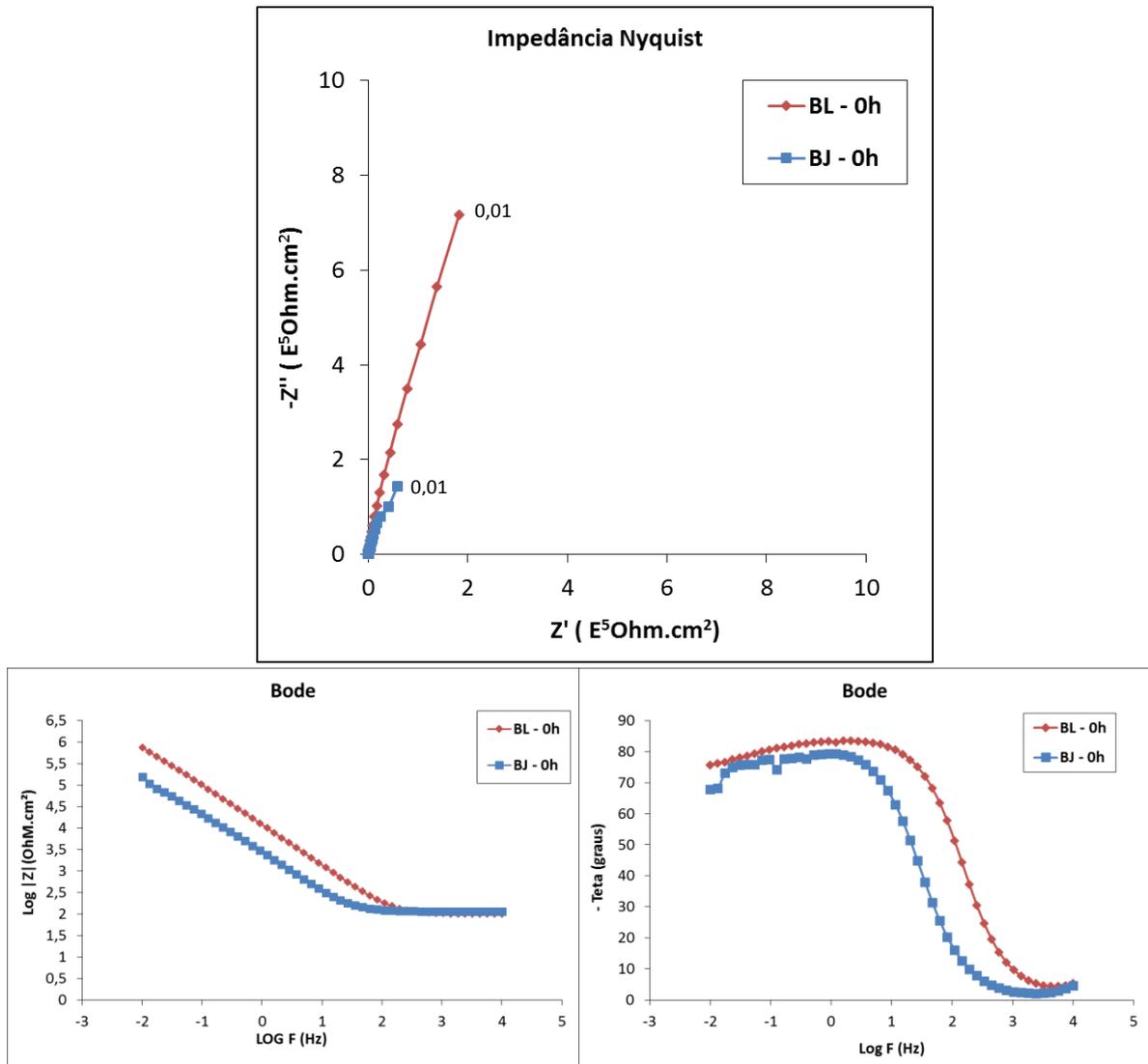


Figura 33 - Gráficos de Nyquist e Bode em 0h de imersão (após OCP) das amostras sem revestimento com superfície lisa e jateada.

Um comportamento semelhante, das amostras BL e BJ, é observado durante todas as análises realizadas em 24, 48, 72 e 96h. A Figura 34 apresenta os resultados após 96h de imersão em solução de NaCl 0,1M. Nota-se que há uma pequena queda na resistência total de ambos os substratos. Este resultado é devido ao aumento da atividade corrosiva proveniente do maior tempo de interação com a solução eletrolítica.

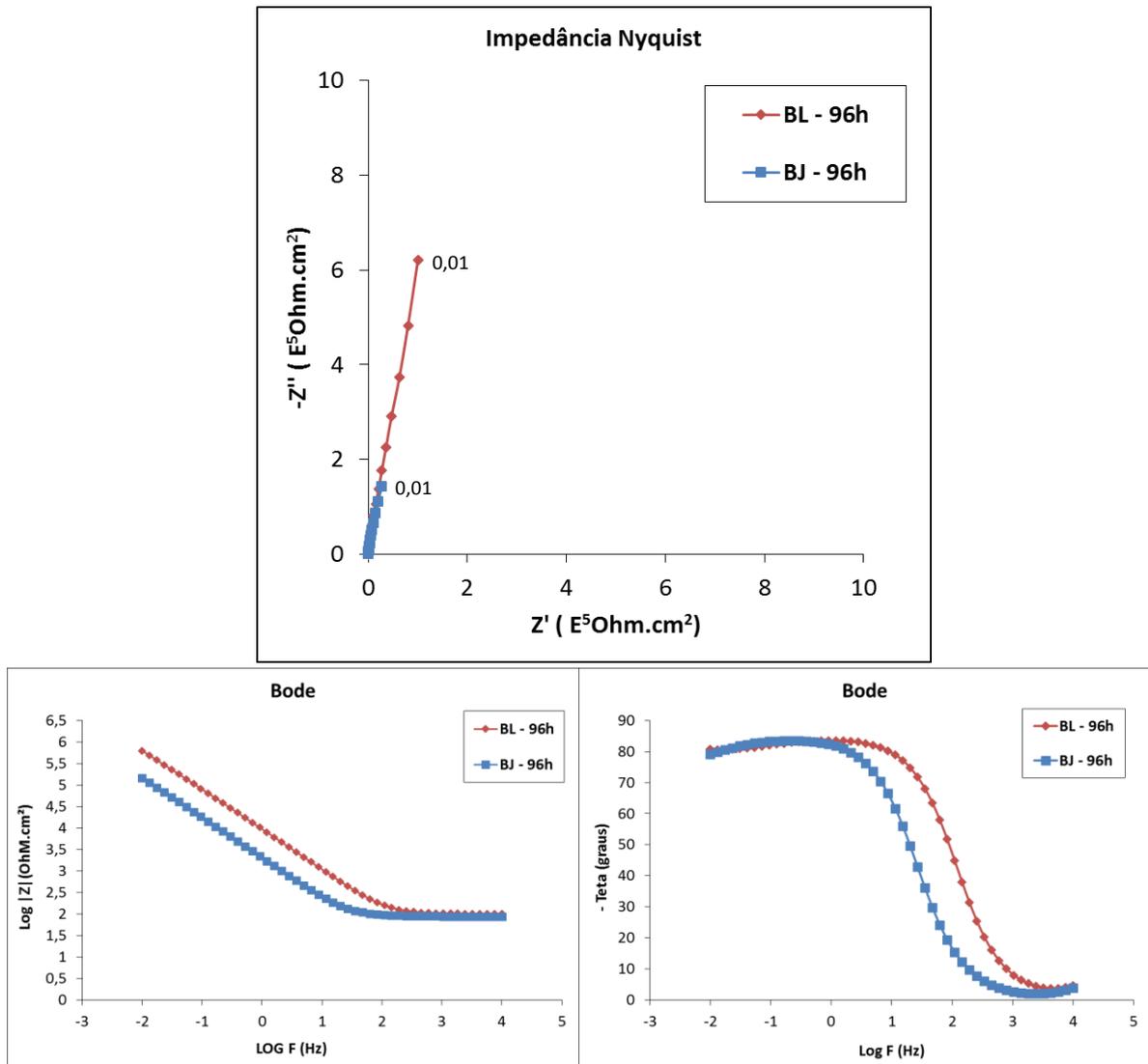


Figura 34 - Gráficos de Nyquist e Bode em 96h de imersão das amostras sem revestimento com superfície lisa e jateada.

A Figura 35 apresenta o potencial de circuito aberto para os sistemas estudados antes da primeira análise de impedância eletroquímica. Os valores dos potenciais de todos os sistemas ficaram muito próximos dos valores de potencial do aço AISI 204 sem revestimento, exceto a amostra 2HJ que apresenta um potencial mais negativo. Este comportamento evidencia que o filme da amostra 2HJ apresenta descontinuidades ou irregularidades na superfície mais significativas do que as demais amostras estudadas.

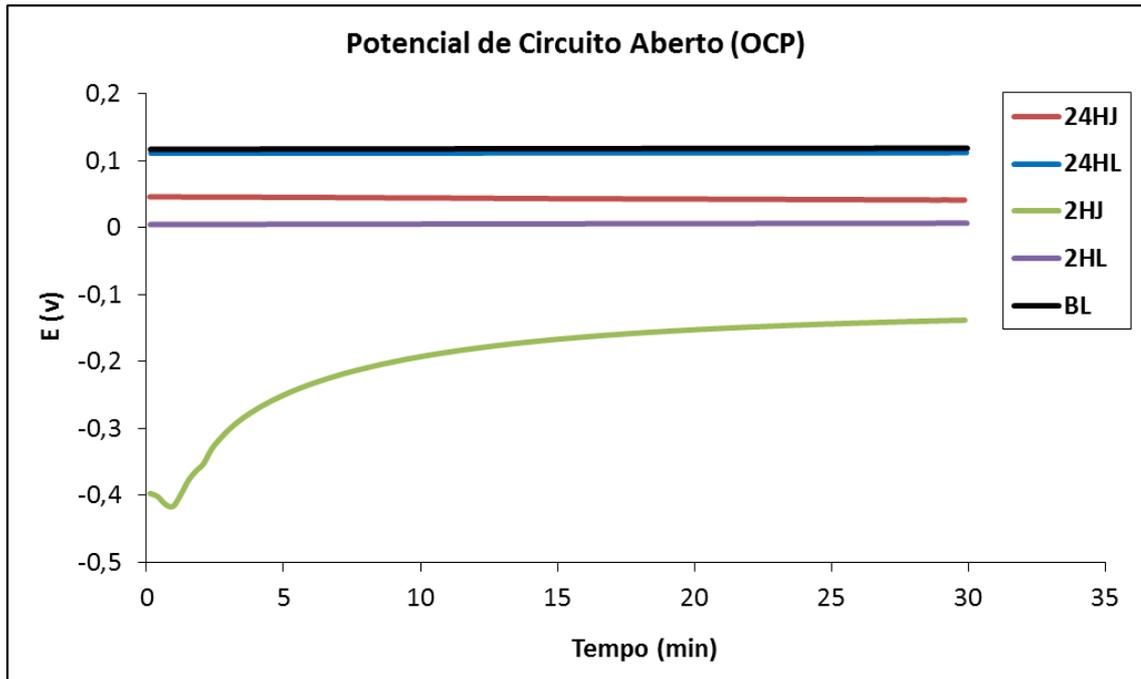


Figura 35 - Curvas de potencial de circuito aberto para os sistemas estudados em solução de NaCl 0,1M.

Na análise de impedância eletroquímica das amostras com o substrato jateado junto com o revestimento hidrofóbico, 2HJ e 24HJ, observa-se um desempenho muito superior do que as amostras com a superfície lisa, 2HL e 24HL, conforme a Figura 36. Neste caso, o corpo-de-prova (CP) 24HJ que apresentou o maior ângulo de contato ( $130,2^\circ$ ) mostrou-se muito mais resistente à corrosão do que as outras amostras, sendo seguida pelos CP's 2HJ ( $118,1^\circ$ ), 2HL e 24HL as quais não apresentaram, entre si, uma diferença relevante na molhabilidade.

Para fins comparativos a amostras BL foi usada, uma vez que ela possui uma melhor resistência do que a amostra BJ. No entanto, quando compara-se todos os substratos estudados verifica-se que, em 0 horas, qualquer amostra com revestimento hidrofóbico apresenta excelente propriedade anticorrosiva em relação ao substrato sem revestimento, e que esta propriedade aumenta, conforme diminui a molhabilidade do substrato (maior ângulo de contato).

No gráfico de Bode, Figura 36 (d), nota-se que a amostra 24HJ possui um comportamento anômalo aos demais ângulos de fase verificados. Duas constantes de tempo podem ser observadas, em baixas frequências é atribuída à presença do filme de silano e,

em altas frequências é devido a um efeito de área onde o revestimento impede o eletrólito de alcançar a superfície reativa do metal (23).

Na amostra 24HJ este aumento do ângulo de fase, em altas frequências, deve-se ao bloqueio de transferência de carga que ocorre entre a solução e o revestimento. Este comportamento, provavelmente, deve-se a maior hidrofobicidade apresentada por esta amostra em relação às demais. O comportamento apresentado em alta frequência das amostras 2HJ, 2HL e 24HL é atribuído à criação de defeitos / rachaduras no revestimento, permitindo que a difusão do eletrólito alcance o substrato mais ligeiramente, esse comportamento é relatado na literatura (23, 24). Nos substratos com a superfície lisa, a diminuição no ângulo de fase ainda pode ser atribuída a maior molhabilidade ou o menor ângulo de contato apresentado por estas amostras.

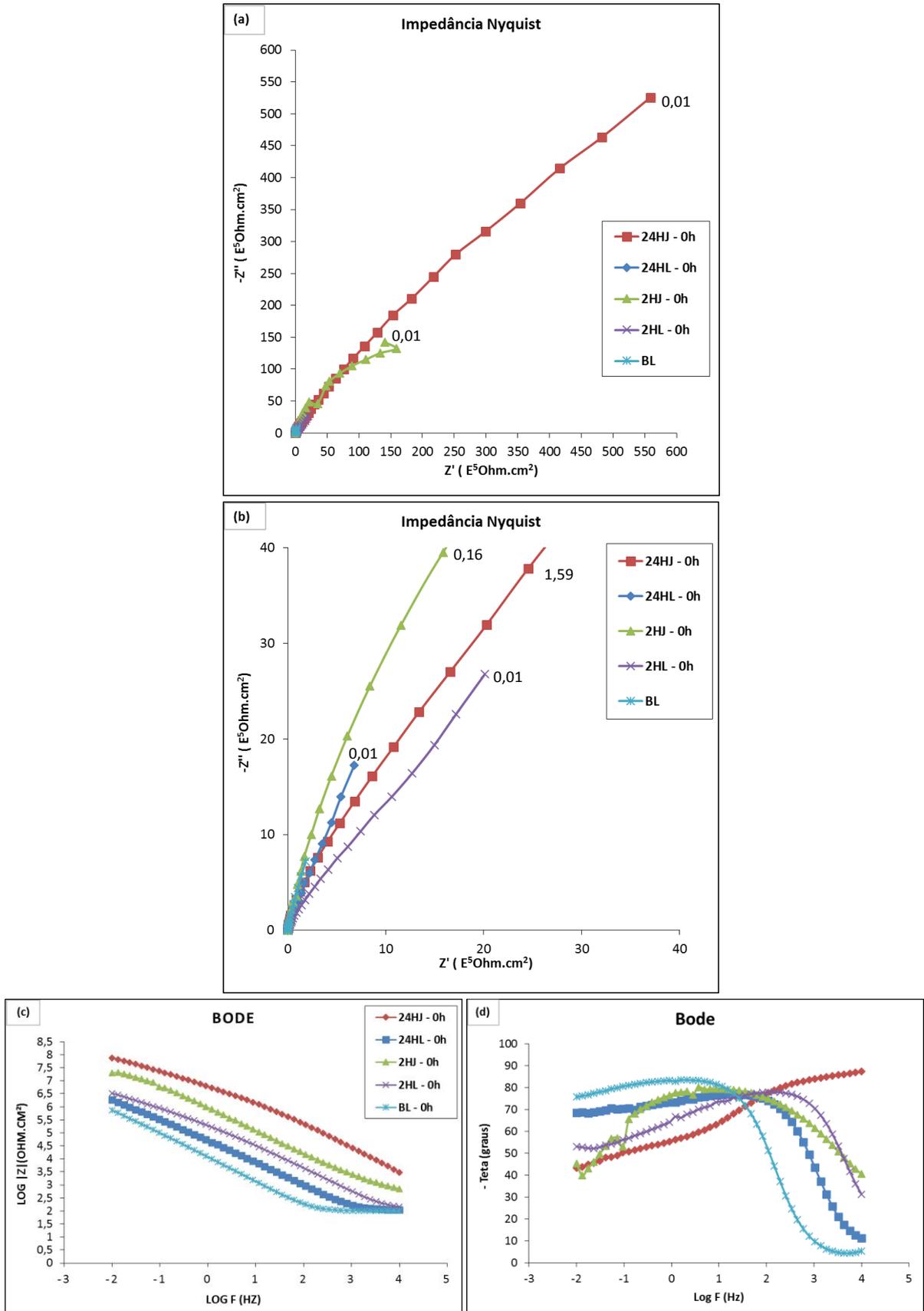


Figura 36 - Gráficos de Nyquist e Bode em 0h de imersão das amostras em NaCl 0,1M (a) das amostras revestidas com silano em diferentes tempos de hidrólise e substratos, (b) amplificação da escala da imagem (a), (c) e (d) os gráficos de Bode.

A Figura 37 mostra os Diagramas de Nyquist e Bode das análises realizadas em 24 horas de imersão na solução de NaCl. Comparando os dados apresentados na Figura 36 com a análise realizada em 0 hora, nota-se que o comportamento das amostras permanece similar, ou seja, a amostra 24HJ continua demonstrando-se mais resistente que as amostras 2HJ > 2HL > 24HL. Porém, todas as amostras, principalmente as que possuem o substrato jateado tiveram mudanças mais significativas, quanto a resistência, do que as amostras que possuem as superfícies lisas. Em outras palavras, o CP 24HJ que possuía, em 0 horas, uma resistência real de  $558 \text{ E}^5\Omega.\text{cm}^2$  passou a apresentar, em 24 horas,  $338 \text{ E}^5\Omega.\text{cm}^2$ . O substrato 2HJ apresentou um acréscimo na resistência real de  $89 \text{ E}^5\Omega.\text{cm}^2$ , apresentando em 24 horas  $229 \text{ E}^5\Omega.\text{cm}^2$ . Enquanto, os substratos sem modificação superficial 2HL e 24HL, apresentavam em 0 horas resistências de  $20 \text{ E}^5\Omega.\text{cm}^2$  e  $6 \text{ E}^5\Omega.\text{cm}^2$  e diminuíram para  $19 \text{ E}^5\Omega.\text{cm}^2$  e  $4,9 \text{ E}^5\Omega.\text{cm}^2$ , respectivamente.

As amostras com a superfície jateada apresentam uma variação consideravelmente grande na resistência ao compararmos com as amostras de superfície lisa, podendo-se dizer que a rugosidade influencia na estabilidade das propriedades do revestimento, tornando-as mais ativas. Outro ponto relevante é a perda das propriedades hidrofóbicas quando o substrato com revestimento é exposto a interação com soluções salinas ou com o pH muito ácido ou básico (19). Van Ooij (27) menciona que o aumento na molhabilidade do filme deve-se a reversão das ligações, devido à hidrólise, dos grupos siloxanos (Si-O-Si) que apresentam caráter hidrofóbico transformando-os em grupos silanóis (Si-OH) que são hidrofílicos. Desta forma, convém associar que vários parâmetros influenciam nas propriedades do revestimento, mas que a rugosidade superficial é o principal fator, pois nas amostras com a superfície lisa uma pequena perda da resistência é conferida conforme o aumento do tempo de análise.

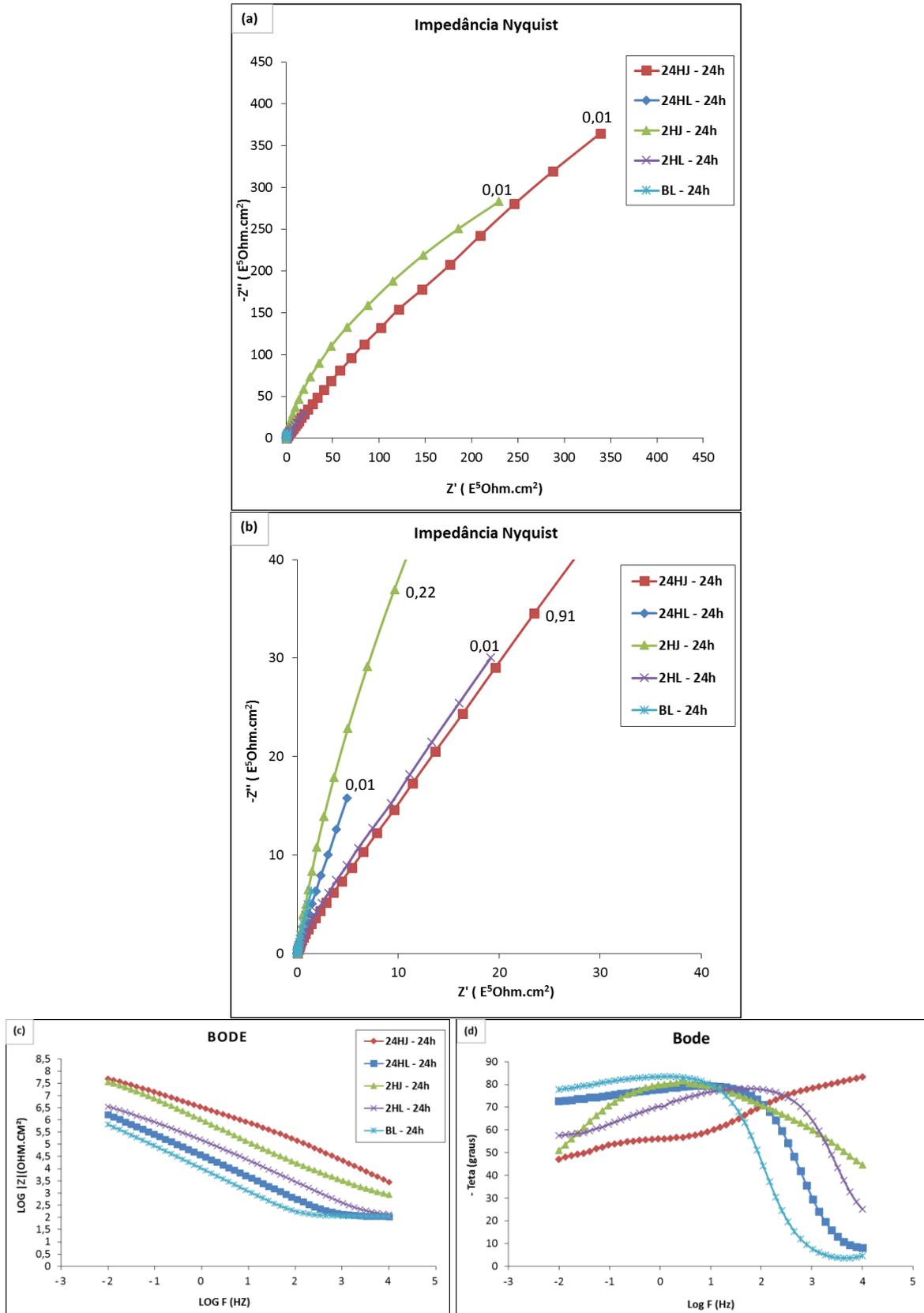


Figura 37 - Gráficos de Nyquist e Bode em 24h de imersão das amostras em NaCl 0,1M (a) revestidas com silano em diferentes tempos de hidrólise e substratos, (b) amplificação da escala da imagem (a), (c) e (d) os gráficos de Bode.

A Figura 38 apresenta os diagramas de Nyquist das análises realizadas em 48, 72 e 96 horas de imersão na solução de NaCl. Observa-se que cada amostra mantém comportamentos similares durante toda a análise. Ou seja, as amostras jateadas sempre apresentam maiores resistências do que as amostras sem preparação superficial (lisa).

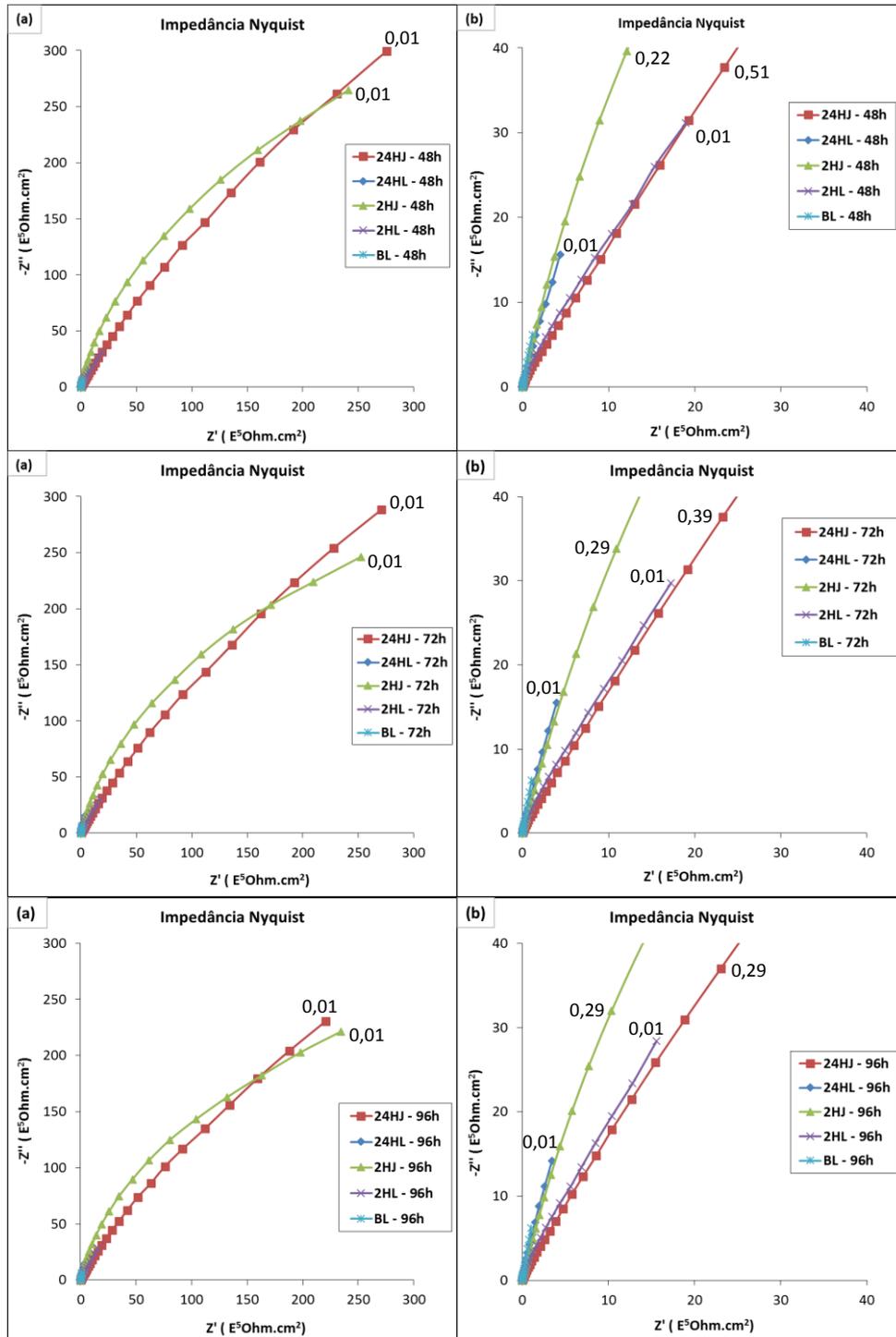


Figura 38 - Gráficos de Nyquist em 48, 72 e 96h de imersão, respectivamente, das amostras em NaCl 0,1M (a) das amostras revestidas com silano em diferentes tempos de hidrólise e substratos e (b) amplificação da escala da imagem (a).

A Figura 39 mostra as variações que ocorrem na resistência real, na frequência de 0,01Hz, em função do aumento do tempo de imersão das amostras representadas na Figura 38. Através da análise dos dados conclui-se que as amostras com a superfície lisa, 2HL, 24HL e BL demonstram-se mais estáveis quanto ao tempo de imersão, apresentando pequenas perdas ou variações na impedância. Enquanto que as amostras com a superfície jateada apresentam maiores oscilações conforme o tempo de análise, destacando-se, principalmente, a amostra 24HJ (48, 72 e 96h). Isso mostra que as superfícies jateadas tornam-se ligeiramente mais ativas a partir do momento que o filme de silano começa a apresentar fissuras, falhas ou perda da propriedade hidrofóbica. Porém, estas amostras ainda possuem uma resistência muito superior do que os substratos lisos, devido à maior hidrofobicidade.

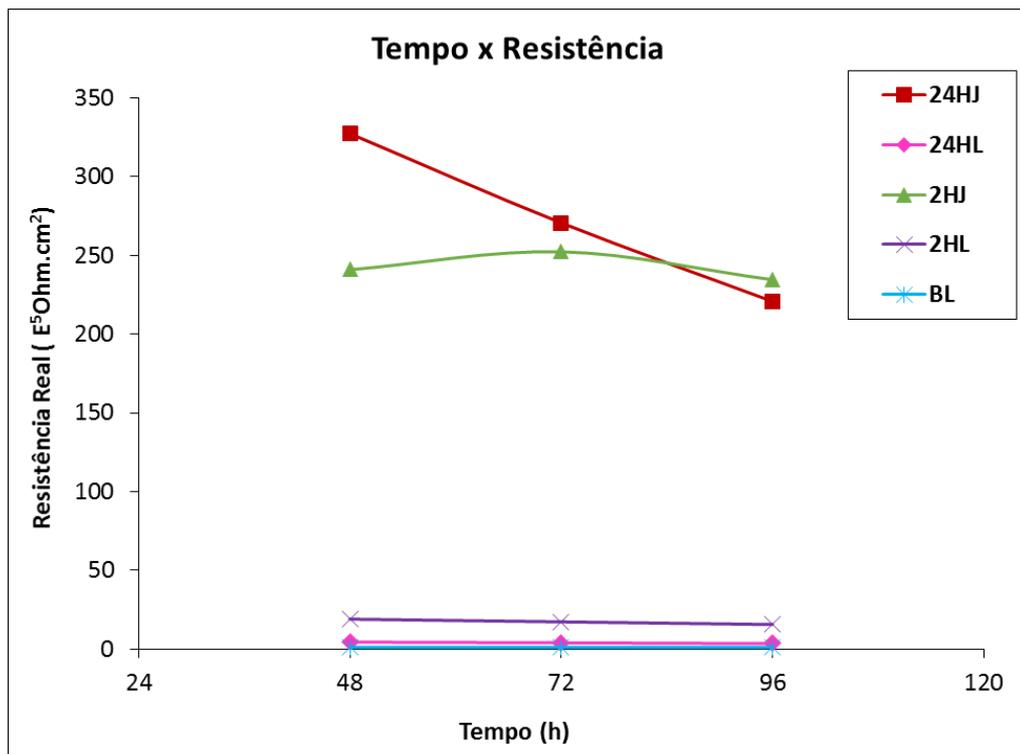


Figura 39 - Gráfico representativo da variação da resistência real na frequência de 0,01 Hz referentes a Figura 38 em 48, 72 e 96 horas em NaCl 0,1M.

Os diagramas de Nyquist e Bode apresentados até o momento comparam os melhores resultados obtidos entre as triplicatas de cada amostra. A partir da Figura 40 serão mostrados os ensaios de espectroscopia de impedância eletroquímica das triplicatas de cada tipo de substrato combinado com os respectivos tempos de hidrólise do silano, as quais

foram apresentadas até agora (24HJ, 24HL, 2HJ, 2HL). A nomenclatura utilizada para as triplicatas seguem como: 24HJ1, 24HJ2, 24HJ3, 2HJ1, 2HJ2, 2HJ3 e assim por diante. Os números 1, 2 e 3 servem apenas como identificação dos substratos entre as triplicatas da mesma amostra, os quais foram mantidos durante os ensaios de EIE e polarização potenciodinâmica.

A Figura 40 mostra os diagramas de Bode e Nyquist das triplicatas da amostra 24HJ em 0h de imersão, lembrando que no segundo gráfico exposto, de Nyquist, há a amplificação da escala e a impedância da amostra 24HJ2 foi ocultada para poder visualizar a reta da amostra 24HJ1. Percebe-se que não há uma reprodutibilidade similar entre as triplicatas da mesma amostra, pois uma destas, no caso a amostra 24HJ2, apresenta a impedância muito superior do que a amostra 24HJ3, a qual demonstra-se intermediária e a amostra 24HJ1 tem um comportamento muito inferior perante os CP's da triplicata. No gráfico de Bode nota-se uma semelhança no comportamento do ângulo de fase das amostras 24HJ2 e 24HJ3. Como discutido anteriormente, o comportamento em baixas frequências é atribuído ao efeito barreira formado pelo filme de silano. Em altas frequências o comportamento dos CP's 24HJ2 e 24HJ3 é devido ao efeito de área onde o filme impede que o eletrólito entre em contato com o metal base, enquanto que na amostra 24HJ1 é devido a falhas ou defeitos presentes no revestimento promovendo a difusão do eletrólito para o substrato (23).

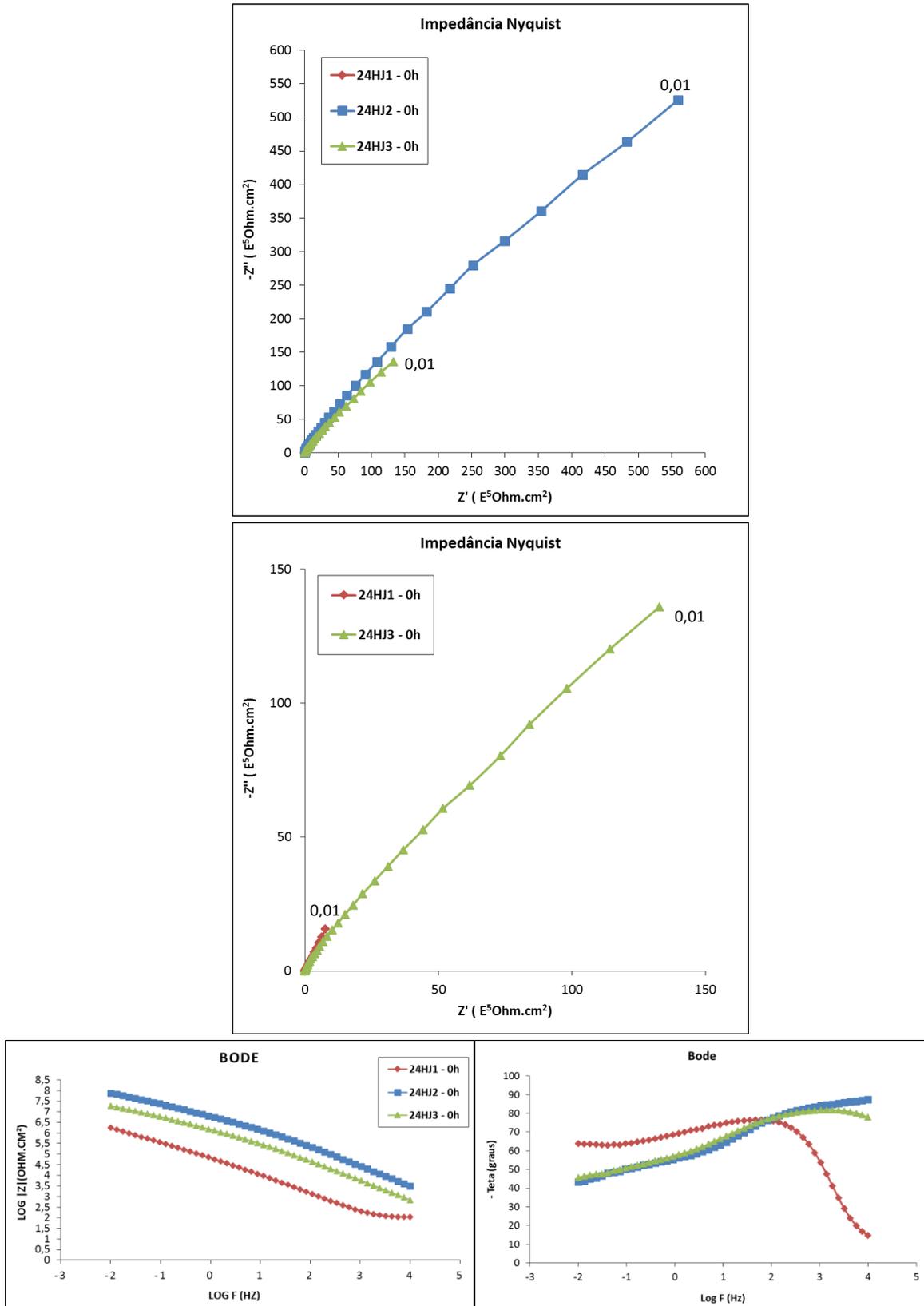


Figura 40 - Bode e Nyquist das triplicatas da amostra 24HJ em 0h de imersão em solução de NaCl 0,1M, com amplificação da escala no segundo gráfico.

A Figura 41 representa os diagramas de Bode e Nyquist das triplicatas da amostra 2HJ. Nota-se, assim como no ensaio anterior (24HJ), que a amostra 2HJ1 apresenta impedância superior que os CP's 2HJ3 e 2HJ2.

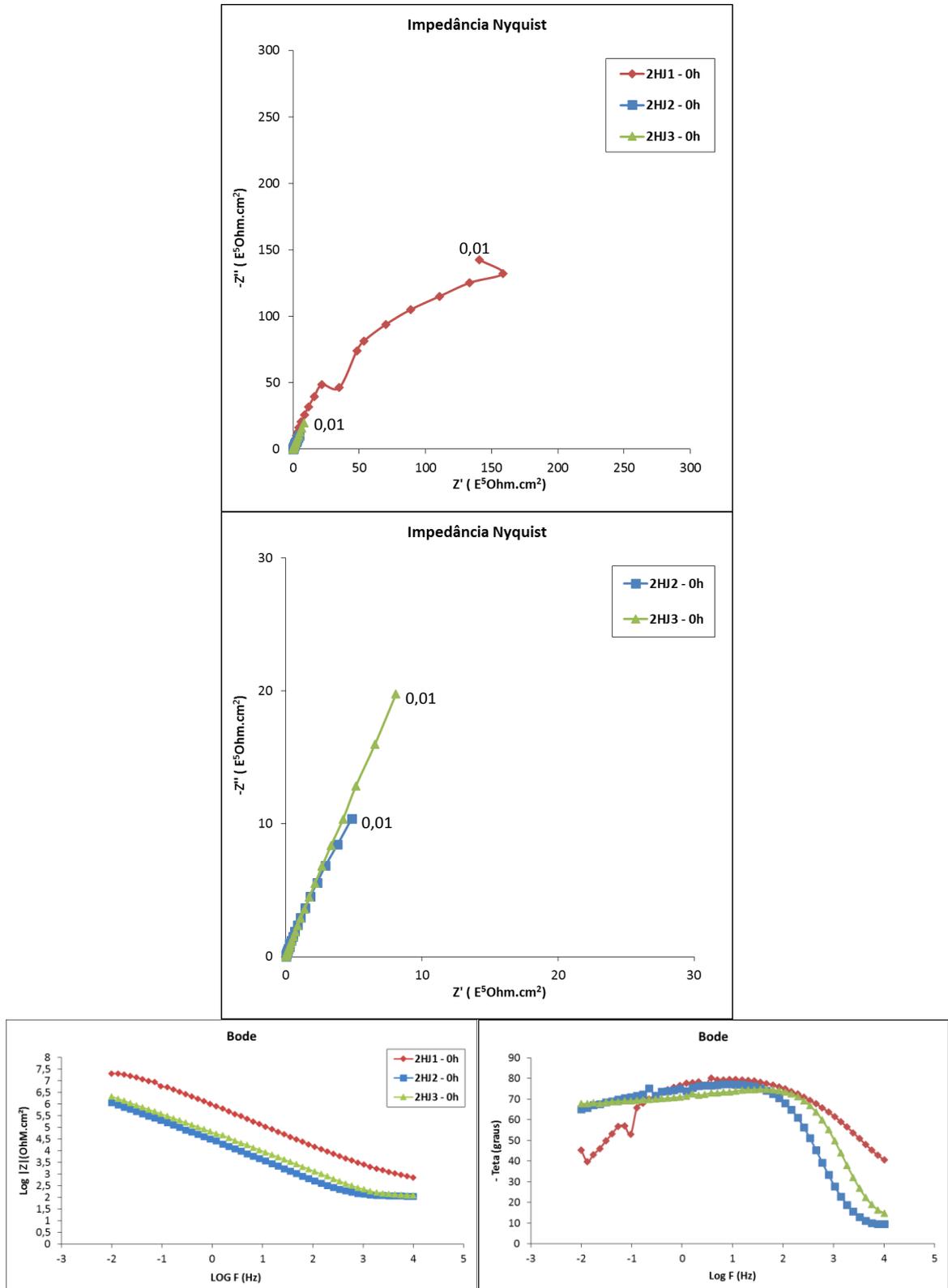


Figura 41 - Bode e Nyquist da triplicata da amostra 2HJ em 0h de imersão em solução de NaCl 0,1M, com amplificação da escala no segundo gráfico.

Através da Figura 42 percebe-se que as triplicatas da amostra 24HL apresentam impedâncias mais semelhantes. Ressaltando que estas amostras possuem uma estrutura superficial mais homogênea do que os substratos jateados, a deposição do silano pode ter ocorrido mais homogêneamente. Mas, ainda nota-se que há pequena diferença na resistência total das amostras 24HL3, 24HL2 e 24HL1.

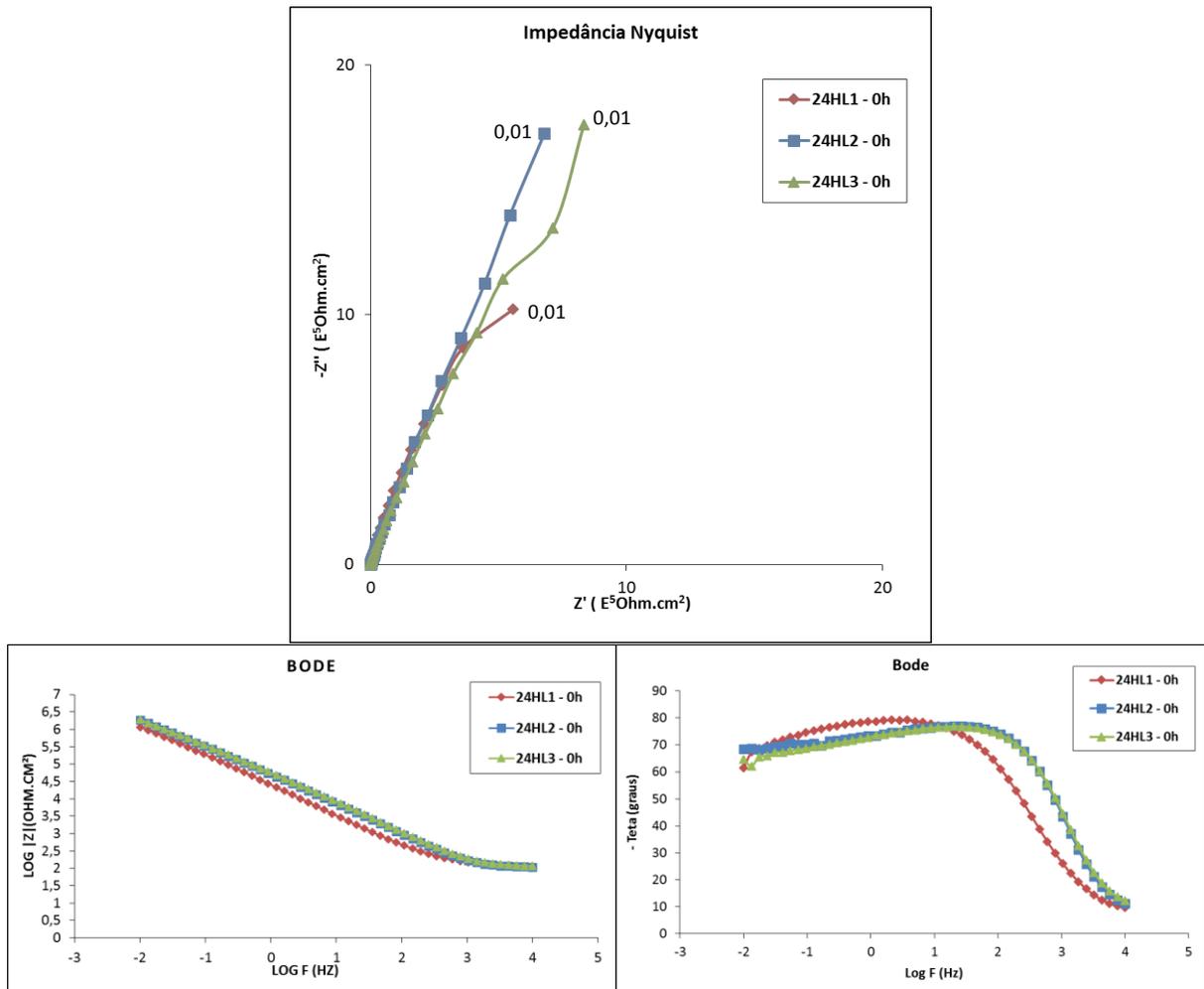


Figura 42 - Bode e Nyquist da triplicata da amostra 24HL em 0h de imersão em solução de NaCl 0,1M.

Na triplicata da amostra 2HL, Figura 43, é mais perceptível essa diferença existente entre as amostras, mesmo utilizando substratos superficialmente lisos. Nota-se que a amostra 2HL3 apresenta-se mais resistente que 2HL1 e 2HL2.

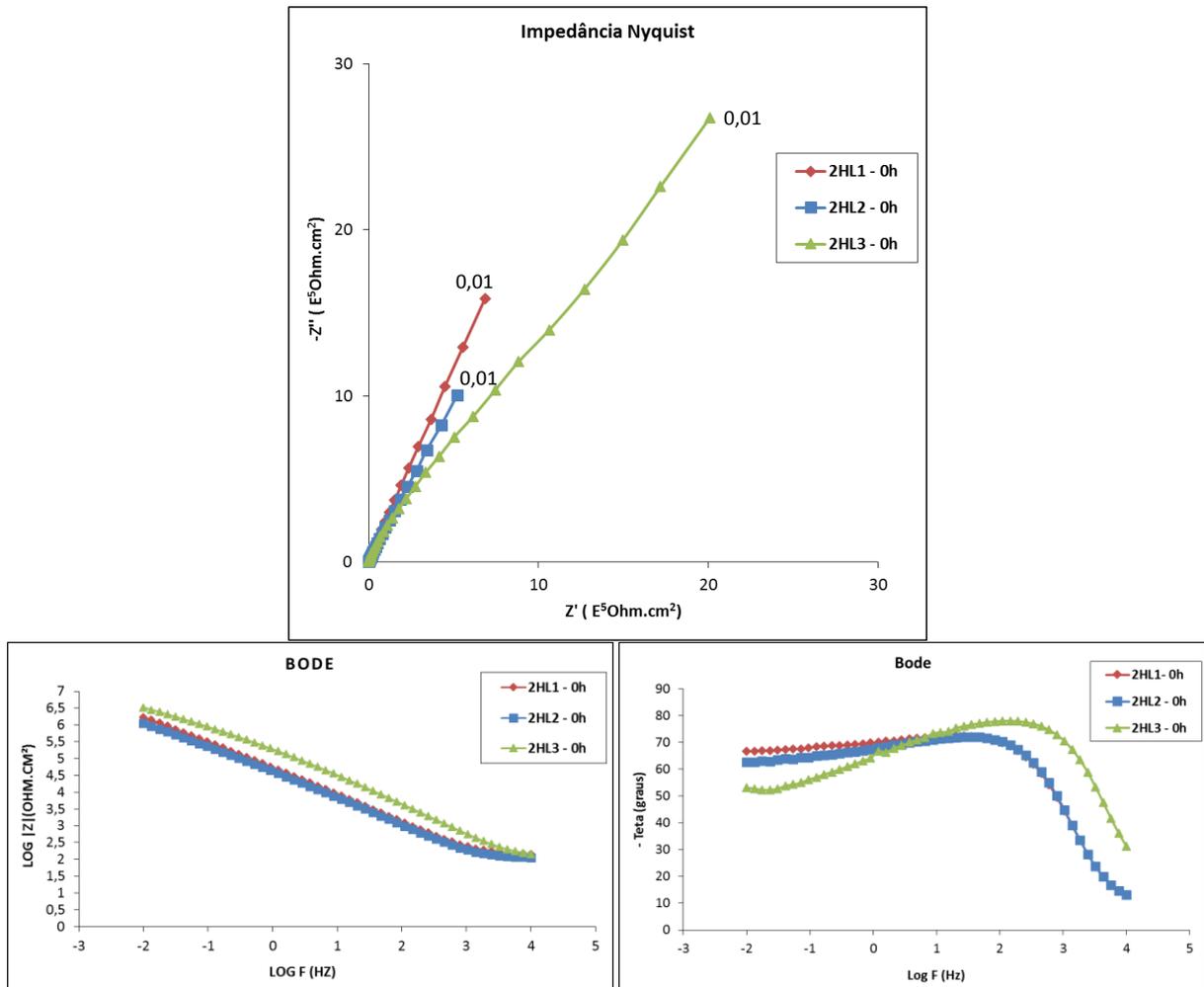


Figura 43 - Bode e Nyquist da triplicata da amostra 2HL em 0h de imersão em solução de NaCl 0,1M.

Observando os diagramas de Nyquist, percebe-se que a diferença da resistência das triplicatas das amostras 24HJ e 2HJ (superfície jateada) demonstram-se mais acentuadas do que as triplicatas das amostras com a superfície lisa (24HL e 2HL). Uma das hipóteses para esta diferença é causada pela irregularidade superficial dos picos e vales dos substratos jateados. Uma vez que, quanto mais regular e homogêneo os picos e os vales obtidos pelo jateamento, maior será a hidrofobicidade. Convém observar que o processo de jateamento é realizado manualmente, podendo apresentar um perfil de rugosidade diferente no mesmo substrato dependentemente do local de análise, como observado nas imagens do MEV. Desta forma, chega-se à conclusão que o local de análise pode influenciar fortemente nos resultados obtidos, sabendo que em um mesmo substrato, pontos podem apresentar maior hidrofobicidade que outros, conforme mostra a Figura 44, que apresenta a imagem de gotas de água depositadas sobre o substrato 24HJ. Nota-se que as gotas tem comportamento mais

hidrofóbico na região central da amostra do que nas margens, onde tem a formação de semi-esferas.

A outra hipótese, já que os substratos lisos também apresentaram diferença na resistência, porém menos significativos, é que a primeira amostra imersa na solução irá interagir com maior quantidade de grupos de silano hidrolisados, assim, a deposição e a formação da camada de silano será mais densa, enquanto que o segundo e, conseqüentemente, o terceiro substrato imerso, uma menor quantidade de grupos Si-OH estará disponível na solução para interagir com o substrato. Desta forma, conclui-se que até agora, todas estas diferenças apresentadas na irreprodutibilidade das triplicatas são causadas principalmente porque os três substratos foram imersos na mesma solução.

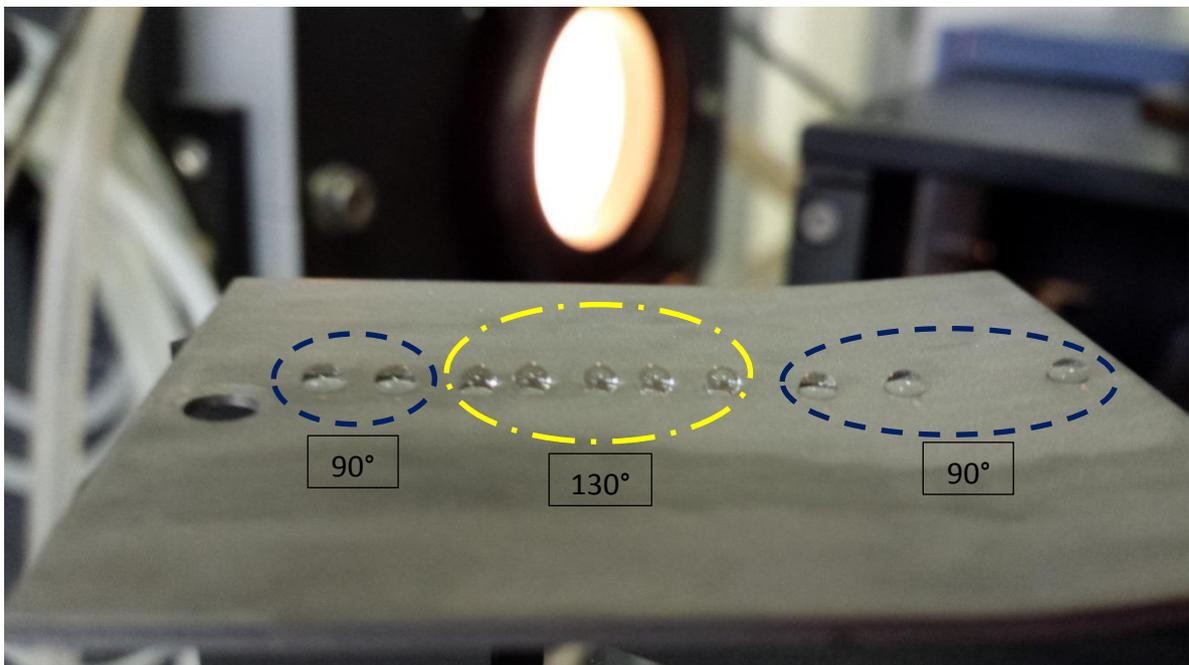


Figura 44 - Foto do CP 24HJ mostrando a irregularidade superficial quanto ao ângulo de contato dependendo do local de análise.

A fim de comprovar as hipóteses acima mencionadas, dois procedimentos foram adotados. No primeiro, duas soluções foram preparadas para fazer a imersão dos substratos controlando a primeira peça revestida, a segunda e a terceira. Em uma das soluções 3 substratos com superfície lisa foram imersas e na outra solução, 3 substratos jateados. Em ambas soluções, o tempo de hidrólise do silano foi de 2 horas. Para diferenciar a

nomenclatura destas amostras com as demais já mencionadas, adicionou-se no lado de cada nome os números 1, 2 e 3, indicando a ordem da primeira imersa 2HL1 -1- 0h, a segunda 2HL2 -2- 0h e a terceira amostra imersa na solução sol-gel 2HL3 -3- 0h. Para a amostra com a superfície jateada, foi seguido o mesmo procedimento da nomenclatura, alterando apenas o “L” pelo “J”. O segundo procedimento adotado será explicado posteriormente.

A Figura 45 mostra os diagramas de Nyquist e Bode, com amplificação da escala no segundo gráfico apresentado, em 0 horas de imersão em NaCl, das triplicatas da amostra 2HL controlando a ordem de imersão na solução sol-gel. Pela análise do gráfico, nota-se que o CP 2HL1 -1- 0h o qual foi o primeiro a entrar em contato com a solução, apresenta uma resistência total superior aos demais substratos que foram imersos sequencialmente na solução. Isto indica que uma das influências da irreprodutibilidade das triplicatas é devido a imersão das amostras na mesma solução, sendo que, sempre o primeiro substrato vai apresentar maiores impedância porque, provavelmente, esta amostra apresentará uma camada mais densa de silano e conseqüentemente uma barreira mais protetora e homogênea.

Outra questão é que estas amostras foram preparadas e analisadas no mesmo dia. É notável que estas amostras apresentam um espectro muito maior do que na análise da triplicata 2LH – 0h, Figura 43, as quais foram analisadas por EIE 2 dias após o preparo dos CP's. Comparando numericamente, a primeira amostra imersa na solução, 2HL1 -1- 0h, apresenta uma resistência real de aproximadamente  $14000 \text{ E}^5\text{Ohm.cm}^2$  enquanto que na triplicata apresentada na Figura 43, a resistência da primeira amostra revestida é  $20 \text{ E}^5\text{Ohm.cm}^2$ .

Esses resultados indicam que o tempo de estocagem de amostras revestidas tem influência na resistência do revestimento [39].

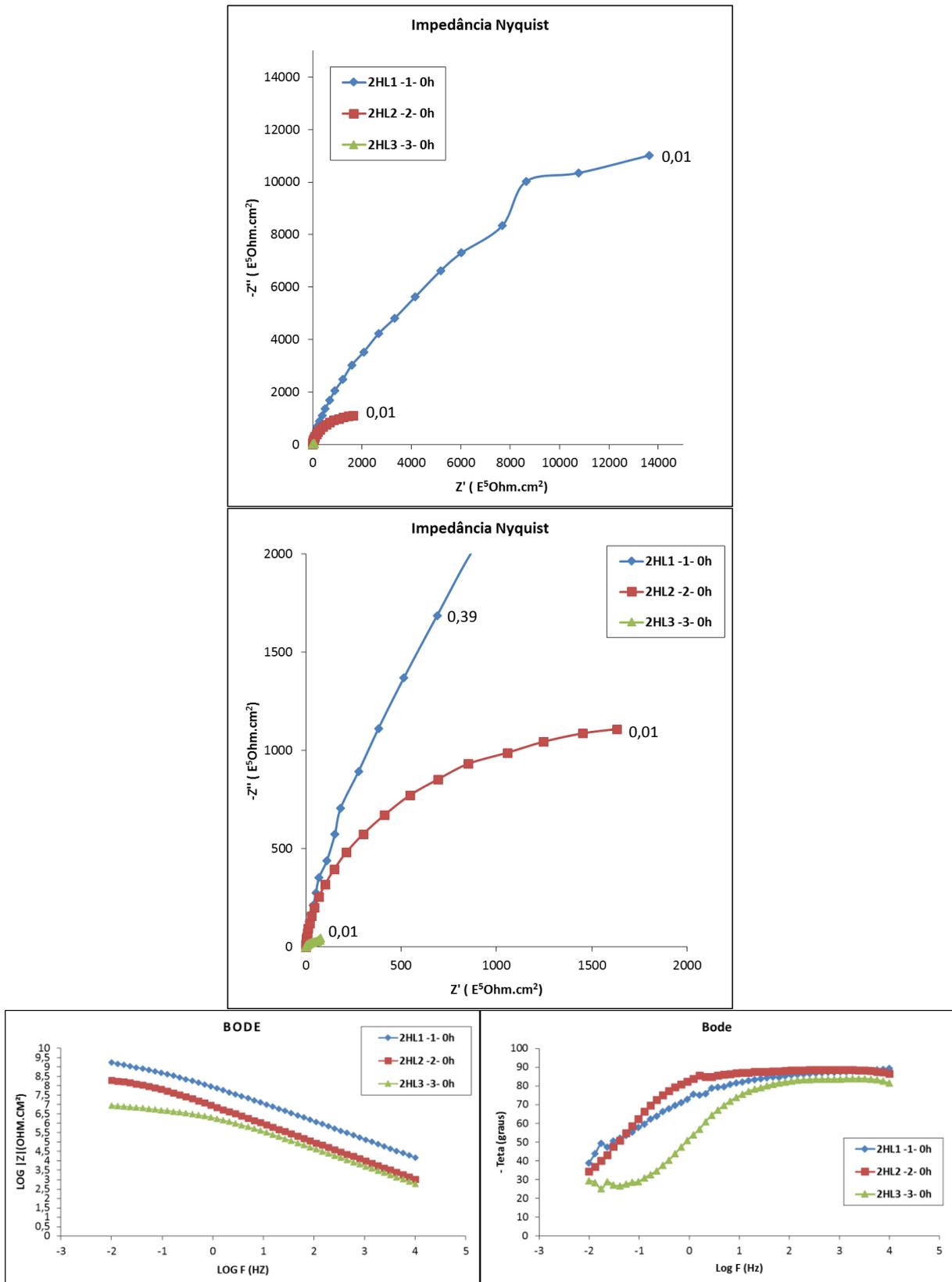


Figura 45 - Bode e Nyquist da triplicata da amostra 2HL em 0h de imersão em solução de NaCl 0,1M controlando a ordem de imersão das amostras.

A Figura 46 apresenta os gráficos de Bode e Nyquist em 24 horas de imersão das amostras com a superfície lisa. Percebe-se uma diminuição considerável na impedância de todas as amostras ao compararmos com as amostras analisadas em 0 horas de interação com a solução de NaCl, visto que em 0 horas a resistência da amostra 2HL1 -1- 0h era  $14000 \text{ E}^5\text{Ohm.cm}^2$  e passou a apresentar, aproximadamente,  $6000 \text{ E}^5\text{Ohm.cm}^2$  em 24h. Porém, na Figura 47, em 48h de imersão, nota-se uma estabilização na resistência. Esta alteração significativa na impedância que ocorre nas primeiras 24 horas de análise deve-se a estabilização do sistema, ou seja, o tempo de OCP (30 min) não é suficiente para estabilizar as fortes interações que ocorrem entre a superfície da amostra e a solução eletrolítica.

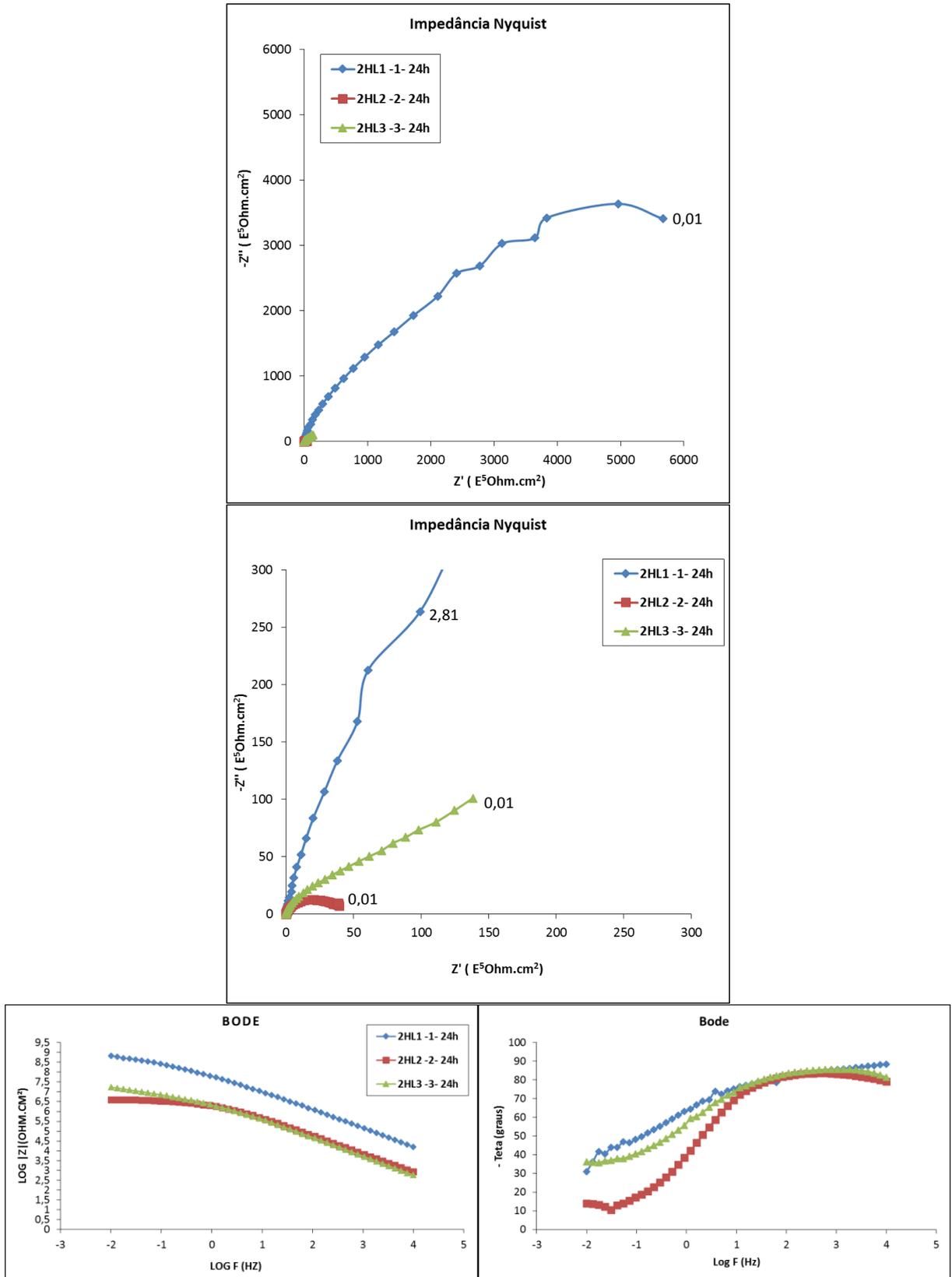


Figura 46 - Bode e Nyquist da triplicata da amostra 2HL em 24h de imersão em solução de NaCl 0,1M controlando a ordem de imersão das amostras.

A figura 47 mostra a análise realizada em 48 da triplicata das amostras 2HL controlando a ordem de imersão.

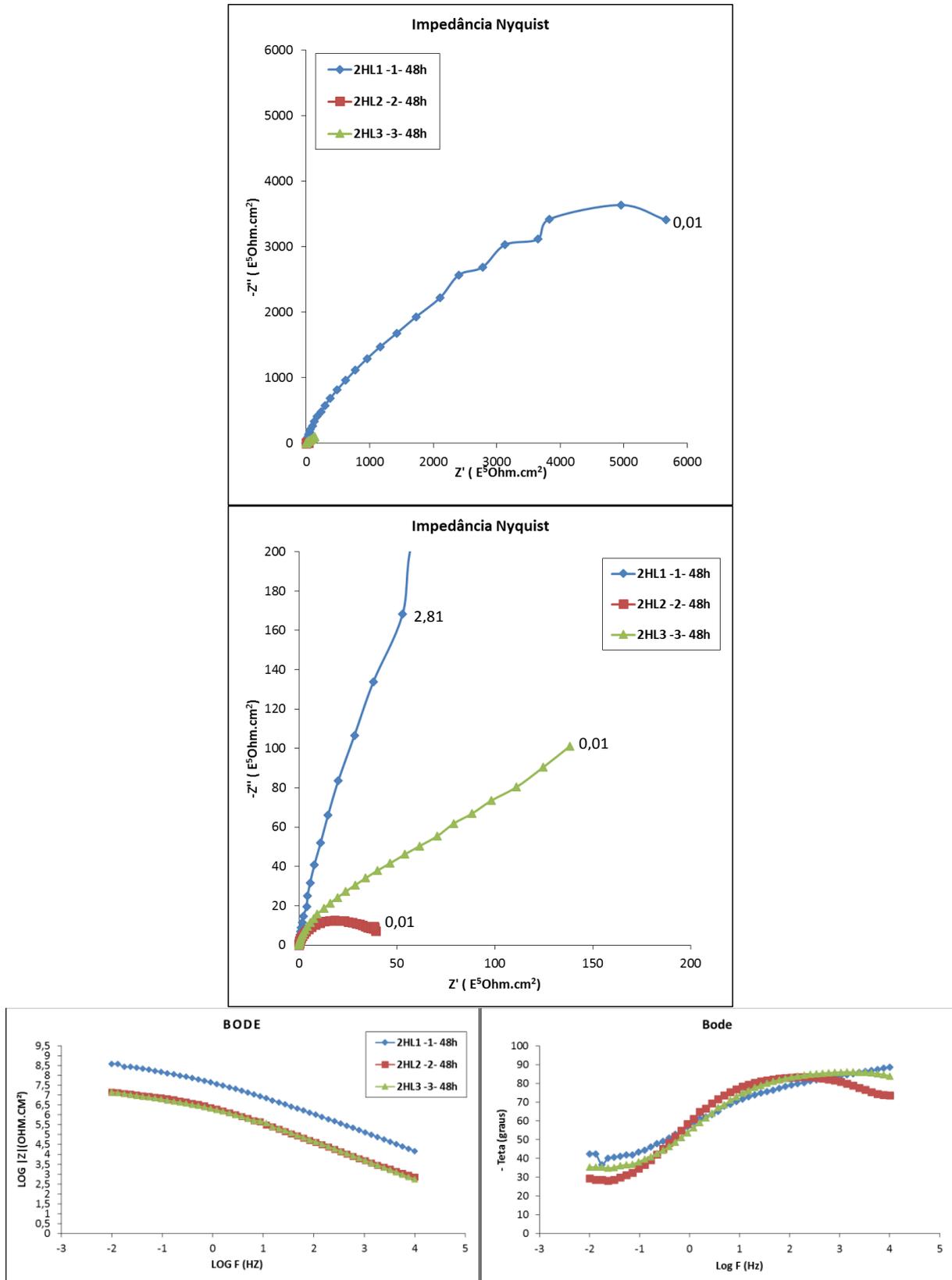


Figura 47 - Bode e Nyquist da triplicata da amostra 2HL em 48h de imersão em solução de NaCl 0,1M controlando a ordem de imersão das amostras.

A Figura 48 apresenta os diagramas de Bode e Nyquist da triplicata das amostras 2HJ, em 0h, controlando a ordem de imersão dos substratos. A impedância da amostra 2HJ1 -1- 0h é notavelmente superior do que os CP's, em ordem, 2HJ2 -2- 0h e 2HJ3 -3- 0h. Isto comprova que nos substratos jateados, além das irregularidades da rugosidade, a ordem de imersão também afeta a irreprodutibilidade das impedâncias obtidas entre as triplicatas.

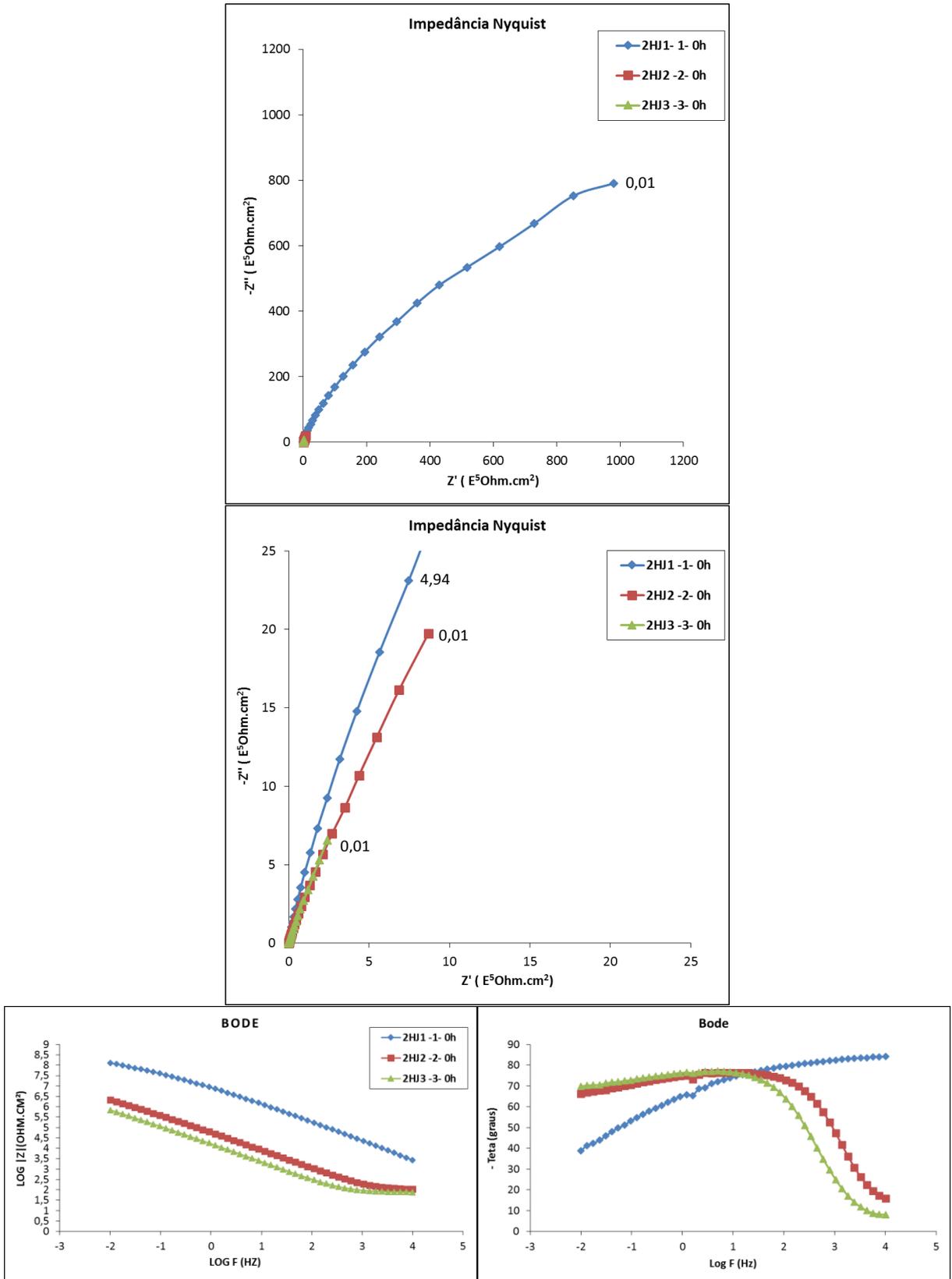


Figura 48 - Bode e Nyquist da triplicata da amostra 2HJ em 0h de imersão em solução de NaCl 0,1M controlando a ordem de imersão das amostras.

O segundo procedimento realizado para comprovar a diferença existente nas impedâncias entre as triplicatas da mesma amostra, foi realizar a imersão dos substratos na solução sol-gel ao mesmo tempo. Desta forma, todos os substratos foram revestidos com a mesma quantidade de silano hidrolizado disponível na solução. A Figura 49 mostra o esquema adotado para realizar a imersão dos substratos.



Figura 49 - Foto da imersão tripla dos substratos com superfície lisa em solução sol-gel com duas horas de hidrólise do silano VTES.

A nomenclatura utilizada para estas amostras, foi acrescida pela sigla IMT (imersão no mesmo tempo). Os resultados obtidos pelo ensaio de EIE da amostra 2HL, em 0h, mostram similaridade nas impedâncias conforme segue a Figura 50. Tendo em vista que a análise destas amostras foram realizadas um dia posterior ao preparo dos CP's, percebe-se que a resistência é menor do que as amostras analisadas anteriormente, as quais foram controladas perante a ordem de imersão na solução.

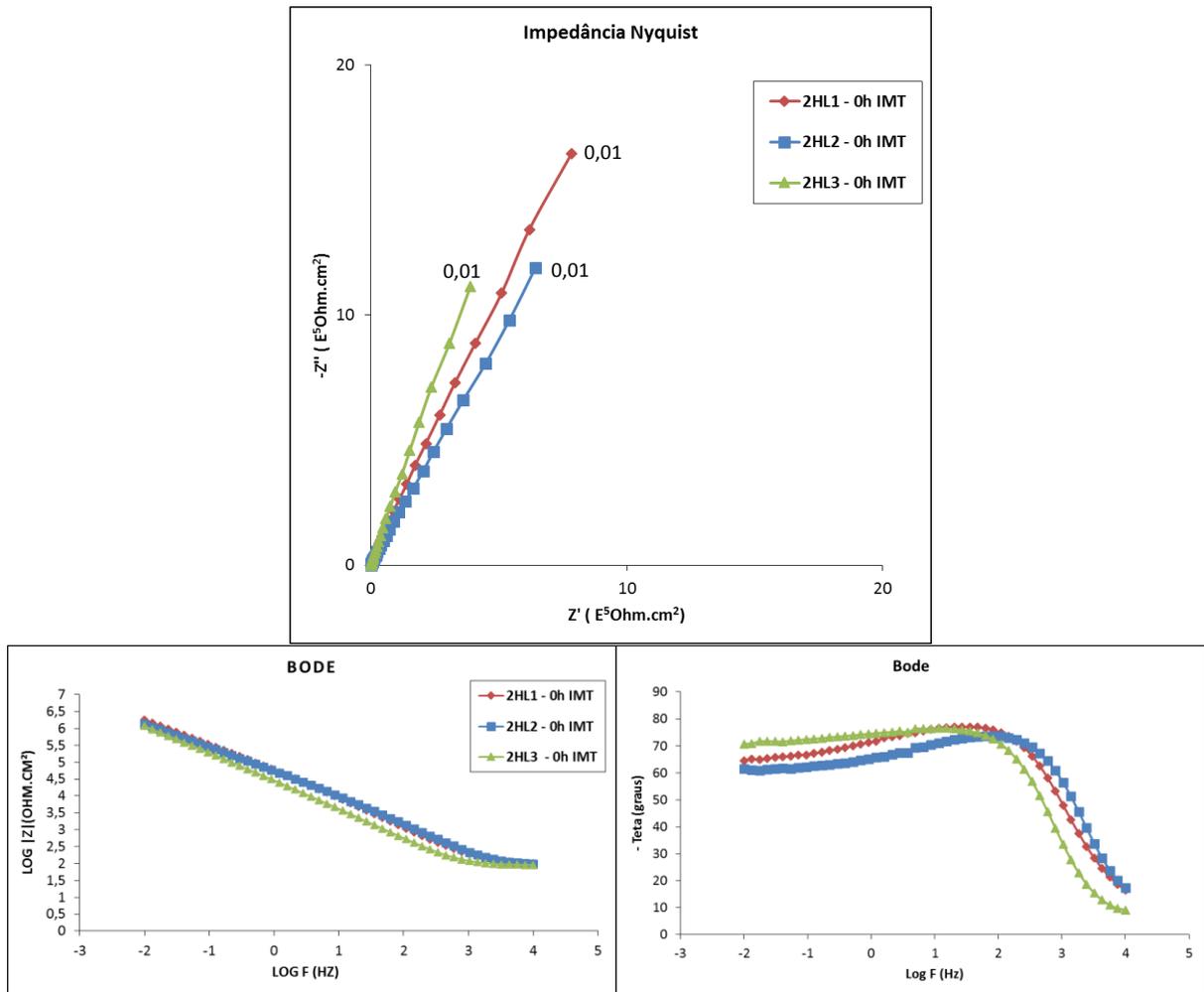


Figura 50 - Bode e Nyquist da triplicata da amostra 2HL em 0h de imersão em solução de NaCl 0,1M.

A Figura 51 mostra as impedâncias realizadas com o substrato liso em 24 horas de imersão em NaCl. Constata-se que há coerência nos dados com os resultados verificados em 0 horas, Figura 50. Nota-se que os gráficos de Bode também apresentam-se similares em baixas e altas frequências indicando, respectivamente, o efeito protetor do revestimento e a presença de defeitos superficiais no filme facilitando a difusão eletrolítica da solução.

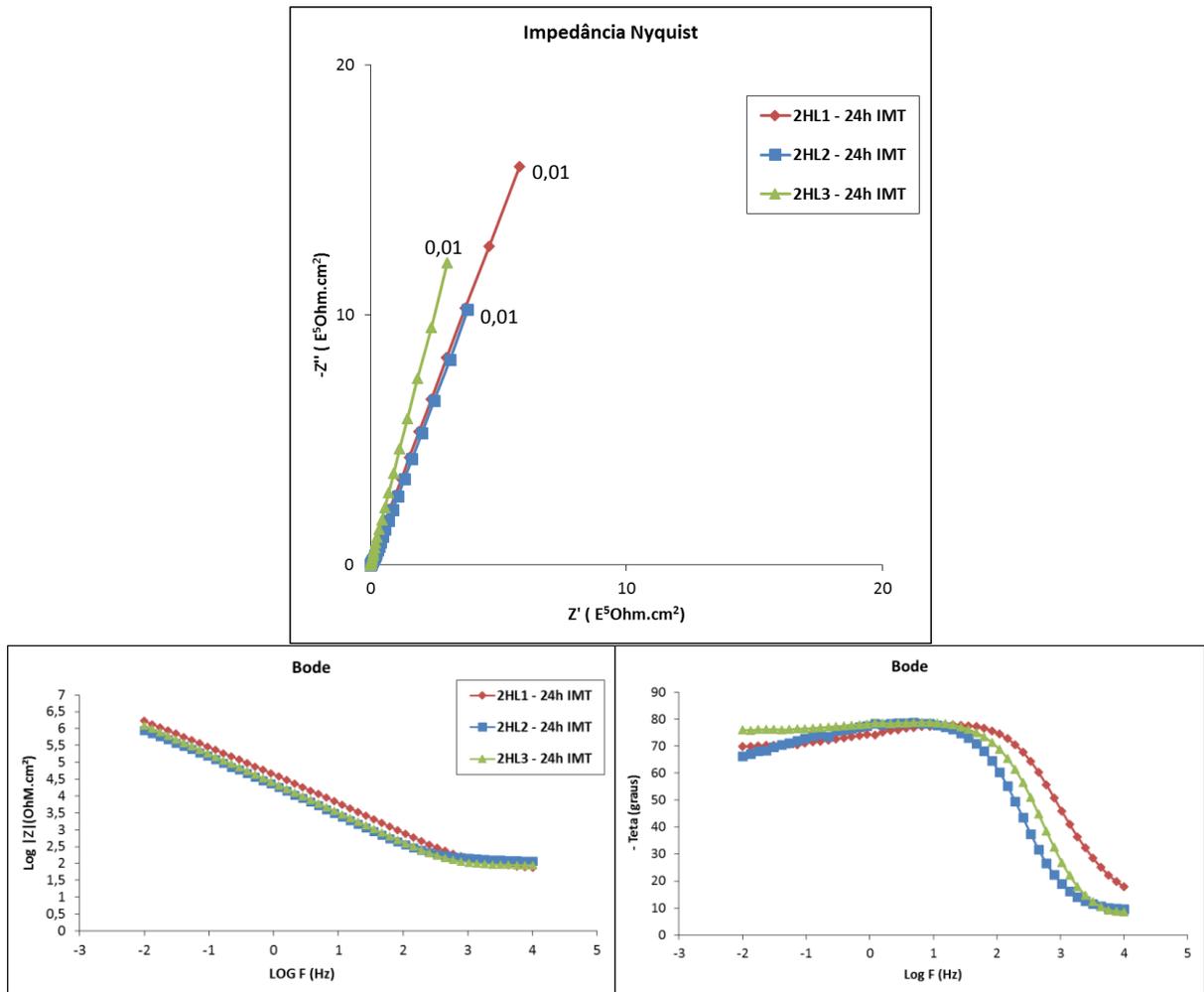


Figura 51 - Bode e Nyquist da triplicata da amostra 2HL em 0h de imersão em solução de NaCl 0,1M.

Entretanto, ao verificar as impedâncias da amostra 2HJ – 0h IMT, Figura 52, nota-se que a amostra 2HJ3 – 0h IMT possui uma curva bastante distinta das outras. Ainda, no segundo gráfico de Nyquist, as amostras 2HJ1 e 2HJ2 não apresentam similaridade nas impedâncias. Este comportamento permanece na análise de realizada em 24 horas, conforme segue a Figura 53.

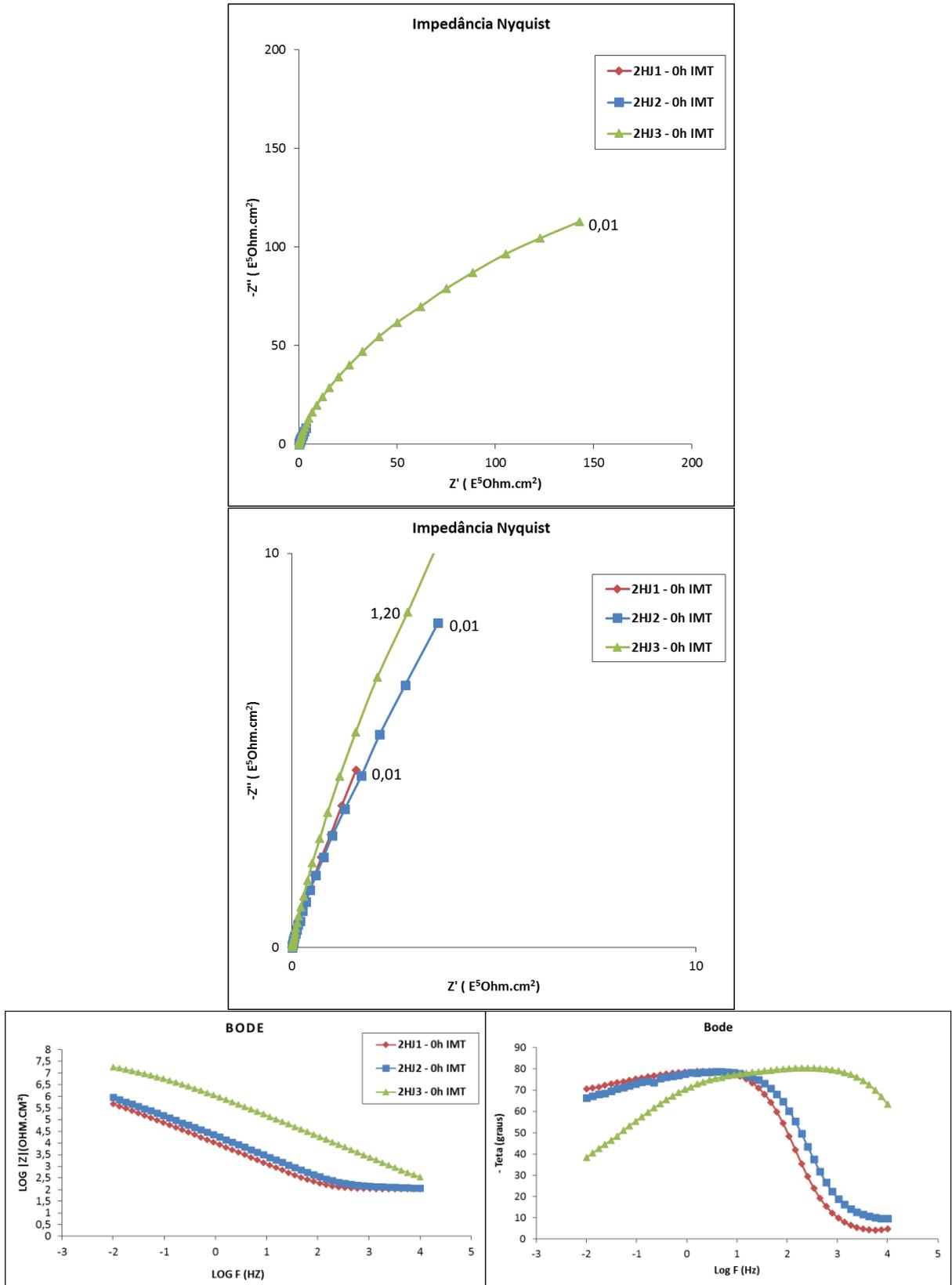


Figura 52 - Bode e Nyquist da triplicata da amostra 2HJ em 0h de imersão em solução de NaCl 0,1M.

A Figura 53 mostra os diagramas de Bode e Nyquist das análises realizadas nas amostras 2HJ - IMT em 24 horas.

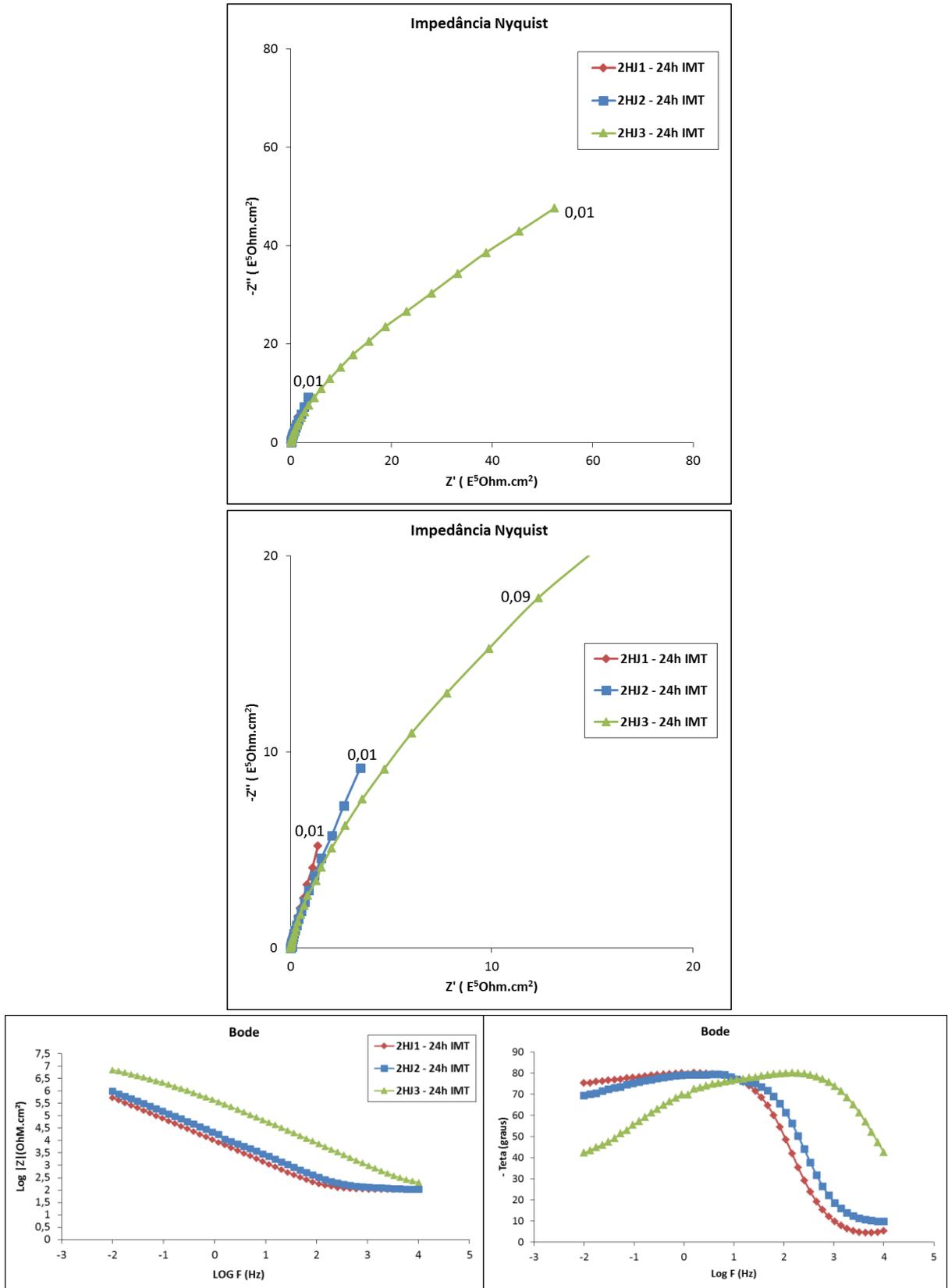


Figura 53 - Bode e Nyquist da triplicata da amostra 2HJ em 24h de imersão em solução de NaCl 0,1M.

Ao verificar as amostras utilizadas neste ensaio, as quais foram imersas na solução ao mesmo tempo, percebe-se que, conforme Figura 54, o substrato à esquerda da imagem apresenta uma aparência visual de superfície seca enquanto que a amostra à direita representa um aspecto molhado oleoso.

Esta diferença indica que em alguns pontos do substrato a deposição do filme ocorre melhor do que em outros. Nestas regiões onde apresentam a superfície molhada, devido a deposição do filme de silano, ao colocar em interação com partículas de água percebeu-se que o deslizamento das gotas ocorre facilmente, enquanto que nas regiões que não apresentam este molhamento superficial, indicando menor depósito do silano, percebeu-se que a água escorre vagarosamente sobre a amostra devido ao menor ângulo de contato formado. Isto indica que nas regiões onde o substrato possui a aparência de superfície seca há pouca deposição do revestimento.

Zhu (30) menciona que a formação de um filme oleoso sobre o substrato é atribuído ao tempo de hidrólise insuficiente, em outras palavras, quando o tempo não permite atingir um número ideal de grupos Si-OH para reagir com as hidroxilas presentes na superfície do substrato. Ele conclui que os filmes formados com o número insuficiente de grupos Si-OH não fornece uma boa proteção ao substrato devido à formação de uma estrutura porosa e sem aderência ao metal.

Ao relacionar estes fatos com os ensaios de impedância, nas superfícies jateadas, conclui-se que esta diferença da deposição do filme pode ser, parcialmente, afetada pelo tempo de hidrólise, entretanto, nos substratos com 24 horas de hidrólise também constatou-se heterogeneidade na deposição do filme. Outra hipótese é que a ativação ou o desengraxe da superfície tenha sido mais eficiente em algumas regiões do substrato do que em outras, resultando na diferença da deposição do filme e, conseqüentemente, nas impedâncias. Entretanto, independentemente do tempo de hidrólise, a superfície jateada de maneira irregular induz a uma deposição desigual do silano.

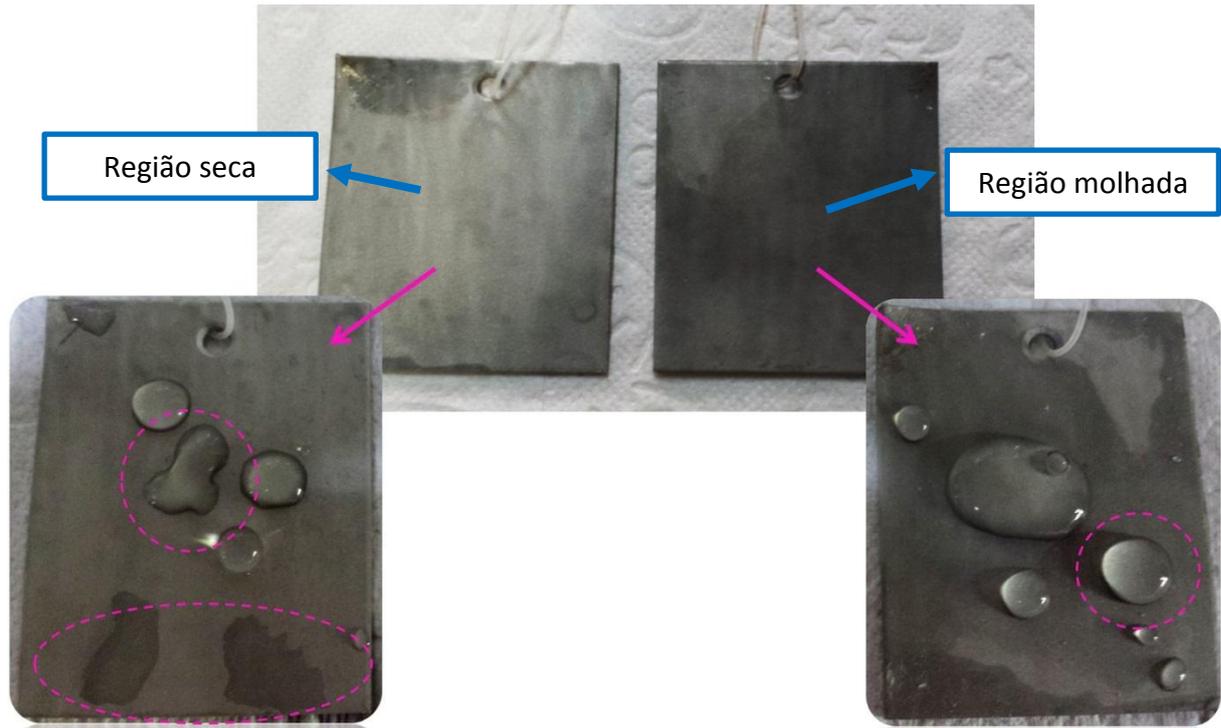


Figura 54 - Diferença visual de duas amostras jateadas 2HJ – IMT quanto a deposição do filme hidrofóbico.

### 5.2.2 Curvas Polarização

O gráfico da Figura 55 apresenta as curvas de polarização potenciodinâmica para as amostras brancas com superfície lisa e jateada. A amostra BL apresenta densidade de corrente de corrosão bem menor que a amostra BJ, indicando que a superfície jateada torna o substrato mais ativo. Verifica-se também que o potencial de corrosão da amostra BJ é maior que a amostra BL. Estas análises permitem concluir que o jateamento afeta negativamente na proteção do substrato ao comparar com o substrato sem revestimento de superfície lisa.

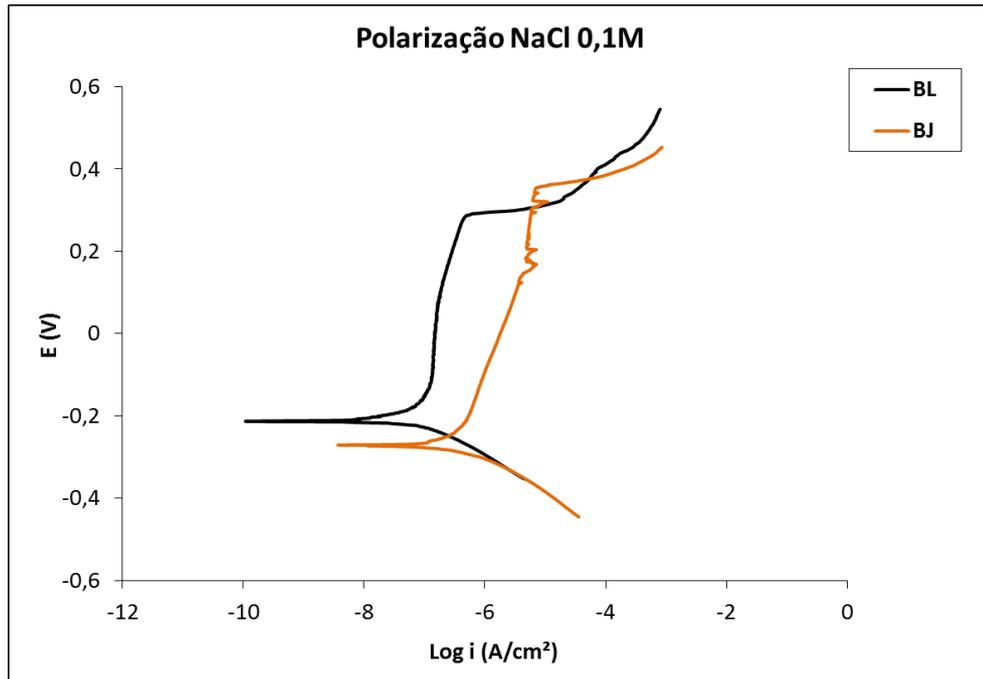


Figura 55 - Curvas de polarização potenciodinâmica para as amostras sem revestimento com a superfície lisa e jateada.

A Figura 56 apresenta as curvas de polarização das amostras revestidas com a solução de silano e da amostra BL, uma vez que esta possui melhores propriedades anticorrosivas do que a amostra BJ. Assim como nos ensaios de impedância, foram utilizados no gráfico apenas os substratos que apresentaram os melhores comportamentos, ou seja, os primeiros substratos de cada amostra imersa na solução de silano. Lembrando que para o ensaio de polarização foram utilizadas as mesmas amostras do ensaio de EIE, porém em outra região da peça. Neste caso as amostras foram analisadas após 144h (7 dias) depois do preparo dos corpos-de-prova.

Analisando o gráfico observa-se três comportamentos distintos entre as amostras. Os CP's 24HJ e 2HJ, os quais apresentaram maior ângulo de contato, possuem menor densidade de corrente de corrosão do que as amostras com revestimento e superfície lisa. No entanto, o valor do potencial de corrosão apresenta-se semelhante ao substrato sem revestimento. Nota-se que a região anódica passiva das amostras com superfície jateada é menor que as amostras com superfície lisa.

As amostras 24HL e 2HL apresentam curvas semelhantes, porém assim como observado nas curvas de Nyquist a amostra 2HL apresentou maior impedância e menor corrente de corrosão que a amostra 24HL. Nas curvas de polarização é perceptível que a densidade de corrente de corrosão da amostra 2HL é superior a amostra 24HL, e ambas são superiores ao substrato sem revestimento. O potencial de corrosão destas amostras mostram-se mais anódicas que o substrato sem revestimento, devido ao filme de silano.

Observa-se que todas as amostras apresentam melhores propriedades anticorrosivas que os substratos sem revestimento. Porém, as amostras mais hidrofóbicas (24HJ e 2HJ) possuem menores densidades de corrente de corrosão, enquanto que os substratos lisos, 2HL e 24HL apresentam o potencial de corrosão pouco superior aos substratos jateados.

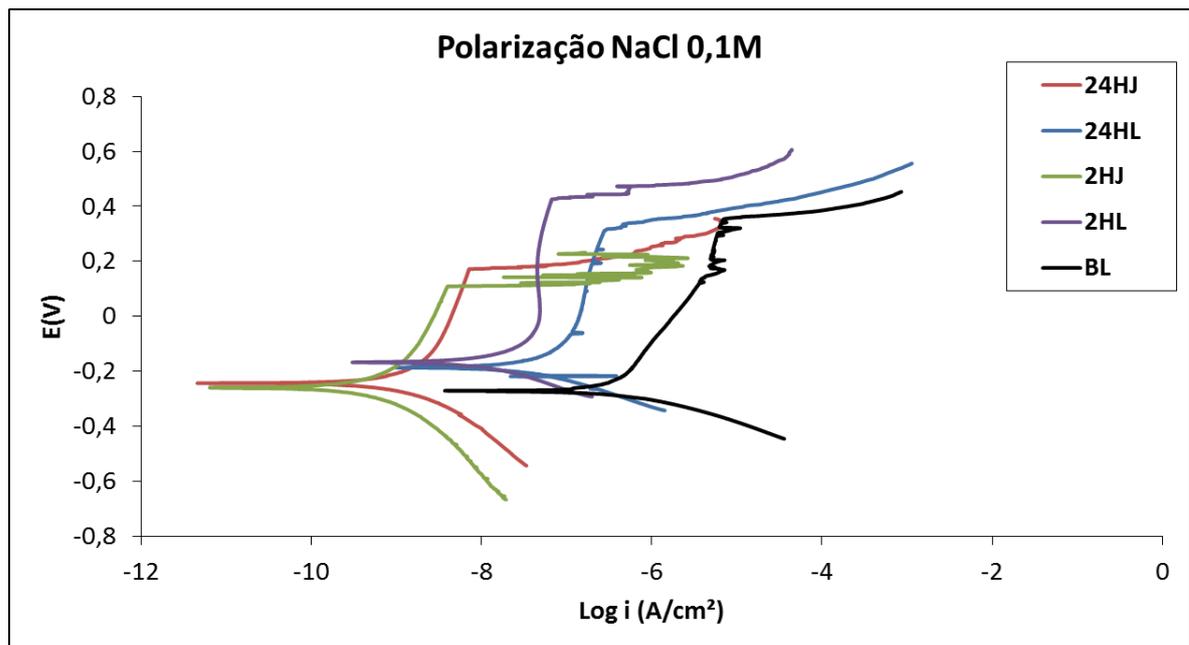


Figura 56 - Curvas de polarização potenciodinâmica das amostras revestidas com a solução precursora de 24 horas de hidrólise, 2 horas de hidrólise e a amostra branca com a superfície lisa.

A Figura 57 apresenta as curvas de polarização das triplicatas da amostra 24HJ. Comparando com os ensaios de EIE, percebe-se que a amostra 24HJ2, a qual apresentou impedância superior às demais amostras da triplicata, Figura 38, também apresenta menor densidade de corrente de corrosão. Porém, a densidade de corrente da amostra 24HJ3, a

qual apresentou a segunda maior impedância possui, basicamente, a mesma densidade de corrente de corrosão da amostra 24HJ1. Esta similaridade das curvas deve-se a heterogeneidade do filme. Ao comparar as amostras com o substrato sem revestimento, nota-se que somente a primeira amostra imersa, 24HJ2 possui menor densidade de corrente. Estes resultados servem como suporte de que a amostra 24HJ2 tenha sido o primeiro substrato a ser silanizado, possuindo um filme mais denso e protetor do que as amostras 24HJ3 e 24HJ1.

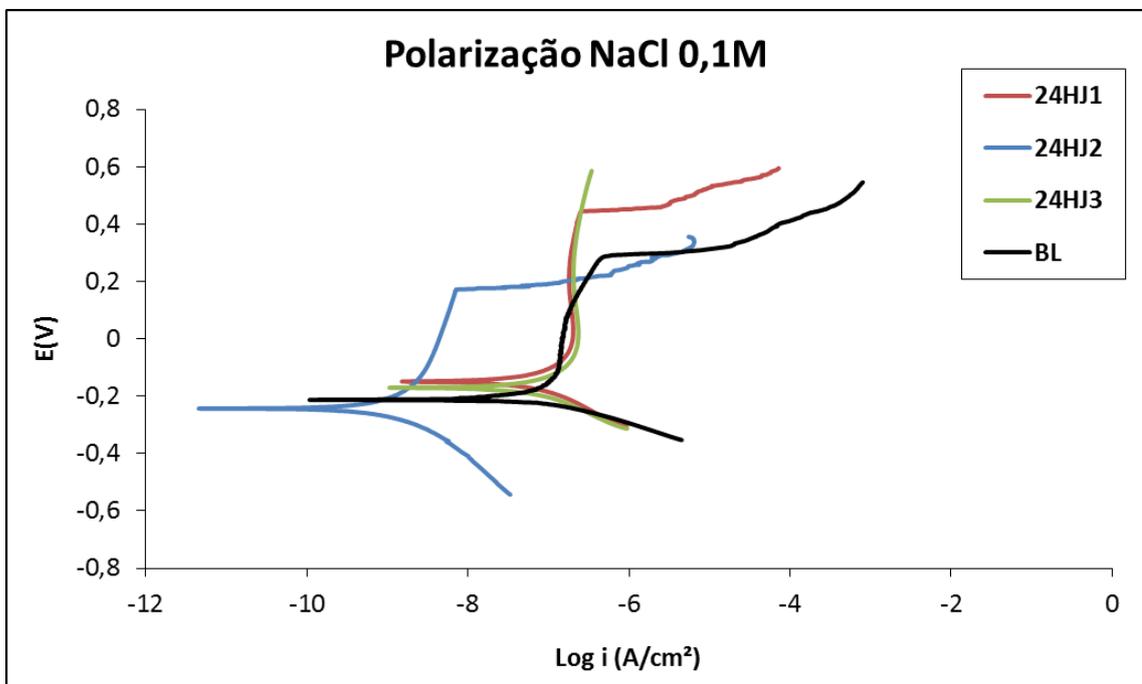


Figura 57 - Curvas de polarização potenciodinâmica das triplicatas da amostra 24HJ.

A Figura 58 mostra as curvas de polarização das triplicatas da amostra 24HL. Observa-se que os formatos das curvas das triplicatas são semelhantes, porém o comportamento apresentado das amostras com revestimento é insignificante em relação ao substrato sem revestimento. Esta análise permite concluir que a propriedade hidrofóbica do revestimento influencia fortemente nos resultados. Nos ensaios de EIE, as amostras apresentaram impedâncias similares.

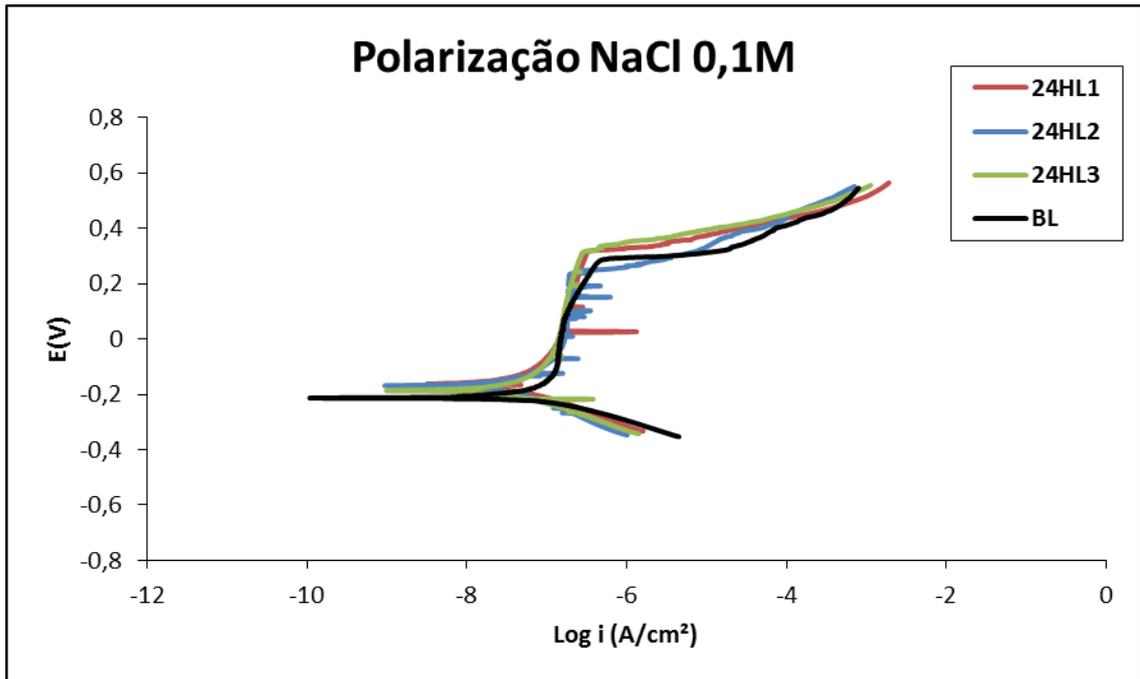


Figura 58 - Curvas de polarização potenciodinâmica das triplicatas da amostra 24HL.

O gráfico da Figura 59 apresenta as curvas de polarização potenciodinâmica das triplicatas com substrato jateado revestido com a solução de 2 horas de hidrólise. A amostra 2HJ1 apresentou a densidade de corrente de corrosão bem menor que o branco, porém, as amostras 2HJ2 e 2HJ3 apresentam densidades de corrente semelhantes ao substrato sem revestimento. Percebe-se que somente a primeira amostra que foi revestida apresenta melhores propriedades anticorrosivas do que o substrato sem revestimento. Isto significa que há muita heterogeneidade ou falhas no filme de silano depositado nas imersões da segunda e terceira amostra.

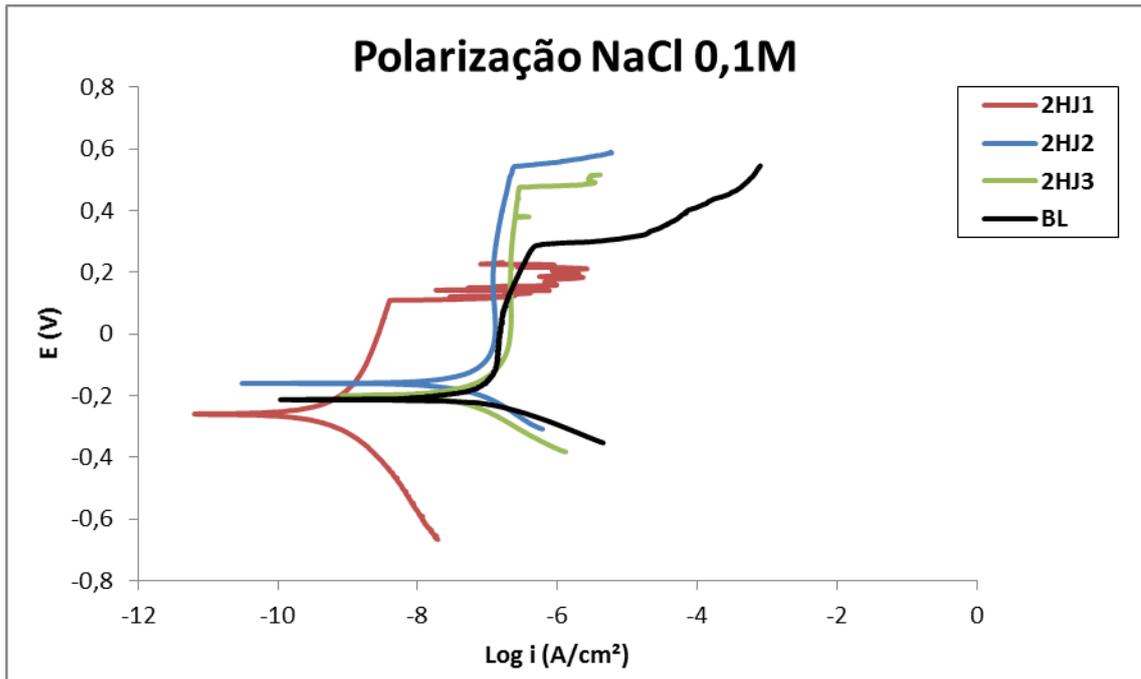


Figura 59 - Curvas de polarização potenciodinâmica das triplicatas da amostra 2HJ.

O gráfico de polarização potenciodinâmica para o substrato não jateado apresentado na Figura 60, também, mostra a irreprodutibilidade de resultados semelhantes ao realizar, em sequência, as três imersões das amostras da triplicata na mesma solução. Assim como no ensaio de EIE, a amostra 2HL3 mostrou-se superior as demais amostras da triplicata, indicando uma deposição mais densa da camada de silano na primeira amostra imersa na solução.

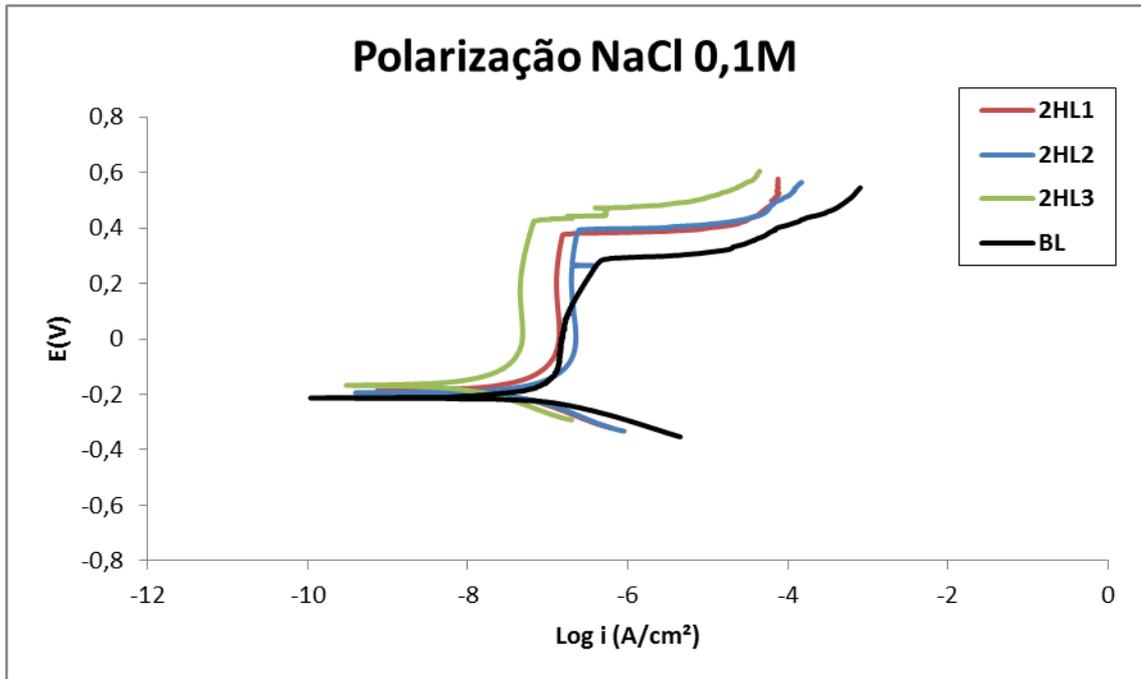


Figura 60 - Curvas de polarização potenciodinâmica das triplicatas da amostra 2HL.

Com as análises das curvas de polarização conclui-se que todas as primeiras amostras que foram imersas na solução para a obtenção do revestimento de silano, apresentam menores densidades de corrente de corrosão, enquanto que a segunda e a terceira amostra apresentam curvas semelhantes ao substrato sem revestimento.

Isso mostra que a relação da área da peça / concentração do silano no sol deve ser estabelecida. E, de preferência, as peças devem entrar ao mesmo tempo na solução a fim de fornecer revestimentos com as mesmas características.

### 5.2.3 Ensaio acelerado de corrosão – Câmara Úmida

A Tabela 4 demonstra os resultados obtidos durante 4 meses e meio de ensaio em câmara úmida. Os parâmetros de avaliação para o grau de corrosão são V0, V1, V2, V3, V4 e V5, onde V significa corrosão vermelha e, quanto maior o número, maior a intensidade de corrosão.

Tabela 4 - Ensaio de Câmara úmida, após 3096h, das amostras com e sem a superfície modificada.

Tempo (h)	216	648	960	1176	1344	1416	1680	1824	2568	2376	3096
<b>BL</b>	V0	V0	V0	V0	V0	V0	V0	V0	V0	V0	V0
<b>BJ</b>	V0	V0	V0	V0	V0	V0	V0	V0	V0	V0	V0
<b>2HL1</b>	V0	V0	V0	V0	V0	V0	V0	V0	V0	V0	V0
<b>2HL2</b>	V0	V0	V0	V0	V0	V0	V0	V0	V0	V0	V0
<b>2HL3</b>	V0	V0	V0	V0	V0	V0	V0	V0	V0	V0	V0
<b>2HJ1</b>	V0	V0	V0	V0	V0	V0	V0	V0	V0	V0	V0
<b>2HJ2</b>	V0	V0	V0	V0	V0	V0	V0	V0	V0	V0	V0
<b>2HJ3</b>	V0	V0	V0	V0	V0	V0	V0	V0	V0	V0	V0
<b>24HL1</b>	V0	V0	V0	V0	V0	V0	V0	V0	V0	V0	V0
<b>24HL2</b>	V0	V0	V0	V0	V0	V0	V0	V0	V0	V0	V0
<b>24HL3</b>	V0	V0	V0	V0	V0	V0	V0	V0	V0	V0	V0
<b>24HJ1</b>	V0	V0	V0	V0	V0	V0	V0	V0	V0	V0	V0
<b>24HJ2</b>	V0	V0	V0	V0	V0	V0	V0	V0	V0	V0	V0
<b>24HJ3</b>	V0	V0	V0	V0	V0	V0	V0	V0	V0	V0	V0

Observa-se que durante este tempo, nenhuma das amostras estudadas apresentaram qualquer ponto de corrosão. Este resultado permite concluir que qualquer substrato em contato com água, durante 3096 horas, não irá apresentar corrosão.



Nota-se que, em 288h de ensaio, os substratos sem revestimento (BL e BJ) apresentaram corrosão vermelha, ambos passando para o grau de corrosão V3 em 504h e para o grau de corrosão para V4 em 1392h de ensaio do substrato sem revestimento jateado. Entretanto, os substratos com revestimento e suas triplicatas mantiveram-se intactas até 1368 horas. Observa-se que apenas alguns dos substratos jateados começaram a apresentar pontos de corrosão (24HJ3, 2HJ2 e 24HJ2), enquanto que as demais amostras estudadas não apresentaram corrosão até 3048h (4 meses e 6 dias) de análise. A presença de corrosão nos substratos jateados é atribuída a heterogeneidade ou ao fissuramento do filme de silano, podendo ser fortemente influenciado pela distribuição irregular, tendo um maior preenchimento dos vales pelo filme de silano, enquanto que os picos ficam expostos ou com a presença de filme menos espessos. Conseqüentemente, um tempo maior de interação do eletrólito com o substrato irá existir, pois a gota da solução não deslizará facilmente nestas regiões.

Zand (22) avaliou a resistência a corrosão, em névoa salina, utilizando o aço inoxidável AISI 316L revestido com silano (GPTMS) e bisfenol A. Durante 600h de análise, apenas o substrato sem revestimento apresentou corrosão. Zand menciona em outro estudo (23), a avaliação da resistência à corrosão do aço inoxidável AISI 304 revestido com os seguintes sistemas: (a) bisfenol A + GPTMS; (b) GPTMS + bisfenol A + nitrato de cério; (c) GPTMS + nitrato de cério e (d) o substrato sem revestimento. No ensaio de névoa salina, foi constatado que o sistema (c) exibiu a formação de bolhas e delaminação do revestimento após 148h, porém os primeiros sinais de corrosão nas amostras (c) e (d) apareceram em 1600h de ensaio. Nas demais amostras, (a) e (b), não foram detectados nenhum sinal de corrosão até 2000h névoa salina. Em ambos trabalhos realizados por Zand, nota-se que os aços inoxidáveis da série 300 proporcionam melhores resistências à corrosão do que o aço AISI 204 ao compararmos o desempenho dos substratos sem revestimento.

Conclui-se que as amostras com revestimento hidrofóbico fornecem excelente proteção ao substrato AISI 204, aumentando significativamente a durabilidade das amostras quando expostas a ambientes salinos. Entretanto, uma heterogeneidade superficial, como o jateamento irregular (picos-vales indefinidos) e sua relação com a espessura, podem prejudicar a formação de um filme homogêneo e diminuir a resistência à corrosão.

### 5.2.5 Conclusões Parciais

- ❖ Pelas análises de espectroscopia de impedância eletroquímica, conclui-se que:
  - O processo de jateamento do substrato torna-o mais ativo ao comparar com o substrato de superfície lisa, ambos sem revestimento;
  - Quanto maior a hidrofobicidade apresentada pela amostra, melhores propriedades anticorrosivas;
  - A imersão de 3 substratos (da triplicata) na mesma solução resulta na irreprodutibilidade de resultados semelhantes, ou seja, o primeiro substrato sempre apresentará maior impedância do que o segundo e o terceiro substrato imersos na solução sol-gel para a deposição do revestimento;
  - As irregularidades do perfil da rugosidade afeta na hidrofobicidade, de forma que, em regiões de uma mesma amostra, locais apresentam maiores ângulos de contato do que em outros;
  - A realização da imersão das triplicatas ao mesmo tempo, na solução, utilizando o substrato lisa mostrou-se como boa alternativa para a obtenção de curvas semelhantes de impedância, ou seja, a reprodutibilidade dos resultados. Porém, ao realizar o mesmo procedimento com o substrato jateado, percebeu-se que regiões das amostras apresentam maior deposição do filme de silano do que em outras. Esta heterogeneidade foi constatada devido ao aspecto visual apresentado na Figura 54, de forma que as regiões que apresentam a superfície com o aspecto molhado, devido a maior deposição do filme, possuem maior hidrofobicidade que as regiões secas, que quando em interação com partículas de água não apresentam características hidrofóbicas. Conseqüentemente, diferentes resultados de impedância foram obtidos devido a heterogeneidade da deposição do revestimento;
- ❖ Análises de polarização potenciodinâmica:
  - A amostra sem revestimento com superfície lisa apresenta menor densidade de corrente de corrosão que a amostra sem revestimento com a superfície jateada;
  - As amostras mais hidrofóbicas, 24HJ e 2HJ, possuem densidades de corrente de corrosão menores que as amostras 2HL, 24HL e BL.

- Nas análises das triplicatas de cada amostra, conclui-se que somente a primeira amostra que foi revestida (deposição do filme de silano na solução sol-gel) apresenta melhores propriedades anticorrosivas que o substrato sem revestimento, enquanto que as demais amostras mostram-se quase indiferentes;

❖ Análise de câmara úmida e névoa salina:

- Na análise de câmara úmida, não se constatou nenhuma corrosão em qualquer substrato durante 3096 horas de ensaio;

- Na análise de névoa salina verificou-se que em 288 horas de ensaio, ambos substratos sem revestimento (jateado e lisa) começaram a apresentar pontos de corrosão. Em 1368 horas de análise, um dos substratos jateados com revestimento começou a apresentar pontos de corrosão. Até o final da análise, 3048h, apenas 3 substratos jateados desencadearam processos de corrosão entre 12 corpos-de-prova com revestimento hidrofóbico.

## 6 CONCLUSÕES GERAIS

- A metodologia utilizada mostrou-se eficiente para a obtenção de revestimento hidrofóbico;
- As amostras com as superfícies jateadas apresentam maior hidrofobicidade do que as amostras com as superfícies lisas;
- O tempo de hidrólise influencia no ângulo de contato, de forma que, o maior tempo de hidrólise (24 horas) permite a obtenção de propriedades mais hidrofóbicas que a solução com tempo de hidrólise de 2 horas;
- Os ensaios de polarização e impedância permitem concluir que as amostras com a superfície jateada apresentam maior resistência à corrosão do que os substratos com a superfície lisa. Entretanto, a irreprodutibilidade de resultados é maior.
- Durante 3096 horas de câmara úmida nenhum substrato apresentou corrosão;
- As amostras com revestimento hidrofóbico conferiu excelente resistência à corrosão ao substrato de aço inoxidável durante 3048h de ensaio de névoa salina.
- A irreprodutibilidade das triplicatas de uma mesma amostra é devido a 3 fatores: heterogeneidade na deposição do filme de silano, mais de um processo de imersão na mesma solução e rugosidade irregular em relação ao tamanho x distância dos picos e vales da superfície jateada;

## 7 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

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

- Alterar o processo de jateamento para a obtenção de rugosidade regular;
- Fazer ensaios de Perfilometria para verificar a rugosidade;
- Aperfeiçoar o processo de desengraxe / ativação do substrato;
- Alterar metodologia de imersão das amostras (não realizar mais de uma imersão na mesma solução) ou realizar concomitantemente.
- Estudar o efeito da adição de 6 e 8% em volume de silano;
- Variar o substrato aplicando a metodologia de imersão ao mesmo tempo;
- Verificar a eficiência da técnica de deposição por spin-coating comparando-a com o dip-coating;
- Testar a obtenção da rugosidade através do lixamento;
- Avaliar a energia livre superficial dos substratos;

## 8 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. **Hansson, Petra.** Hydrophobic Surfaces: Effect of surface structure on wetting and interaction forces. *Doctoral Thesis*. Royal Institute of Technology. Stockholm, 2012.
2. **P. Roach, N.J. Shirtcliffe, M.I. Newton.** Progress in Superhydrophobic Surface Development. *Soft Matter*. 2008, Vol. 4, 224 – 240.
3. **X. Zhang, F. Shi, J. Niu, Y. Jiang, Z. Wang.** Superhydrophobic surfaces: from structural control to functional application. *Journal of Materials Chemistry*. 2008, Vol. 18, 621 – 633.
4. **X. Li, D. Reinhoudt, M. Crego-Calam.** What do we need for a superhydrophobic surface? A review on the recent progress in the preparation of superhydrophobic surfaces. *Chemical Society Reviews*. 2007, Vol. 36, 1350 – 1368.
5. **L. Feng, S. Li, Y. Li, H. Li, L. Zhang, J. Zhai.** Super-Hydrophobic Surfaces: From Natural to Artificial. *Advanced Materials*. 2002, Vol. 14, 1857–1860.
6. **C. Dorrer, J. Rühle.** Some thoughts on superhydrophobic wetting. *Soft Matter*. 2009, Vol. 5, 51 – 61.
7. **Y. Wu, Z. Chen, X. Zeng.** Nanoscale morphology for high hydrophobicity of a hard sol–gel thin film. *Applied Surface Science*. 2008, Vol. 254, 6952 – 6958.
8. **W. J. V. Ooij, D. Zhu.** Electrochemical Impedance Spectroscopy of Bis-[Triethoxysilylpropyl]Tetrasulfide on AA2024-T3 Substrates. *Corrosion*. 2001, Vol. 57, 413 - 427.
9. **L. K. Wu, L. Liu, J. Li, J. M. Hu, J. Q. Zhang, C. N. Cao.** Electrodeposition of cerium III modified bis-[triethoxysilylpropyl]tetra-sulphide films on AA2024-T3 (aluminum alloy) for corrosion protection. *Surface & Coatings Technology*. 2010, Vol. 204, 3920 - 3926.
10. **V. Subramarian, W. J. V. Ooij.** Effect of the amine functional group on corrosion rate of iron coated with organofunctional silanes. *Corrosion*. 1998, Vol. 54, 204 - 215.

11. **R. Z. Zand, K. Verbeken, A. Adriaens.** The corrosion resistance of 316L stainless steel coated with a silane hybrid nanocomposite coating. *Progress in Organic Coating*. 2011, Vol. 72, 709 - 715.
12. **F. Zuchi, V. Grassi, A. Frignani, G. Trabanelli.** Inhibition of copper corrosion by silane coatings. *Corrosion Science*. 2004, Vol. 46, 2853 - 2865.
13. **F. Brusciotti, D. V. Snihirova, H. Xue, et al.** Hybrid epoxy–silane coatings for improved corrosion protection of Mg alloy. *Corrosion Science*. 2013, Vol. 67, 82 - 90.
14. **W. Yuan, W. J. V. Ooij.** Characterization of organofunctional silanes films on zinc substrates. *Journal of Colloid and Interface Science*. 1997, Vol. 185, 197 - 209.
15. **P. Wang, D. Zhang, R. Qiu, B. Hou.** Super-hydrophobic film prepared on zinc as corrosion barrier. *Corrosion Science*. Article in press. 2011.
16. **J. Liang, Y. Hu, Y. Wu, 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. *Surface & Coatings Technology*. 2014, Vol. 240, 145 - 153.
17. **L. Calabrese, L. Bonaccorsi, A. Capri, E. Proverbio.** Adhesion aspects of hydrophobic silane zeolite coatings for corrosion protection of aluminium substrate. *Progress in Organic Coatings*. 2014, Vol. 77, 1341 - 1350.
18. **B. Yin, L. Fang, A. Tang, et al.** Novel strategy in increasing stability and corrosion resistance for super-hydrophobic coating on aluminum alloy surfaces. *Applied Surface Science*. 2011, Vol. 258, 580 - 585.
19. **P. Li, X. Chen, G. Yang, et al.** Preparation of silver-cuprous oxide/stearic acid composite coating with superhydrophobicity on copper substrate and evaluation of its friction-reducing and anticorrosion abilities. *Applied Surface Science*. 2014, Vol. 289, 21 - 26.
20. **X. Cui, X. Lin, C. Liu, et al.** Fabrication and corrosion resistance of a hydrophobic micro-arc oxidation coating on AZ31 Mg alloy. *Corrosion Science*. 2015, Vol. 90, 402 - 412.

- 21. S. Vanithakumari, R. George, U. Mudali.** Influence of silanes on the wettability of anodized titanium. *Applied Surface Science*. 2014, Vol. 292, 650 - 657.
- 22. Z. Zand, K. Verbekenb, A. Adriaensa.** The corrosion resistance of 316L stainless steel coated with a silane hybrid nanocomposite coating. *Progress in Organic Coatings*. 2011, Vol. 72, 709 – 715.
- 23. Z. Zand, K. Verbekenb, A. Adriaensa.** Corrosion resistance performance of cerium doped silica sol–gel coatings on 304L stainless steel. *Progress in Organic Coatings*. 2012, Vol. 75, 463 – 473.
- 24. M. L. Zheludkevich, R. Serra, M. F. Montemor, I. M. Miranda Salvado, M. G. S. Ferreira.** Corrosion protective properties of nanostructured sol-gel hybrid coatings to AA2024-T3. *Surface & Coatings Technology*. 2006, Vol. 200, 3084 – 3094.
- 25. A. M. Cabral, R. G. Duarte, M. F. Montemor, M. G. S. Ferreira.** A comparative study on the corrosion resistance of AA2024-T3 substrates pre-treated with different silane solutions: Composition of the films formed. *Progress in Organic Coatings*. 2005, Vol. 54, p. 322 - 331.
- 26. D. Zhu, W. J. V. Ooij.** Corrosion protection of AA2024-T3 by bis-[triethoxysilylpropyl]tetrasulfide in chloride solution parte 2: mechanism for corrosion protection. *Corrosion Science*. 2003, Vol. 45, p. 2177 - 2197.
- 27. I. P. Aquino.** “Caracterização da superfície do aço-carbono ABNT 1008 revestida com organo-silanos por meio de técnicas eletroquímicas e físicoquímicas”. São Paulo, 2006. 129p. *Dissertação (mestrado)* – Escola politécnica, Universidade de São Paulo.
- 28. W. J. van Ooij, D. Zhu, M. Stacy, A. Seth, T. Mugada, J. Gandhi, P. Puomi.** Corrosion Protection Properties of Organofunctional Silanes —An Overview. *TSINGHUA SCIENCE AND TECHNOLOGY*. 2005, Vol. 10, 639 - 664.
- 29. T. Materne, F. de Buyl, G. L. Witucki.** Organosilane Technology in Coating Applications: Review and Perspectives. *Dow Corning Corporation*.

- 30. D. Zhu.** "Corrosion protection of metals by silane surface treatment", *Dissertation – Doctor of Philosophy*. Department of Materials and Engineering – University of Cincinnati, Ohio, 2005.
- 31. J. B. Bajat, V. B. Miškovic-Stankovic, Z. Kacarevic-Popovic.** Corrosion stability of epoxy coatings on aluminum pretreated by vinyltriethoxysilane. *Corrosion Science*. 2008, Vol. 50, 2078 – 2084.
- 32. I. Santana, A. Pepe, E. Jimenez-Pique, et al.** Silica-based hybrid coatings for corrosion protection of carbon steel. Part I: Effect of pretreatment with phosphoric acid. *Surface & Coatings Technology*. 2013, Vol. 236, 476 – 484.
- 33. B. S. Fernandes, K. G. da S. Souza, I. V. Aoki, et al.** Evaluation of the influence of experimental parameters in the formation of a vinyltrimethoxysilane film on 1010 carbon steel through electrochemical impedance spectroscopy and contact angle techniques. *Electrochimica Acta*. 2014, Vol. 124, 137 – 142.
- 34. S. Khorsand, K. Raeissi, F. Ashrafizadeh, M. A. Arenas.** Super-hydrophobic nickel–cobalt alloy coating with micro-nano flower-like structure. *Chemical Engineering Journal*. 2015, Vol. 273, 638 – 646.
- 35. W. J. V. Ooij, T. F. Child.** Protecting metals with silanes coupling agents. *Chemtech*. 1998, 26 - 35.
- 36. R. Supplit, T. Koch, U. Schubert.** Evaluation of the anti-corrosive effect of acid pickling and sol–gel coating on magnesium AZ31 alloy. *Corrosion Science*. 2007, Vol. 49, 3015 - 3023.
- 37. F. Deflorian, S. Rossi, L. Fedrizzi.** Silane pre-treatments on copper and aluminium. *Electrochimica Acta*. 2006, Vol. 51, 6097 - 6103.
- 38. M. F. Montemor, M. G. S. Ferreira.** Electrochemical study of modified bis-[triethoxysilylpropyl] tetrasulfide silane films applied on the AZ31 Mg alloy. *Electrochimica Acta*. 2007, Vol. 52, 7486-7495.

- 39. 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. Dissertação (mestrado) – Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2014.
- 40. A. Venkateswara Rao, S. S. Latthe, D. Y. Nadargi, H. Hirashima, V. Ganesan.** Preparation of MTMS based transparent superhydrophobic silica films by sol-gel method. *Journal of Colloid and Interface Science*. 2009, Vol. 332, 484–490.
- 41. S. S. Latthe, H. Imai, V. Ganesan, A. Venkateswara Rao.** Superhydrophobic silica films by sol-gel co-precursor method. *Applied Surface Science*. 2009, Vol. 256, 217–222.
- 42. T. Materne, F. Buyl, G. L. Witucki.** Organosilane Technology in Coating Applications: Review and Perspectives. *Dow Corning Corporation*.
- 43. V. Palanivel, Y. Huang, W. J. V. Ooij.** Effects of addition of corrosion inhibitor to silane films on the performance of AA2024-T3 in a 0,5M NaCl solution. *Progress in Organic Coatings*. 2005, Vol. 53, p. 153 - 168.
- 44. W. J. Van Ooij, D. Zhu, V. Palanivel, A. Lamar, M. Stacy.** Potential of silanes for chromate replacement in metal finishing industries. Department of Materials Science Engineering. University of Cincinnati, Ohio, 2002.
- 45. F. M. Oliveira.** Estudo da influência de organo-silanos na resistência à corrosão de aço-carbono por meio de técnicas eletroquímicas. *Tese (Doutorado)* – Escola Politécnica, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2006.
- 46. A. Franquet, J. De Laet, T. Schram, H. Terryn, V. Subramanian, W.J. van Ooij, J. Vereecken.** Determination of the thickness of thin silane films on aluminium surfaces by means of spectroscopic ellipsometry. *Thin Solid Films*. 2001, Vol. 384, 37 - 45.
- 47. A. Franquet, C. L. Pen, H. Therryn, J. Vereecken.** Effect of bath concentration and curing time on the structure of non-functional thin organosilane layers on aluminium. *Electrochimica Acta*. 2003a, Vol. 48, 1245 - 1255.

48. **W. J. V. Ooij, T. F. Child.** Improved service life of coated metals by engineering the Polymer-Metal interface. *American Chemical Society*. 1999, p. 354 - 377.
49. **E. P. Plueddemann.** Silane Coupling Agents, 2 ed. Plenum Press, New York. 1982.
50. **T. Child, W. J. V. Ooij.** Application of silane technology to prevent corrosion of metals improve paint adhesion. *Coatings World*. 1999, 42 - 53.
51. **I. De Graeve, J. Vereecken, A. Franquet, T. Van Schaftinghen, H. Terryn.** Silane coating of metal substrates: Complementary use of electrochemical, optical and thermal analysis for the evaluation of film properties. *Progress in Organic Coatings*. 2007, Vol. 59, 224 – 229.
52. **V. H. V. Sarmiento.** Estrutura e propriedade de materiais híbridos siloxano-PMMA preparados pelo processo sol-gel. *Tese (Doutorado)* – Universidade Estadual Paulista, Araraquara, 2005.
53. **R. S. Grandall, B. W. Faughnan.** Dynamics of coloration of amorphous electrochromic films WO<sub>3</sub> at low voltages. *Applied Physics Letters*. 1976. Vol. 28, 95 - 97.
54. **E. Costa.** Preparação e caracterização de filmes finos sol-gel de Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-TiO<sub>2</sub>. São Carlos, 1998, 83p. *Dissertação (Mestrado)* – Área Interunidades em Ciência e Engenharia de Materiais da EESC, IQSC e IFSC, Universidade de São Paulo.
55. **K. Liu, Y. Tian, L. Jiang.** Bio-inspired superoleophobic and smart materials: Design, fabrication, and application. *Progress in Materials Science*. 2013, Vol. 58, 503 – 564.
56. **B. Nunes.** Funcionalização de superfícies de silício por radiação laser e implantação iônica: Estudo da molhabilidade. Instituto Superior Técnico, 2008.
57. **L. Feng, S. Li, Y. Li, H. Li, L. Zhang, J. Zhai, Y. Song, B. Liu, L. Jiang, D. Zhu.** Super-Hydrophobic Surfaces: From Natural to Artificial. *Advanced Materials*. 2002, Vol. 14, 1857 - 1860.

- 58. A. Nakajima.** Design of hydrophobic surfaces for liquid droplet control. *NPG Asia Materials*. 2011. Vol. 3, 49 – 56.
- 59. H.-J. Butt, K. Graf, M. Kappl.** *Physics and Chemistry of Interfaces*. Wiley-VCH, Weinheim, 2003.
- 60. N. J. Shirtcliffe, G. McHale, S. Atherton, M. I. Newton.** An introduction to superhydrophobicity. *Advances in Colloid and Interface Science*. 2010, 124 - 138.
- 61. N. Verplanck, Y. Coffinier, V. Thomy, R. Boukherroub.** Wettability Switching Techniques on Superhydrophobic Surfaces. *Nanoscale Research Letters*. 2007, Vol. 2, 577 – 596.
- 62. S. Subhash Lathe.** Recent Progress in Preparation of Superhydrophobic Surfaces: A Review. *Journal of Surface Engineered Materials and Advanced Technology*. 2012, Vol. 2, 76 – 94.
- 63. E. Martines, K. Seunarine, H. Morgan, N. Gadegaard, C. D. W. Wilkinson, M. O. Riehle.** Superhydrophobicity and superhydrophilicity of regular nanopatterns. *Nano letters*. 2005, Vol. 5, 2097 – 2103.
- 64. A. Lafuma, D. Quéré.** Superhydrophobic states. *Nature material*. 2003, Vol. 2, 457 –460.
- 65. Y.-J. Sheng, S. Jiang, H.-K. Tsao.** Effects of geometrical characteristics of surface roughness on droplet wetting. *The Journal of chemical physics*. 2007, Vol. 127, 234704.
- 66. L. Gao, T. J. McCarthy.** Contact angle hysteresis explained.,” *Langmuir : the ACS journal of surfaces and colloids*. 2006, Vol. 22, 6234 – 6237.
- 67. H. B. Eral, D. J. C. M. t Mannetje, J. M. Oh.** Contact angle hysteresis: a review of fundamentals and applications. *Colloid and Polymer Science*. 2012, Vol. 291, 247 – 260.
- 68. Y-S. Li, P. B. Wright, R. Puritt, T. Tran.** Vibrational spectroscopic studies of vinyltriethoxysilane sol–gel and its coating. *Spectrochimica Acta Part A*. 2004, Vol. 60, 2759 - 2766.



