



UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
ESCOLA DE ENGENHARIA
ENGENHARIA DE MATERIAIS

ENG 02298 TRABALHO DE DIPLOMAÇÃO

Desenvolvimento e caracterização de revestimentos hidrofóbicos utilizando ácido esteárico sobre aço inoxidável AISI 204

Rodolfo Milanez Suaki
205996

Orientadora: Prof.^a Jane Zoppas Ferreira
Co-Orientadora: Daiana Guerra Sacilotto

Dezembro de 2018.

AGRADECIMENTOS

À minha orientadora, professora Jane Zoppas Ferreira, que propôs o estudo do tema realizado neste trabalho, pela solução de dúvidas, conhecimento, compreensão, paciência e tempo cedidos a este trabalho.

À minha co-orientadora, Daiana Guerra Sacilotto, pelo todo tempo, dedicação, conhecimento e muita paciência. Por toda amizade e confiança na minha capacidade em realizar este trabalho.

Aos meus pais, por toda confiança depositada em mim, pela compreensão, dedicação e amor.

À minha família, pelo carinho, compreensão e incentivo que todos me proporcionaram neste momento.

Ao Emerson de David, meu porto seguro, que foi companheiro mais uma vez em um momento importante da minha vida, pela sua paciência, torcida, compreensão e carinho.

À UFRGS, pelo conhecimento proporcionado durante esses anos.

Sumário

ENGENHARIA DE MATERIAIS	1
1 INTRODUÇÃO	9
2 OBJETIVOS	11
2.1 Objetivos gerais	11
2.2 Objetivos específicos	11
3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	12
3.1 Revestimentos hidrofóbicos e superhidrofóbicos	12
3.2 Ângulo de contato e Molhabilidade.....	14
3.3 Influência da rugosidade no ângulo de contato	16
3.3.1 Teoria de Wenzel.....	16
3.3.2 Teoria de Cassie-Baxter.....	17
3.4 Ácido esteárico	17
3.4.1 Tratamento superficial em metais.....	18
3.5 Técnica de deposição Dip-Coating.....	18
3.6 Motivação.....	19
4 MATERIAIS E MÉTODOS	20
4.1 Materiais.....	20
4.2 Metodologia de preparação das amostras	20
4.2.1 Preparação da superfície	21
4.2.2 Preparação da solução de ácido esteárico	22
4.2.3 Identificação das amostras utilizadas.....	22
4.2.4 Aplicação e secagem dos filmes.....	22
4.3 Técnicas de Caracterização	23
4.3.1 Ângulo de Contato.....	23
4.3.2 Ensaio Eletroquímico	24
4.3.3 Ensaio de corrosão acelerada – Câmara úmida e névoa salina	24
5 RESULTADOS E DISCUSSÕES	26
5.1 Ângulo de contato.....	26
5.2 Espectroscopia de impedância eletroquímica	27
5.3 Polarização Potenciodinâmica	41
5.4 Câmara Úmida.....	47
5.5 Névoa salina.....	49
6 CONCLUSÕES	53
7 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	54
8 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	55

RESUMO

Revestimentos hidrofóbicos são definidos através da capacidade de repelir líquidos quando entram em contato com a superfície. Além disso, estes possuem propriedades como anti-aderência, anti-corrosividade, anti-gelo e auto-limpante, tornando-os aplicáveis em diversas áreas industriais, aerotransportes e para fins estéticos. O objetivo desta pesquisa foi baseado no desenvolvimento da solução, aplicação e caracterização do revestimento hidrofóbico à base de ácido esteárico depositado sobre a liga de aço inoxidável AISI 204. Para tal deposição, foi preparada previamente uma solução, a temperatura ambiente, de ácido esteárico e etanol, nas proporções de 1% e 99%, respectivamente. A solução foi colocada em agitação magnética até tornar-se-a homogênea (em torno de 20 minutos). Alguns parâmetros foram utilizados para se obter resultados diferentes afim de comparação, como tempo de espera até as amostras serem analisadas e modificação superficial (rugosidade). O filme aplicado foi analisado através das técnicas de ângulo de contato, espectroscopia de impedância eletroquímica, polarização potenciodinâmica, assim como ensaios de corrosão acelerada em câmara úmida e névoa salina. Através destas técnicas foi possível observar a hidrofobicidade do revestimento e a resistência à corrosão. Os resultados obtidos com a diferença no tempo do início das análises foram significativos, visto que as amostras envelhecidas apresentaram melhores resultados a resistência à corrosão do que as demais, mostrando que há influência. Da mesma forma a modificação superficial (rugosidade) pode ser notada que também há influência no aumento do ângulo de contato das amostras, pois, as amostras com jateamento apresentaram resultados de até $141,80^\circ$ em comparação com as amostras lisas que chegaram no máximo em $120,63^\circ$. Nos

ensaios eletroquímicos, no geral, as amostras com revestimento e jateadas mostraram melhores resistência à corrosão quando comparadas com as lisas do seu grupo, assim como qualquer amostra com revestimento obteve melhor resultado do que as brancas. Nos ensaios de corrosão acelerada as amostras com revestimento e lisas demonstraram melhores resultados do que as amostras jateadas, pois apenas as amostras L2 e EL2 apresentaram corrosão V1, corrosão vermelha localizada, dentre as amostras sem modificação da estrutura superficial no ensaio de névoa salina. Portanto, é possível concluir que o método utilizado para obter as superfícies hidrofóbicas foi alcançado, conferindo ao material aplicado resistência à corrosão mesmo em períodos mais longos e/ou em meios corrosivos.

Lista de Figuras

Figura 1 - Ilustração esquemática da superfície hidrofóbica e superhidrofóbica com ângulos maiores que 90° e 150°, respectivamente [1].	12
Figura 2 - Esquema ilustrativo das etapas para obtenção do revestimento hidrofóbico sobre o substrato de cobre [15].	13
<i>Figura 3. Relação do ângulo de contato com o pH variando de 1 a 13 no revestimento Ag-Cu₂O/SA [14].</i>	13
Figura 4 - Curvas de Polarização da liga AZ31 com aplicação de um micro arco em diferentes tempos numa solução de 3,5% de NaCl [16].	14
Figura 5 - Ângulo de contato (θ) formado entre a superfície sólida e a tangente da superfície líquida [25].	15
Figura 6 - Classificação da molhabilidade de acordo com o ângulo de contato [26].	15
Figura 7 - Modelos teóricos de Wenzel e Cassie-Baxter sobre o molhamento de superfícies rugosas [23].	16
Figura 8 - Fórmula estrutural do ácido esteárico.	17
Figura 9 - Etapas do processo de "dip-coating" [34].	19
Figura 10- Fluxograma da preparação das amostras.	21
Figura 11 - Processo de imersão por dip-coating na solução de ácido esteárico.	23
Figura 12 - Ângulo de contato das amostras sem revestimento (BL e BJ) e as amostras com revestimento de ácido esteárico envelhecidas (EJ e EL) e amostras com revestimento de ácido esteárico (J e L).	27
Figura 13 - Gráficos de Nyquist e Bode em 2 horas de imersão em NaCl da amostra jateada e lisa sem revestimento.	28
Figura 14 - Gráficos de Nyquist e Bode em 96 horas de imersão em NaCl das amostras jateadas e lisas sem revestimento.	29
Figura 15 - Gráficos de Nyquist e Bode em 2 horas de imersão em NaCl das triplicatas das amostras envelhecidas com revestimento e jateadas.	30
Figura 16- Gráficos de Nyquist e Bode em 96 horas de imersão em NaCl das triplicatas das amostras envelhecidas com revestimento e jateadas.	31
Figura 17- Gráficos de Nyquist e Bode em 2 horas de imersão em NaCl das triplicatas das amostras envelhecidas com revestimento e lisas.	32
Figura 18 - Gráficos de Nyquist e Bode em 96 horas de imersão em NaCl das triplicatas das amostras envelhecidas com revestimento e lisas.	33
Figura 19 - Gráficos de Nyquist e Bode em 2 horas de imersão em NaCl das triplicatas das amostras com revestimento e jateadas.	34

Figura 20 - Gráficos de Nyquist e Bode em 96 horas de imersão em NaCl das triplicatas das amostras com revestimento e jateadas.	35
Figura 21 - Gráficos de Nyquist e Bode em 2 horas de imersão em NaCl das triplicatas das amostras com revestimento e lisas.	36
Figura 22- Gráficos de Nyquist e Bode em 96 horas de imersão em NaCl das triplicatas das amostras com revestimento e lisas.	37
Figura 23 -Gráficos de Nyquist e Bode em 2 horas de imersão em NaCl das melhores amostras de cada grupo.	38
Figura 24- Gráficos de Nyquist e Bode em 48 horas de imersão em NaCl das melhores amostras de cada grupo.	39
Figura 25 - Gráficos de Nyquist e Bode em 96 horas de imersão em NaCl das melhores amostras de cada grupo.	41
Figura 26 - Gráfico de polarização para as amostras sem revestimento imersas em NaCl.	42
Figura 27 - Gráfico de polarização para as amostras envelhecidas com revestimento e jateadas imersas em NaCl.	43
Figura 28 - Gráfico de polarização para as amostras envelhecidas com revestimento e lisas imersas em NaCl.	44
Figura 29 - Gráfico de polarização para as amostras com revestimento e jateada imersas em NaCl.	45
Figura 30 - Gráfico de polarização para as amostras com revestimento e lisas imersas em NaCl.	46
Figura 31 - Gráfico de polarização das amostras que obtiveram melhores resultados nos seus respectivos grupos.	47
Figura 32 – Gráfico obtido através da tabela 1 apresentando os resultados do ensaio de câmara úmida mostrando o grau de corrosão em função do tempo.	49
Figura 33 – Gráfico obtido através da tabela 3 apresentando os resultados do ensaio de névoa salina mostrando o grau de corrosão em função do tempo.	51

Lista de Tabelas

Tabela 1 - Nomenclatura das amostras estudadas neste trabalho.....	22
Tabela 2 – Resultados do ensaio câmara úmida mostrando o grau de corrosão em função do tempo para as amostras estudadas.....	48
Tabela 3- Resultados do ensaio de névoa salina mostrando o grau de corrosão em função do tempo das amostras estudadas.....	50

1 INTRODUÇÃO

O aço inoxidável é uma liga constituída de vários elementos, destacando entre os principais, o ferro, carbono e o cromo. Diferente de outros aços, o aço inoxidável possui uma certa quantidade de cromo, no mínimo 10,5%, na sua composição conferindo-lhe uma resistência à corrosão elevada. Além disso, ele é um material versátil, com apelo estético, sem porosidade e de elevada resistência, tornando-o requisitado em diferentes setores da indústria, como a alimentícia, automotiva, civil, etc.

Muitos estudos têm sido realizados afim de aumentar a resistência à corrosão, não só dos aços inoxidáveis, mas de diversos metais e ligas. Um recurso que está sendo amplamente utilizado são os revestimentos com caráter hidrofóbico/superhidrofóbico através de diferentes metodologias com o intuito de modificar a superfície para se obter materiais com melhores propriedades à corrosão.

Os revestimentos hidrofóbicos/superhidrofóbicos podem ser produzidos a partir de vários componentes, assim como também são aplicados em diversos substratos. Neste trabalho, o revestimento foi fabricado à base de ácido graxo, especificadamente, o ácido esteárico. O ácido esteárico torna-se atrativo por apresentar um baixo preço, despertando o interesse comercial; possui boa adesão ao substrato metálico, fácil aplicação, além de conferir ao material características hidrofóbicas/superhidrofóbicas. No entanto, é necessário fazer um tratamento superficial alcalino (limpeza) prévio para garantir que o revestimento de ácido esteárico tenha uma boa adesão ao metal.

A solução preparada neste trabalho foi à base etanol e ácido esteárico nas proporções de 99% e 1%, respectivamente, para posterior deposição na superfície do substrato do aço inoxidável AISI 204. Sequencialmente, foi utilizado para algumas amostras o processo de jateamento para a modificação superficial e, a técnica de dip-coating. As técnicas para caracterização e análise do revestimento foram: ângulo de contato (CA), espectroscopia de impedância eletroquímica (EIE), polarização potenciodinâmica e ensaios de corrosão acelerada: câmara úmida e névoa salina.

A motivação para realizar este estudo com o aço inoxidável AISI 204 o qual não é comumente utilizado, deve-se ao baixo custo deste material , pois há uma

maior quantidade de manganês e menor percentual de níquel quando comparado com as outras séries, 300 e 400, além disso, possui boas propriedades mecânicas. Contudo, sua resistência à corrosão é baixa, dessa forma, o revestimento desenvolvido neste trabalho tem como objetivo melhorar esta característica tornando-o mais atraente como as demais séries.

2 OBJETIVOS

2.1 Objetivos gerais

- Obtenção de superfícies hidrofóbicas através da deposição de revestimento a base de ácido esteárico utilizando a técnica de dip-coating.
- Proteção à corrosão para o aço inoxidável AISI 204.

2.2 Objetivos específicos

- Verificar a influência do tempo de envelhecimento do revestimento até as amostras serem analisadas.
- Analisar a influência da modificação superficial, rugosidade, perante ao ângulo de contato e, conseqüentemente, à resistência a corrosão em comparação as superfícies lisas.

3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 Revestimentos hidrofóbicos e superhidrofóbicos

A hidrofobicidade de um material é definida pela repelência de uma gota aquosa quando em contato com uma determinada superfície que apresenta este caráter. A etimologia vem da palavra grega *hydrophobos* (hydro: água e phobos: medo). O material pode ser considerado hidrofóbico quando uma gota estática sob a superfície de um substrato forma um ângulo de contato maior que 90° , enquanto um revestimento superhidrofóbico deve apresentar o ângulo maior ou superior a 150° , como pode ser visto na Figura 1 [1].

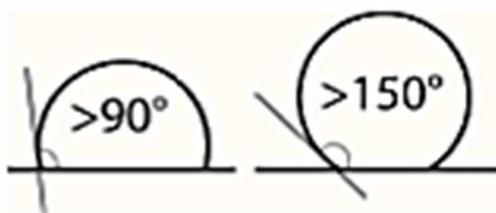


Figura 1 - Ilustração esquemática da superfície hidrofóbica e superhidrofóbica com ângulos maiores que 90° e 150° , respectivamente [1].

A hidrofobicidade é um conceito muito importante a ser estudado, pois vem crescendo o interesse tanto da indústria como do meio acadêmico no desenvolvimento e aplicação deste revestimento devido as propriedades anti-corrosiva, auto-limpante, anti-aderência e anti-congelamento. Suas principais aplicabilidades são em substratos inorgânicos como metais, vidros e cerâmicas [1-4]. Em metais, os substratos que mais se destacam por sua empregabilidade, são: ligas de ferro [5,6], alumínio e suas ligas [7,8], ligas de cobre [9], ligas magnésio [10] e zinco [11,12].

Por volta dos anos 90, Shibuichi e colaboradores [13] foram os primeiros a demonstrar a reprodutibilidade de superfícies superhidrofóbicas artificiais, impulsionando muitos pesquisadores nos estudos para produzir filmes hidrofóbicos em superfícies utilizando uma ampla gama de componentes e técnicas para deposição em substratos.

No procedimento realizado por Li e Chen [14], afim de obter um revestimento hidrofóbico, foi utilizado um substrato de cobre para deposição do revestimento e como precursores o nitrato de prata (AgNO_3), hidróxido de sódio

(NaOH), ácido esteárico (SA) e ácido nítrico (HNO_3). A superfície foi previamente preparada da seguinte forma: lixada e desengraxada em banho de ultrassom contendo água, acetona e etanol e, em seguida submetido ao processo que está representado na Figura 2.



Figura 2 - Esquema ilustrativo das etapas para obtenção do revestimento hidrofóbico sobre o substrato de cobre [15].

No mesmo estudo, foi feita a imersão do substrato em soluções de cloreto de sódio, solução ácida de pH 4 e solução básica com pH 12, do qual o resultado apresentou hidrofobicidade e anti-corrosividade do revestimento, como pode ser constatado através dos ângulos de contato por volta de 140° mostrados na Figura 3. Além disso, também apresentaram resultados excelentes na proteção contra desgaste e redução ao atrito. Contudo, o processo de desenvolvimento deste revestimento é inviável para uma aplicação industrial por conta do elevado custo dos reagentes empregados e a duração do processo ser muito lenta, sendo necessário de pelo menos 90 horas.

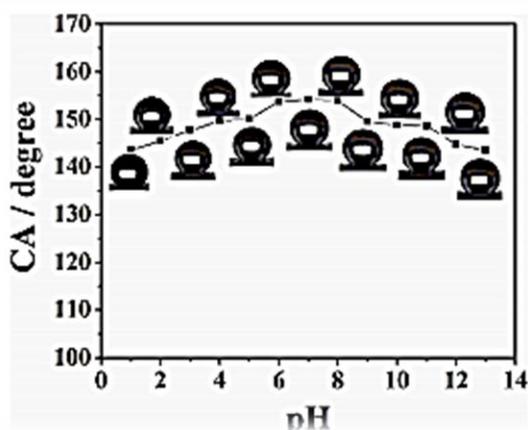


Figura 3. Relação do ângulo de contato com o pH variando de 1 a 13 no revestimento Ag-Cu₂O/SA [14].

Em outra pesquisa envolvendo ácido esteárico, Cui et al. [16] oxidaram a liga de magnésio AZ31 com a aplicação de um micro arco, com o intuito de aumentar a rugosidade superficial para posteriormente fazer a deposição de ácido esteárico. O parâmetro estudado foi o tempo de imersão na solução de ácido esteárico que variou em 0h, 1h, 3h, 5h e 10h. Concluindo, através dos ensaios de impedância e curvas de polarização que, o substrato submetido ao maior tempo no tratamento na solução de ácido esteárico, houve uma diminuição considerável na corrosão da liga de magnésio, como pode ser observado na figura 4.

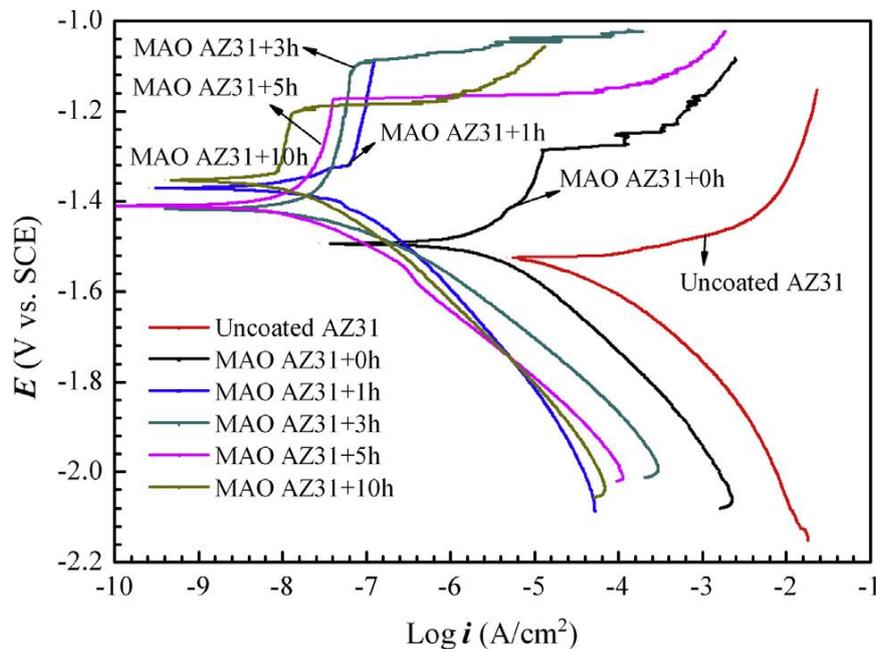


Figura 4 - Curvas de Polarização da liga AZ31 com aplicação de um micro arco em diferentes tempos numa solução de 3,5% de NaCl [16].

3.2 Ângulo de contato e Molhabilidade

A molhabilidade tem por definição a tendência do líquido se espalhar ou não sobre a superfície. Quando uma gota de água é colocada sobre a superfície de um substrato ocorre a formação de três interfaces: sólido-líquido, líquido-vapor, sólido-vapor, e suas tensões são γ_{SL} , γ_{LV} e γ_{SV} , respectivamente. O ângulo de contato (θ) se forma entre a superfície sólida e a tangente na superfície do líquido, como observado na Figura 5 [24].

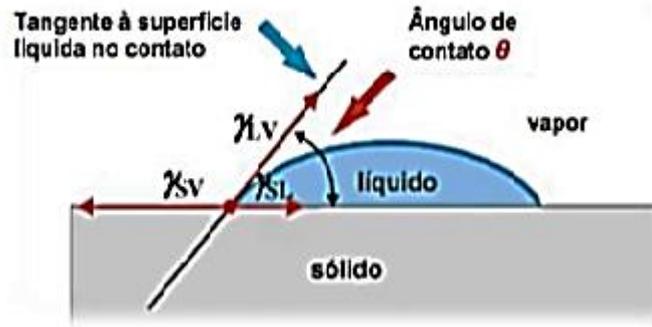


Figura 5 - Ângulo de contato (θ) formado entre a superfície sólida e a tangente da superfície líquida [25].

As interações formadas entre as tensões, o ângulo de contato e a superfície, necessariamente lisa e homogênea, são definidas pela Equação de Young:

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

Dessa forma, através da equação de Young, é possível estabelecer a molhabilidade utilizando o ângulo de contato calculado [26]. Na Figura 6 é possível analisar as diferentes distinções de graus de molhamento da superfície.

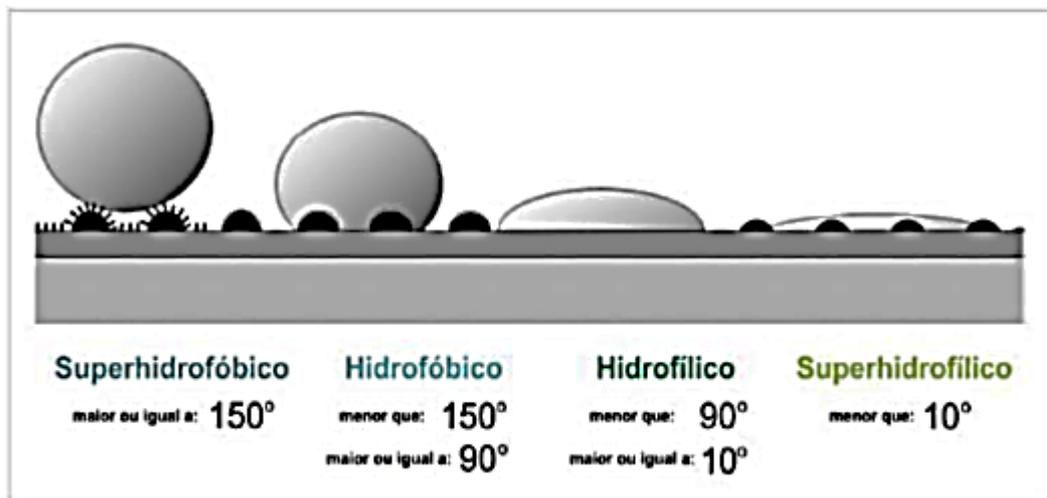


Figura 6 - Classificação da molhabilidade de acordo com o ângulo de contato [26].

3.3 Influência da rugosidade no ângulo de contato

Para se obter superfícies hidrofóbicas, é necessário a combinação de uma composição química de baixa energia livre superficial e da rugosidade proveniente da deposição química de algum material ou de processos mecânicos para a alteração da estrutura superficial. O efeito da rugosidade de uma superfície pode ser descrito através das teorias de Wenzel e de Cassie-Baxter [17].

3.3.1 Teoria de Wenzel

Wenzel (1936) descreve que a gota de água quando entra em contato com a superfície do substrato ela preenche todas as cavidades da rugosidade, assim, pode ser dito que a rugosidade é um parâmetro que influencia na hidrofobicidade ou hidroflicidade do substrato [18, 19], como pode ser observado na Figura 7.

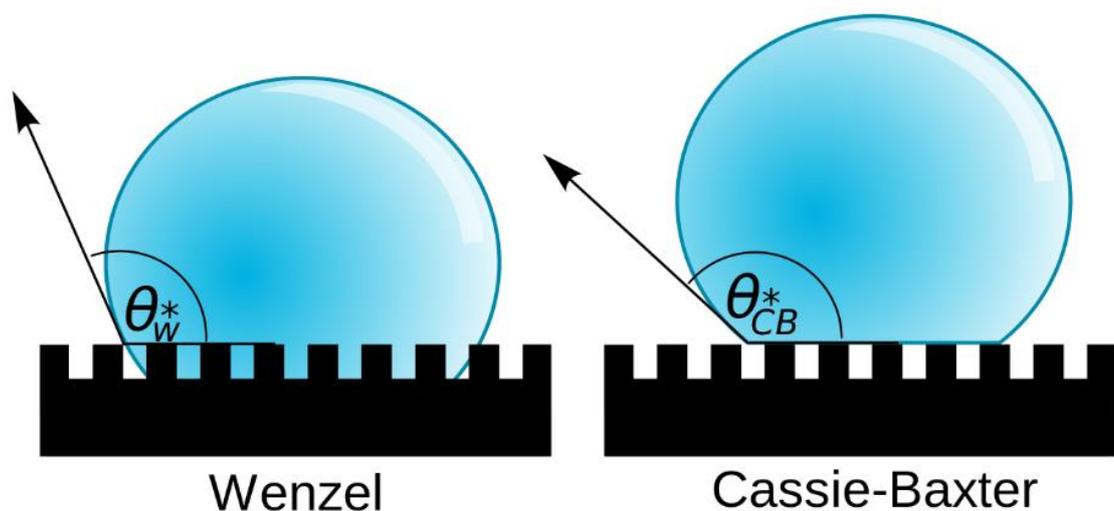


Figura 7 - Modelos teóricos de Wenzel e Cassie-Baxter sobre o molhamento de superfícies rugosas [23].

O modelo teórico de Wenzel pode ser descrito pela Equação 2, onde o ângulo θ é o mesmo definido pela equação de Young sobre uma superfície lisa e, r é o fator de rugosidade da superfície (razão entre a área superficial aparente e real), ou seja, superfície totalmente lisa ($r = 1$) e para uma superfície rugosa ($r > 1$) [19-21].

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

3.3.2 Teoria de Cassie-Baxter

O modelo de Cassie-Baxter (1944) descreve que quando a gota de água entra em contato com a superfície rugosa, ela não irá molhar completamente a superfície devido à presença de ar entre os picos e os vales da superfície rugosa [19-21], como pode ser visto na Figura 7.

Cassie-Baxter explica que a superfície do líquido faz interação com duas fases, uma interface líquido/sólido e outro líquido/vapor, as quais contribuem para o ângulo de contato. Dessa forma, o ângulo de contato aparente é resultado da soma de todas contribuições de cada uma dessas fases [19-21], como é representado na Equação 3.

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

Sendo f_1 e f_2 as frações que constituem as fases 1 e 2, respectivamente, θ_1 e θ_2 os ângulos de contato formado pelas respectivas fases, sendo a fase 1 o sólido e a fase 2 o vapor e θ o ângulo de contato aparente [17].

3.4 Ácido esteárico

O ácido esteárico ou ácido octadecanóico ($\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{16}\text{COOH}$) é um ácido graxo saturado com 18 átomos de carbono na cadeia, sólido em temperatura ambiente, de cor branca, inodoro e solúvel em álcool (na proporção de 1 g de ácido esteárico para 50 ml álcool). Este ácido graxo está presente em gorduras animais e gorduras vegetais, mas a maior incidência é em gorduras animais (aproximadamente 30%) do que em gorduras vegetais (menos de 5%) [27].

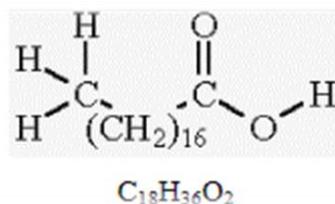


Figura 8 - Fórmula estrutural do ácido esteárico.

Neste trabalho, o ácido esteárico foi utilizado para a fabricação do revestimento superhidrofóbico devido as características favoráveis que são apresentadas, como baixa energia superficial que lhe é conferida devido a longa cadeia de carbono, biocompatibilidade, baixo custo e baixa toxicidade [28, 29].

3.4.1 Tratamento superficial em metais

O substrato metálico deve passar pela etapa de preparação da superfície para que ocorra uma deposição satisfatória, boa adesão, do revestimento na superfície do metal [30]. Esta etapa consiste na limpeza da superfície através de tratamentos químicos, mecânicos ou através de solventes com finalidade de remover contaminações, tais como, graxas, óleos e óxidos.

Vários estudos, assim como o de Zhu [31] e Bajat et al. [32] mostram a importância do tratamento alcalino para o aumento da concentração de hidroxilas na superfície do substrato metálico, tornando-a mais propícia para formar ligações entre o substrato e o revestimento. Este tratamento para “ativação superficial” deve ser realizado antes da aplicação do revestimento ou deve ser realizada logo após de etapas de modificação do substrato, como o jateamento, se houver.

Em outro estudo descrito por Van Ooij e seus colaboradores [33] chegaram à conclusão de que a limpeza alcalina é mais eficaz para o aumento das hidroxilas quando comparada com soluções ácidas e neutras.

3.5 Técnica de deposição Dip-Coating

A técnica de molhamento, imersão vertical ou “dip-coating” tem sido bastante utilizada, pois é um processo barato, fácil e eficiente na deposição de filmes a partir de uma solução sol-gel. Esta técnica consiste em cinco etapas: imersão, deposição, emersão, drenagem e evaporação [34].

O substrato no qual pretende fazer a deposição é imerso, verticalmente, dentro da solução aquosa que contém o precursor, o material deve permanecer submerso tempo suficiente para que ocorra as ligações das hidroxilas presentes no substrato com as moléculas do precursor presente na solução. Os parâmetros como a velocidade de imersão e retirada do substrato da solução podem ser

controlados para obter resultados diferentes [34]. A Figura 9 ilustra as quatro etapas do processo de “dip-coating”.

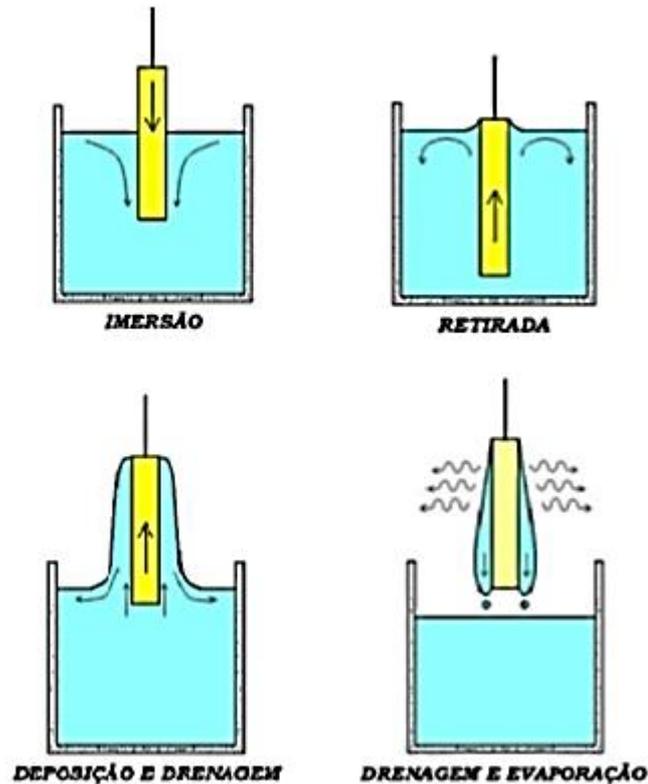


Figura 9 - Etapas do processo de "dip-coating" [34].

3.6 Motivação

A motivação para realizar este estudo com o aço inoxidável AISI 204 em comparação com outras séries, 300 e 400, que são mais comumente utilizadas, foram:

- Valor – o aço inoxidável AISI 204 possui na sua composição maior quantidade de manganês do que níquel, tornando-o mais atrativa em relação ao custo;
- Possui boas propriedades mecânicas;
- Baixa resistência à corrosão – os revestimentos possuem características capazes de conferir maior resistência à corrosão.

4 MATERIAIS E MÉTODOS

Neste capítulo será apresentado todos os materiais necessários para a preparação do substrato, solução e deposição do revestimento, assim como as técnicas de caracterização e análise dos revestimentos.

4.1 Materiais

Os materiais utilizados para confeccionar as amostras foram os seguintes:

- Chapas de aço inoxidável, AISI 204 – tamanho 5x4cm;
- Ácido esteárico – Sigma Aldrich;
- Desengraxante Saloclean 667N - Klintex® Insumos Industriais Ltda;
- Álcool Etílico P.A. 99% - Synth;
- Água DI (água deionizada);
- Abrasivo Renfert Óxido de Alumina 50 micras – Renfert;
- Dessecador com sílica;
- Água Régia (Ácido clorídrico – HCl e Ácido nítrico - HNO₃, proporção 3:1)

4.2 Metodologia de preparação das amostras

Na figura 10 está esquematizado o fluxograma como foi realizada a preparação das amostras neste trabalho.

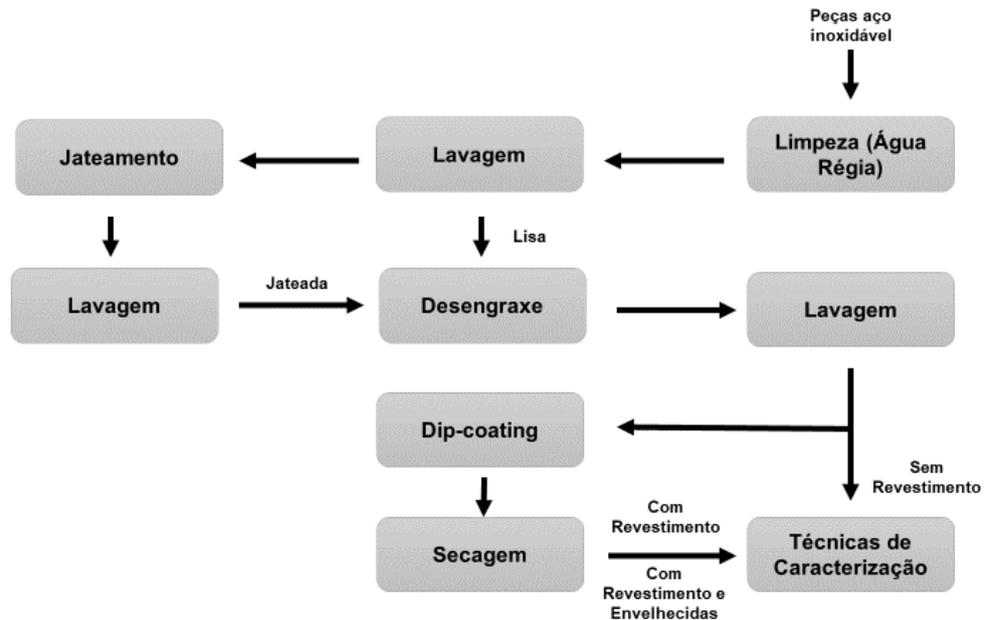


Figura 10- Fluxograma da preparação das amostras.

4.2.1 Preparação da superfície

As peças de aço inox AISI 204 já possuíam revestimento prévio, dessa forma, foi necessário utilizar água régia para a limpeza das amostras afim de remover o revestimento, e também, o verniz nas extremidades das peças. Em seguida, todas as amostras foram lavadas com detergente comercial e água.

Posteriormente, parte das amostras foram submetidas ao processo de jateamento abrasivo para verificar o efeito da rugosidade no ângulo de contato. Para esta modificação foi utilizado as partículas de óxido de alumina de 50 micras. Em seguida, todas estas peças foram lavadas com detergente comercial e água. Após, foram imersas em solução diluída do desengraxante alcalino por 10 minutos a uma temperatura de, aproximadamente, 65°C. O desengraxante também tem como finalidade ativar a superfície, ou seja, permitir a formação de grupos hidroxilas no substrato. Em seguida, as amostras foram lavadas com água corrente, água deionizada e secadas com jato de ar quente.

As amostras denominadas “brancas”, após esse processo, já estavam aptas para as técnicas de caracterização.

4.2.2 Preparação da solução de ácido esteárico

A solução de ácido esteárico foi obtida através da mistura do ácido esteárico e etanol, a concentração foi de 1% e 99%, respectivamente. A mistura destes componentes foi realizada utilizando um agitador magnético até a solução ficar totalmente homogênea, em torno de 20 minutos, a temperatura ambiente.

4.2.3 Identificação das amostras utilizadas

Foram preparados seis tipos de amostras, incluindo as peças “brancas” (sem revestimento, apenas submetidas ao processo de desengraxe). A diferença entre as amostras é referente ao tempo de envelhecimento do revestimento e rugosidade do substrato, como ilustrado na tabela 1.

Tabela 1 - Nomenclatura das amostras estudadas neste trabalho.

Amostras (Nomenclatura)
<i>Branca Lisa (BL)</i>
<i>Branca Jateada (BJ)</i>
<i>Lisa (L)</i>
<i>Jateada (J)</i>
<i>Envelhecida Lisa (EL)</i>
<i>Envelhecida Jateada (EJ)</i>

4.2.4 Aplicação e secagem dos filmes

As chapas de aço inox foram revestidas logo após a etapa de desengraxe, através da técnica de “dip-coating”, na solução de ácido esteárico, previamente preparada. Para o processo de imersão foi utilizado o equipamento “Elevador de Discos MA 765 Marconi” como demonstrado na figura 11. O tempo de permanência da amostra na solução foi de 2 minutos e a velocidade de entrada quanto a de saída foram de 210 mm/min. Posteriormente, o revestimento foi secado em uma estufa a 80°C por 40 minutos e, em seguida, armazenadas no dessecador. As amostras envelhecidas ficaram por volta de 6 meses

armazenadas no dessecador até as caracterizações, enquanto as restantes ficaram com tempo máximo de 1 semana após o preparo das mesmas.



Figura 11 - Processo de imersão por dip-coating na solução de ácido esteárico.

4.3 Técnicas de Caracterização

Após a conclusão da etapa de secagem iniciaram as caracterizações do revestimento produzido, através das técnicas descritas a seguir.

4.3.1 Ângulo de Contato

A verificação do ângulo de contato foi realizada através da deposição de água sobre a superfície das amostras utilizando o equipamento Phoenix Mini P 1100 localizado no laboratório LACOR na Universidade Federal do Rio Grande do Sul e o software Surftens 4.5. A análise dos resultados teve como intuito avaliar a molhabilidade dos substratos com e sem revestimento. Em cada amostra foram obtidos a média de 5 gotas em diferentes locais, sendo realizadas em triplicatas para cada tipo de amostra.

4.3.2 Ensaios Eletroquímicos

Os ensaios eletroquímicos realizados no presente trabalho para a caracterização das amostras foram a Espectroscopia de Impedância Eletroquímica (EIE) e a Polarização Potenciodinâmica. Estes ensaios foram realizados no laboratório LACOR, utilizando o equipamento Potenciostato Autolab PGSTAT 302 da marca Ecochemie, operado pelo software Nova 2.0 e uma célula eletroquímica de três eletrodos, na qual a amostra é o eletrodo de trabalho, o eletrodo de referência corresponde ao eletrodo de Ag/AgCl e o contra-eletrodo é o fio de platina. Foi utilizado uma gaiola de Faraday para evitar interferências externas e isolamento do sistema, e também, uma solução de NaCl 0,1M (pH = 6,0) com 0,636 cm² de área de amostra exposta ao eletrólito.

Para serem realizadas as medidas de EIE as amostras foram deixadas 2h em contato com a solução eletrolítica para a estabilização do potencial em circuito aberto (OCP), sendo utilizado sinal senoidal de 10mV e a faixa de frequência variando entre 10⁴ a 10⁻². As amostras foram monitoradas durante os intervalos de 2, 24, 48, 72 e 96 horas em contato com o eletrólito.

Foi avaliada também a polarização potenciodinâmica, assim como no caso do ensaio de EIE, foi necessário um tempo de estabilização do OCP que nesse caso durou apenas 5 minutos, e o intervalo de varredura foi de -0,400V até +0,500V com velocidade de varredura de 10mV.s⁻¹.

4.3.3 Ensaios de corrosão acelerada – Câmara úmida e névoa salina

Foram analisados dois tipos de ensaios de corrosão acelerada, câmara úmida e névoa salina. O ensaio em névoa salina foi realizado segundo as normas ASTM B117 e NBR 8094 onde as amostras são expostas a um ambiente 100% úmido em uma câmara fechada, contendo uma solução de 5% em massa de NaCl a 35°C. Já o ensaio de câmara úmida foi realizado segundo as normas ASTM D2247 e NBR 8095 em ambiente 100% úmido a 38°C. Ambos foram realizados no laboratório LACOR da Universidade Federal do Rio Grande do Sul. As amostras foram acompanhadas durante 3774 horas em câmara úmida e 5352 horas em névoa salina.

Os critérios de avaliação da corrosão utilizado pelo LACOR são: V = corrosão vermelha, onde V0 – Perfeito; V1- Pontos em áreas localizadas; V2 – Pontos em Geral; V3 – Áreas Localizada; V4 – Parcial; V5 – Total.

5 RESULTADOS E DISCUSSÕES

5.1 Ângulo de contato

As medidas de ângulo de contato foram calculadas a partir das imagens de gotas de água sob o substrato que estão representadas na figura 12. Observa-se uma grande diferença nas medidas de ângulo de contato das amostras jateadas em relação as lisas, como era previsto de acordo com as teorias de Wenzel e Cassie-Baxter [18, 19]. Além disso, uma notória discrepância é verificada entre as amostras com revestimento e sem o revestimento de ácido esteárico.

Observando as imagens das medidas de ângulo de contato, nota-se que as amostras sem revestimento (ou brancas) tem comportamento hidrofílico, formando ângulos de $64,82^\circ$ e $59,67^\circ$ para a amostra BJ e BL, representadas pela figura 12 (a) e 12 (b), respectivamente. Nestas amostras brancas (sem revestimento) podemos avaliar a eficiência do desengraxante alcalino, pois quanto menor o ângulo de contato, maior a molhabilidade superficial, conseqüentemente, melhor é o desengraxe.

Analisando os resultados das amostras com revestimento, podemos afirmar através das imagens 12 (c), 12 (d), 12 (e) e 12 (f) que houve um aumento de no mínimo 60° no ângulo de contato entre as amostras EJ, EL, J e L, dessa forma validando a aplicação do revestimento no desenvolvimento de superfícies hidrofóbicas.

Em relação as amostras lisas, na qual os resultados tiveram ângulos menores que as jateadas, pode ser observado, na figura 12 (d) e (f), que os ângulos atingidos foram de $120,63^\circ$ e $118,64^\circ$, respectivamente, assim, a aplicação do revestimento de ácido esteárico tornou-as em uma superfície hidrofóbica. Além disso, também podemos concluir que as amostras envelhecidas, com intervalo de 6 meses antes das análises, não perderam a funcionalidade do revestimento aplicado.

Já em relação as amostras jateadas, na qual foi obtido os melhores resultados, pode ser constatado pela figura 12 (c) e 12 (e), dos quais os ângulos de contato calculados foram de $141,80^\circ$ e $139,51^\circ$, respectivamente. Assim, a deposição do revestimento de ácido esteárico combinado com a rugosidade tornou a superfície mais hidrofóbica do que as lisas com revestimento, no

entanto, nenhuma delas pode ser considerada superhidrofóbica, visto que para este caráter é considerado valores superiores a 150° no ângulo de contato. Essa diferença entre uma superfície hidrofóbica e superhidrofóbica pode ser corrigida aplicando outros métodos de obtenção de rugosidade onde a distância e a altura dos picos e vales possam ser controladas.

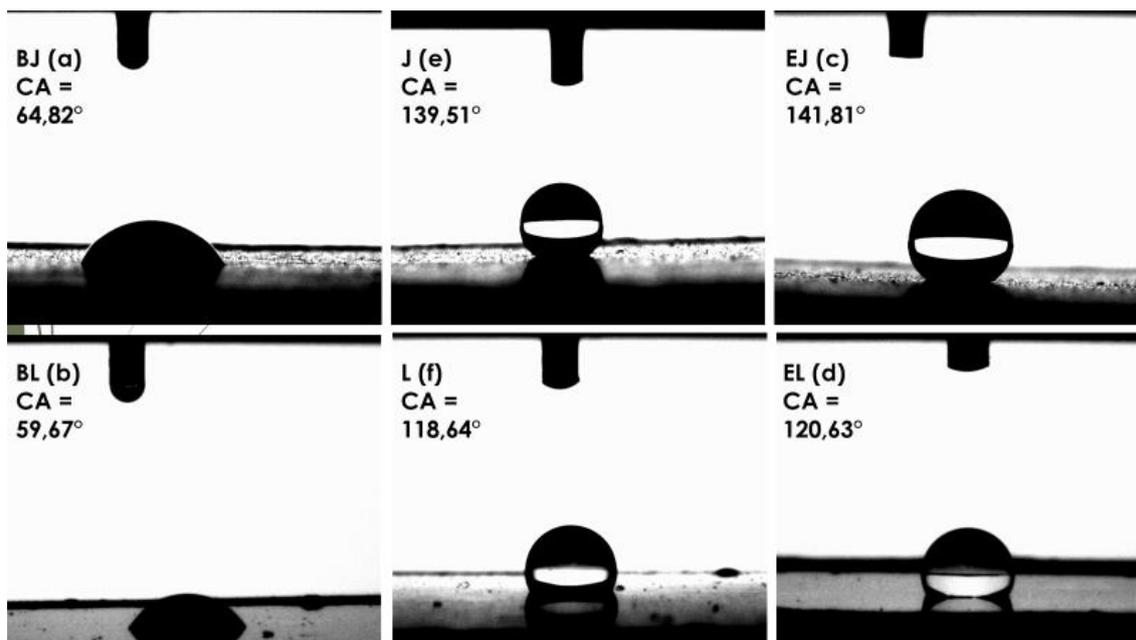


Figura 12 - Ângulo de contato das amostras sem revestimento (BL e BJ) e as amostras com revestimento de ácido esteárico envelhecidas (EJ e EL) e amostras com revestimento de ácido esteárico (J e L).

Podemos concluir, com base nos resultados de ângulo de contato, de que a melhor combinação para a obtenção de superfícies hidrofóbicas é dada através de dois fatores: modificação superficial, rugosidade, e revestimento de baixa energia superficial que, neste trabalho, foi realizado com o revestimento de ácido esteárico.

5.2 Espectroscopia de impedância eletroquímica

A espectroscopia de impedância eletroquímica (ou EIE) foi utilizada neste trabalho com o intuito de avaliar o desempenho da resistência a corrosão dos revestimentos de ácido esteárico aplicados nas amostras de aço inoxidável AISI 204.

Foram realizadas medidas de potencial de circuito aberto (OCP), anteriormente aos ensaios de EIE até a estabilização do potencial das amostras, deixando-as 2 horas de imersão em solução de NaCl 0,1M.

Na figura 13 é apresentado o diagrama de Nyquist após 2 horas em contato com o eletrólito das amostras BL e BJ, ambas sem revestimento. Observa-se que a amostra BL apresenta maior resistência total quando comparada a amostra BJ, ou seja, BL possui maior resistência a corrosão do que a BJ. Pode ser explicado esse fato devido ao jateamento que torna a superfície mais ativa, como consequência, diminuindo a resistência. Isto ocorre devido a modificação superficial e/ou pela retirada da camada de óxido, tornando a BJ mais instável do que a BL.

Avaliando o gráfico de Bode, pode ser ratificado o mesmo resultado obtido na análise do gráfico de Nyquist, ou seja, a BL apresenta maior resistência à corrosão do que a BJ, apresentando maior ângulo de fase.

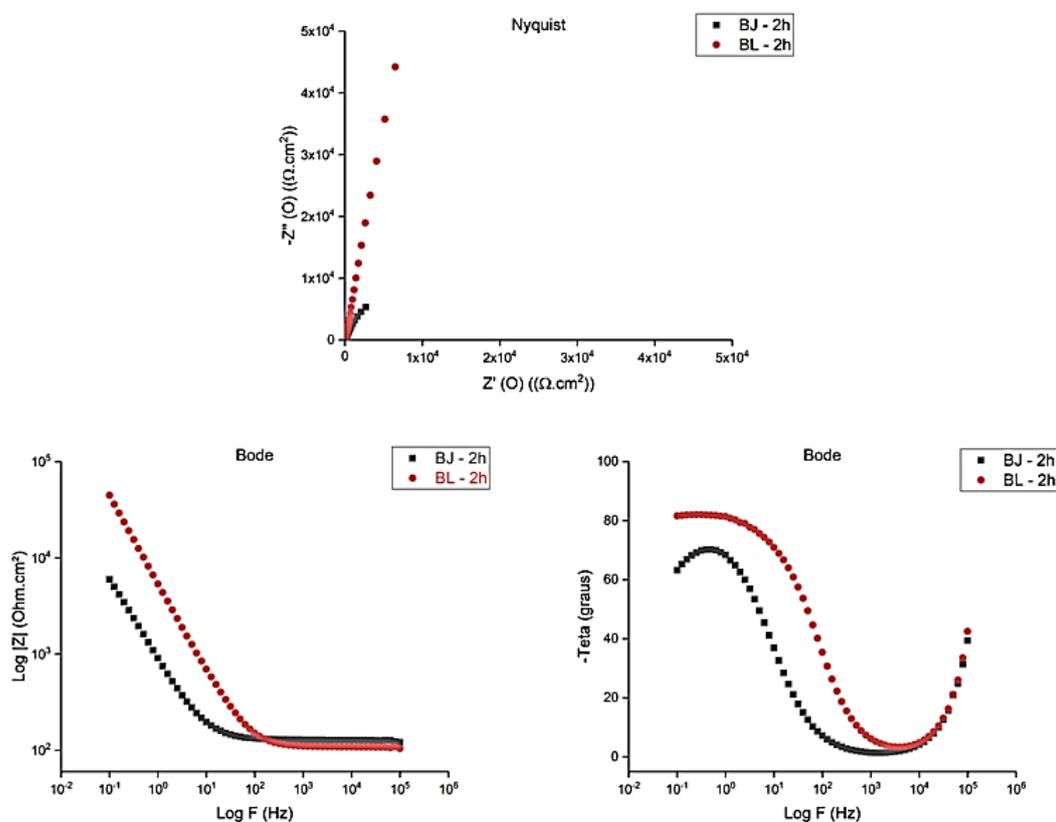


Figura 13 - Gráficos de Nyquist e Bode em 2 horas de imersão em NaCl da amostra jateada e lisa sem revestimento.

As amostras BL e BJ foram analisadas nos tempos de 24h, 48h, 72h e 96h, onde observou-se o mesmo comportamento da análise realizada em 2 horas. A figura 14 representa o gráfico plotado após 96h de imersão no eletrólito. É possível notar que a resistência total na amostra BL houve uma queda devido ao aumento da atividade corrosiva, proveniente do tempo no qual a amostra está sendo analisada em contato com o eletrólito. Já na amostra BJ, podemos notar o contrário do que aconteceu com a BL, ou seja, houve um aumento na resistência total, quase chegando ao dobro da resistência inicial, isto pode ser explicado devido à camada passivadora que se formou proveniente do Cromo presente no aço inoxidável AISI 204.

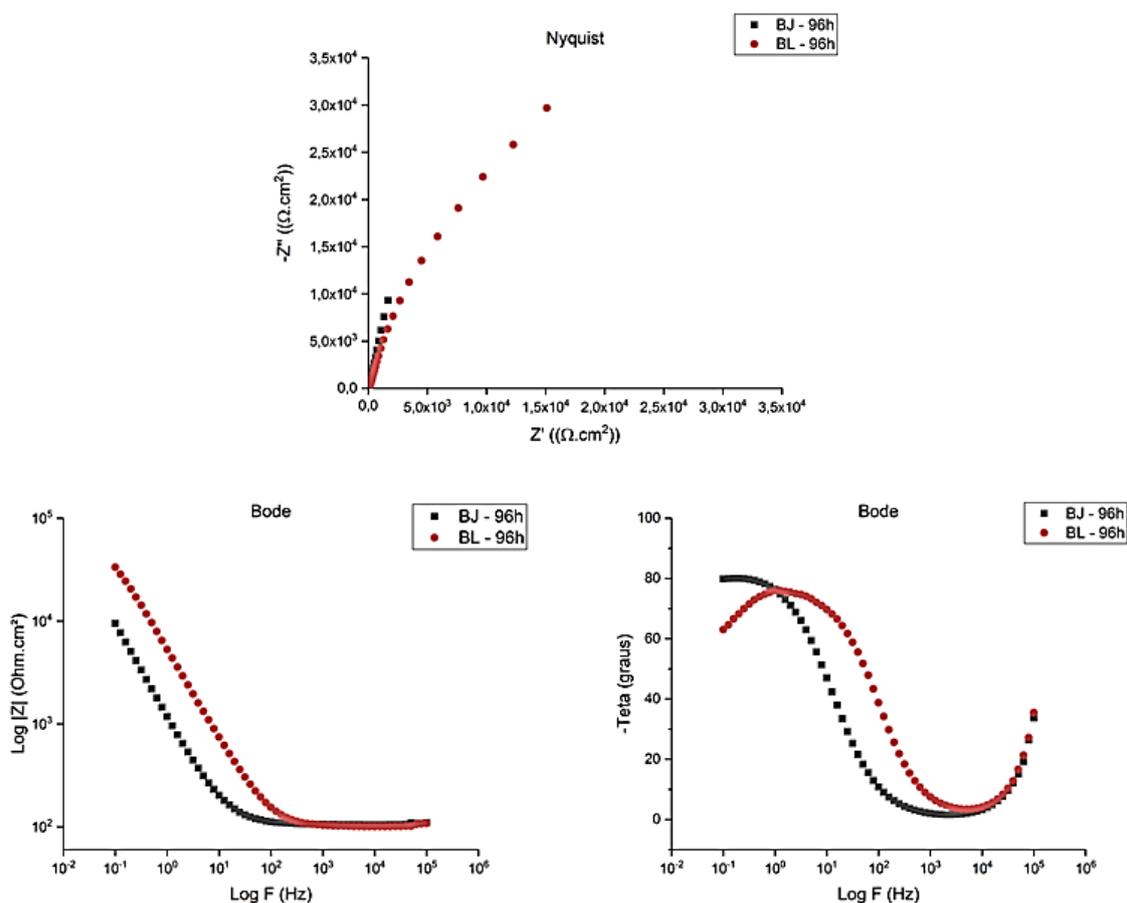


Figura 14 - Gráficos de Nyquist e Bode em 96 horas de imersão em NaCl das amostras jateadas e lisas sem revestimento.

Na figura 15 está representado os gráficos das triplicatas da amostra com revestimento envelhecidas jateada (EJ) após 2 horas em contato com o eletrólito para estabilização do potencial. Analisando os diagramas de Nyquist, pode ser

afirmado que a amostra EJ6 possui maior impedância do que as outras duas amostras (EJ7 e EJ8), sendo estas muito parecidas entre si.

No gráfico dos Bode, podemos notar a semelhança das amostras EJ7 e EJ8, assim como é evidente a discrepância entre a EJ6 e as outras duas (EJ7 e EJ8). Podemos avaliar que enquanto as amostras EJ7 e EJ8 ocorre a reação em baixas frequências, a amostra EJ6 ocorre em frequência, ligeiramente, maior, dessa forma tendo melhor desempenho contra à corrosão, ou seja, nas amostras EJ7 e EJ8 surgem defeitos no revestimento que também pode ser atribuído pela irregularidade morfológica produzido pelo processo de jateamento, permitindo que o eletrólito entre em contato com a superfície do substrato mais rapidamente se comparado com a amostra EJ6.

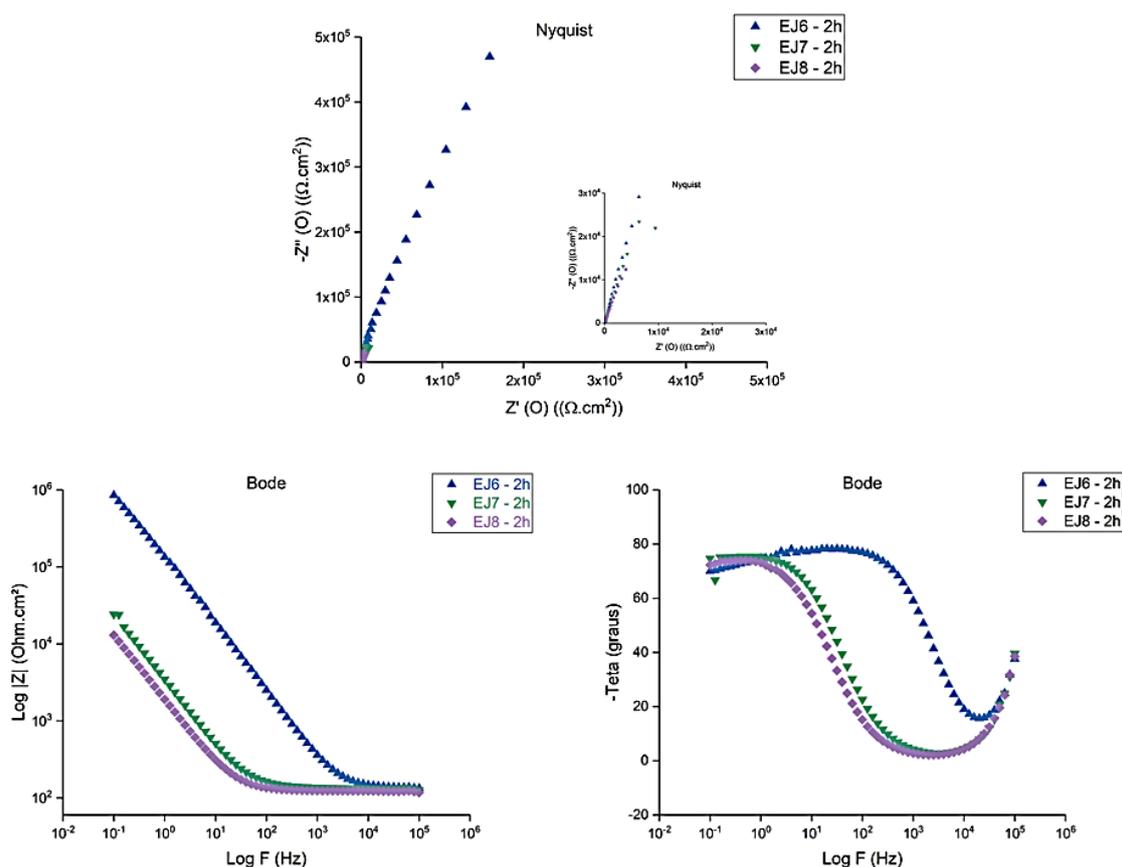


Figura 15 - Gráficos de Nyquist e Bode em 2 horas de imersão em NaCl das triplicatas das amostras envelhecidas com revestimento e jateadas.

Observou-se um comportamento semelhante nesse grupo de amostras envelhecidas com revestimento e jateadas durante todas as análises realizadas

em 24h, 48h, 72h, 96h. Na figura 16 pode-se afirmar que pelos diagramas de Nyquist, após 96 horas em contato com eletrólito, não houveram mudanças em relação ao comportamento de nenhuma das amostras, tirando o fato esperado que foi a diminuição da resistência total das amostras. Assim como no resultado do Bode medido as 2 horas em contato com eletrólito, o resultado de 96 horas continuou muito similar ao observado anteriormente. Portanto, podemos concluir que a ordem das amostras em relação a sua resistência a corrosão é da seguinte forma $EJ6 > EJ7 > EJ8$, sendo a EJ7 e EJ8 extremamente similares.

O fato de o mesmo grupo terem amostras com certa discrepância de resultados ocorre devido aos processos serem feitos de maneira não automatizada, como o jateamento, que pode acarretar em corpos de prova com diferença entre suas superfícies assim, por consequência, irão ter desempenho elevado em relação as outras, podendo ser exemplificado com o caso da amostra EJ6 em relação as outras (EJ7 e EJ8).

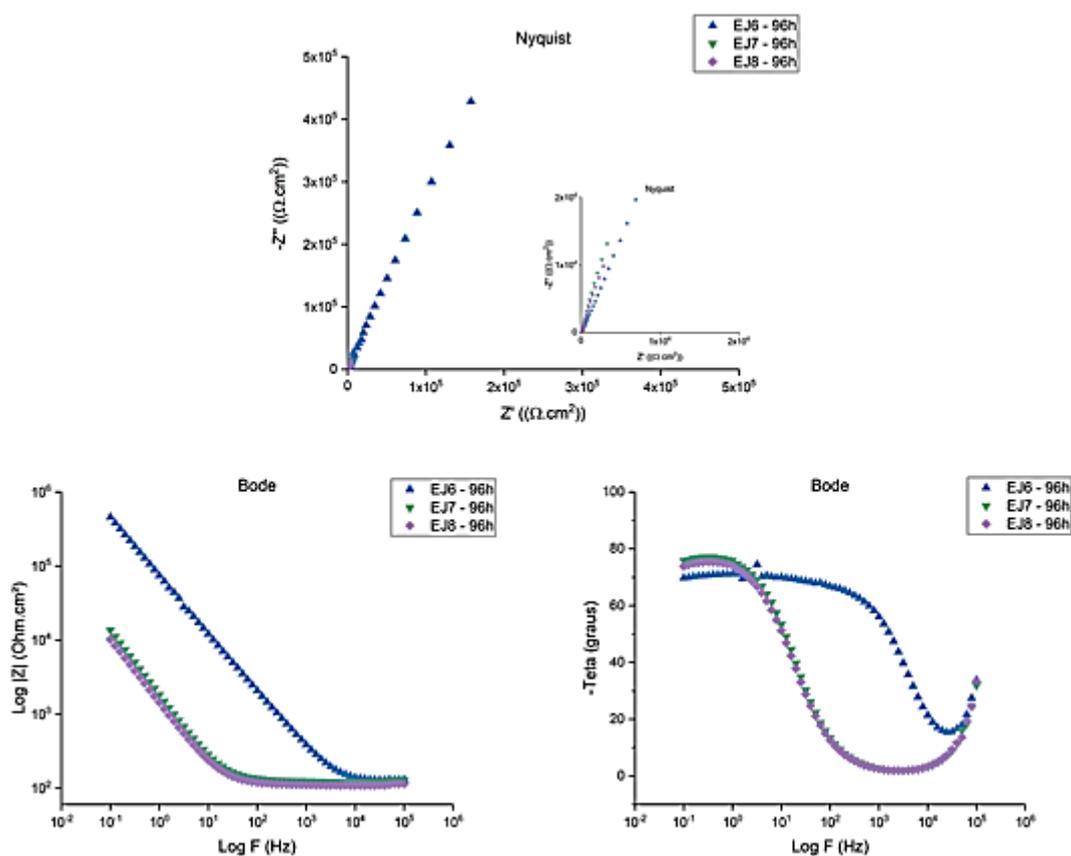


Figura 16- Gráficos de Nyquist e Bode em 96 horas de imersão em NaCl das triplicatas das amostras envelhecidas com revestimento e jateadas.

Na figura 17 está representado os diagramas de Nyquist e os Bode da triplicata das amostras envelhecidas com revestimento, mas sem modificação superficial (EL), após 2 horas em contato com eletrólito para estabilização do potencial. Analisando, primeiramente, os diagramas de Nyquist pode ser notado uma diferença perceptível entre as amostras, sendo a EL7 a amostra com maior resistência total em relação a EL6 e EL8.

Utilizando o gráfico Bode, podemos ratificar o que foi constatado na avaliação dos diagramas de Nyquist, onde a EL7 tem o melhor desempenho em relação as demais amostras do grupo (EL6 e EL8). No entanto, vale ressaltar que todas as amostras apresentam comportamento semelhantes.

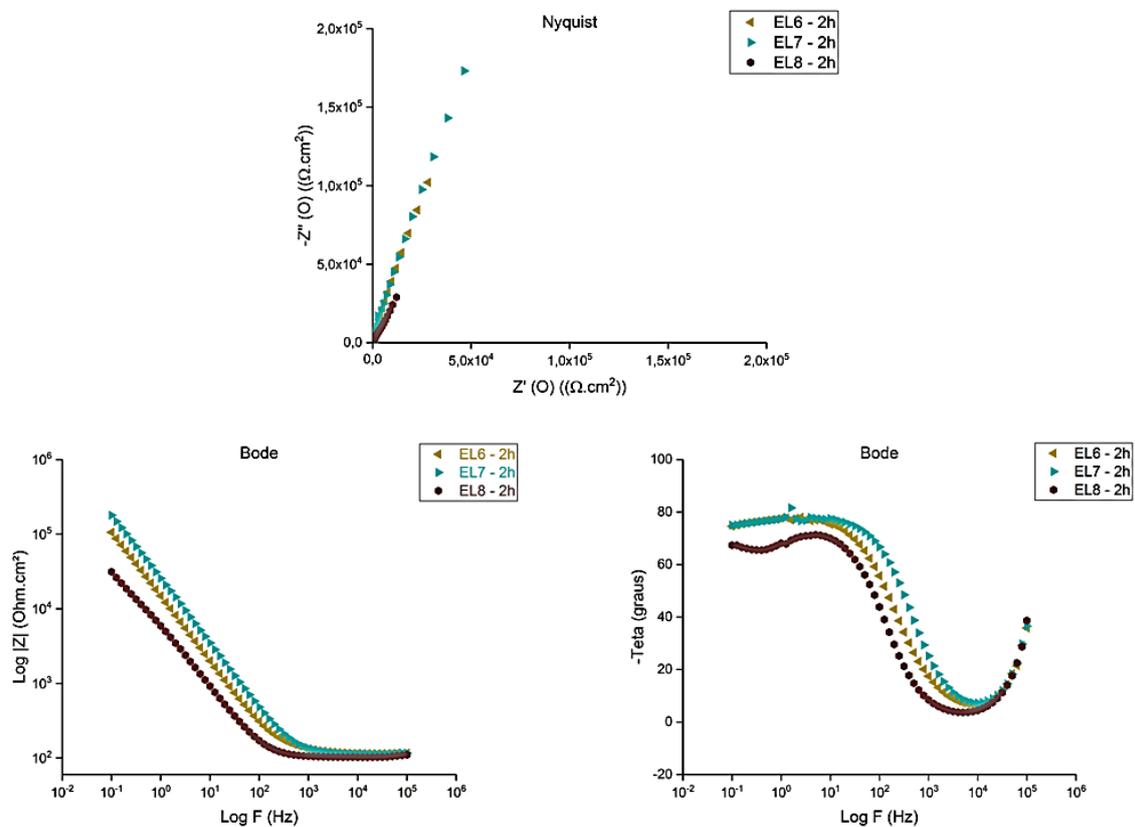


Figura 17- Gráficos de Nyquist e Bode em 2 horas de imersão em NaCl das triplicatas das amostras envelhecidas com revestimento e lisas.

As amostras foram analisadas durante todo o ensaio nos intervalos de 24h, 48h, 72h e 96h, sendo possível afirmar que seu comportamento foi semelhante ao longo de todo esse tempo. A figura 18 apresenta as amostras após 96 horas em contato com o eletrólito. Nota-se, pelo diagrama de Nyquist,

que a amostra EL7 continua apresentando maior impedância, entretanto, apresenta uma relativa diminuição na resistência total devido ao tempo de exposição a solução eletrolítica. As amostras EL6 e EL8 apresentaram um acréscimo na resistência, isso pode ser explicado devido à camada passivadora proveniente do aço inoxidável estar agindo contra a corrosão, e não mais o revestimento aplicado.

No gráfico do Bode, é possível afirmar que os gráficos correspondentes as amostras se tornaram mais semelhantes do que em 2 horas em contato com eletrólito. Portanto, o resultado das amostras terem apresentado comportamentos semelhantes era o esperado, visto que o grupo recebeu o mesmo tratamento superficial nas mesmas condições, no entanto, é possível ordenar as amostras da seguinte forma, segundo sua capacidade de resistência à corrosão: EL7>EL6>EL8.

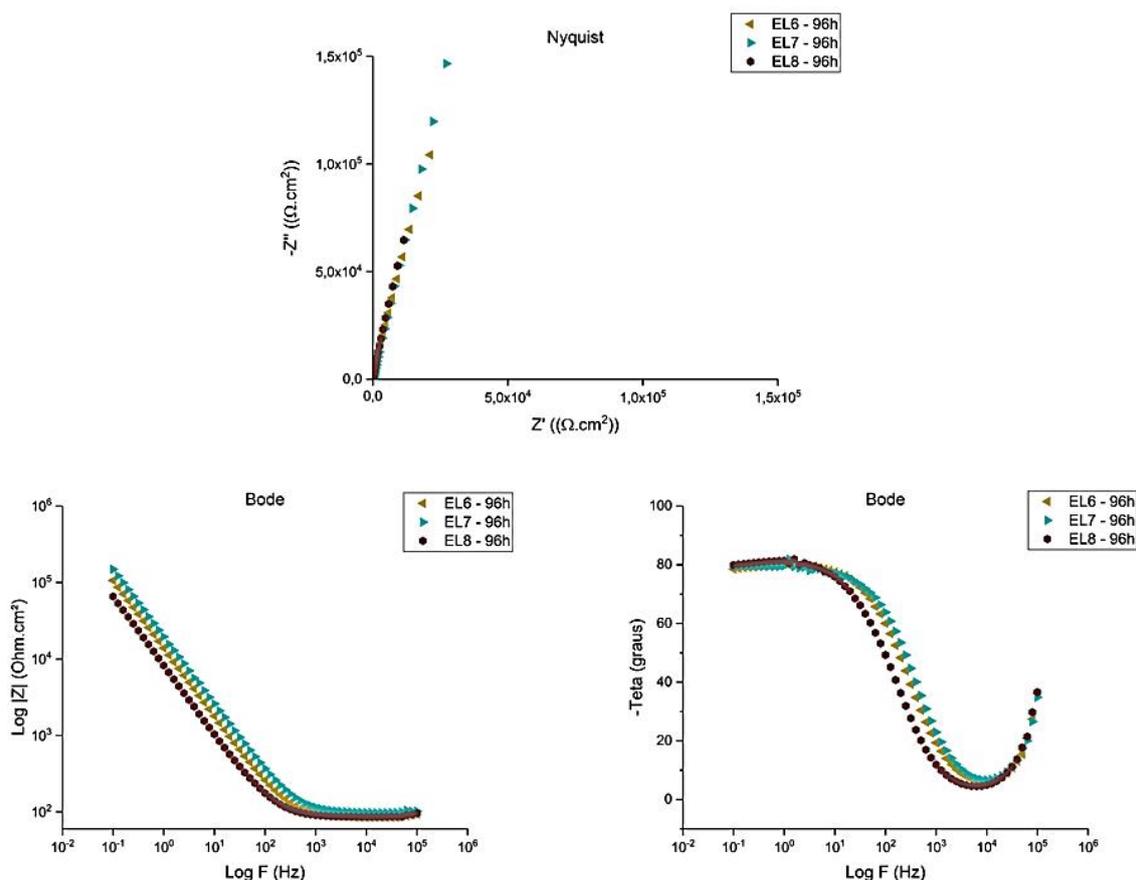


Figura 18 - Gráficos de Nyquist e Bode em 96 horas de imersão em NaCl das triplicatas das amostras envelhecidas com revestimento e lisas.

Na figura 19 está apresentado as triplicatas das amostras com revestimento e jateada, após 2 horas em contato com o eletrólito. Através do diagrama de Nyquist observa-se que a amostra J10 tem maior impedância, quase três vezes maior, se comparado com as amostras J11 e J12.

No gráfico de Bode, pode-se afirmar o que foi observado no diagrama de Nyquist, visto que a reação da amostra J10 ocorre em frequências maiores do que as demais amostras da triplicata (J11 e J12), no entanto, é interessante ressaltar que os gráficos correspondentes as amostras são muito semelhantes.

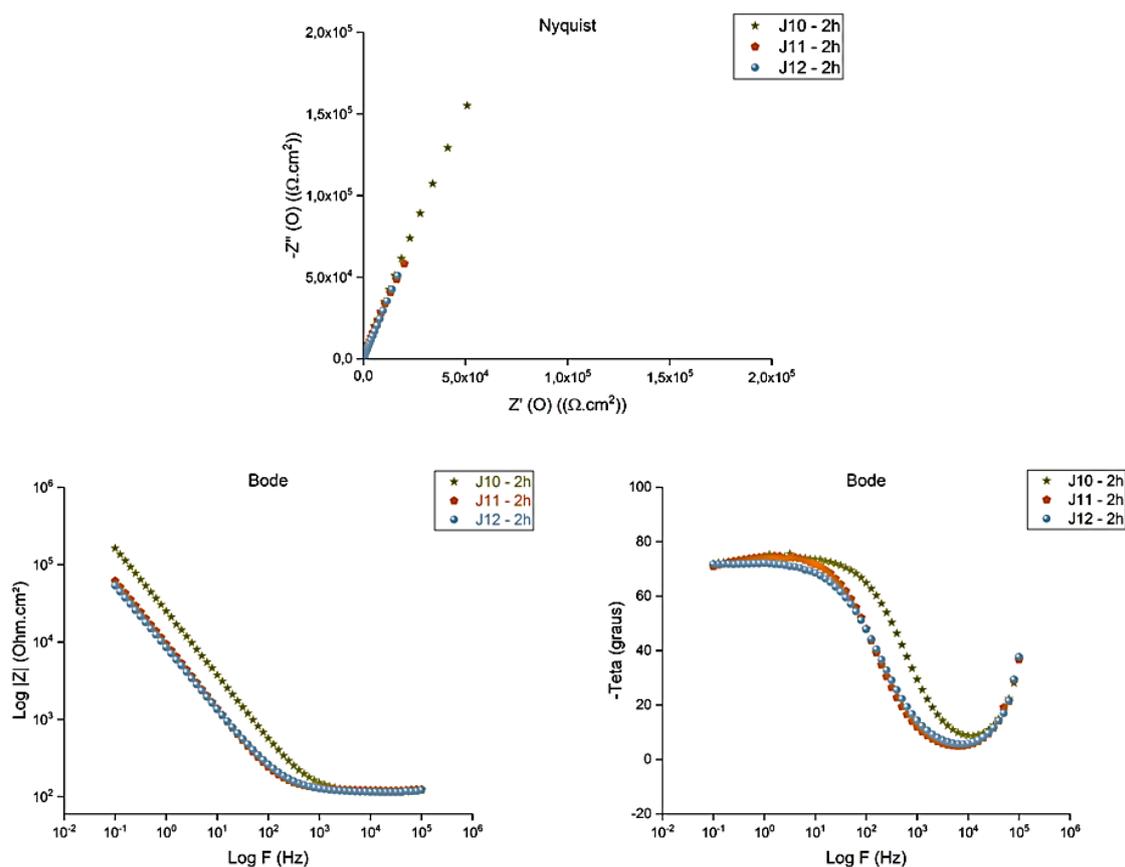


Figura 19 - Gráficos de Nyquist e Bode em 2 horas de imersão em NaCl das triplicatas das amostras com revestimento e jateadas.

O ensaio foi monitorado durante 24h, 48h, 72h e 96h, mostrando que o comportamento das amostras ocorreu de forma semelhante ao longo do tempo. Na figura 20 é representado as amostras após 96 horas de contato com o eletrólito. Podemos notar, pelo diagrama de Nyquist, que as amostras J10 e J11

tiveram como resultado o decaimento de suas impedâncias, enquanto a amostra J12 obteve um acréscimo.

Nota-se nos gráficos, Nyquist e Bode, que a amostra J12, após as 96h em contato com o eletrólito, superou a resistência total se comparado com a amostra J11, esse aumento pode ser explicado devido à camada passivadora do aço inoxidável estar agindo contra a corrosão, pois provavelmente o revestimento aplicado já foi parcialmente deteriorado. Contudo, a amostra J10 continua apresentando maior resistência total à corrosão.

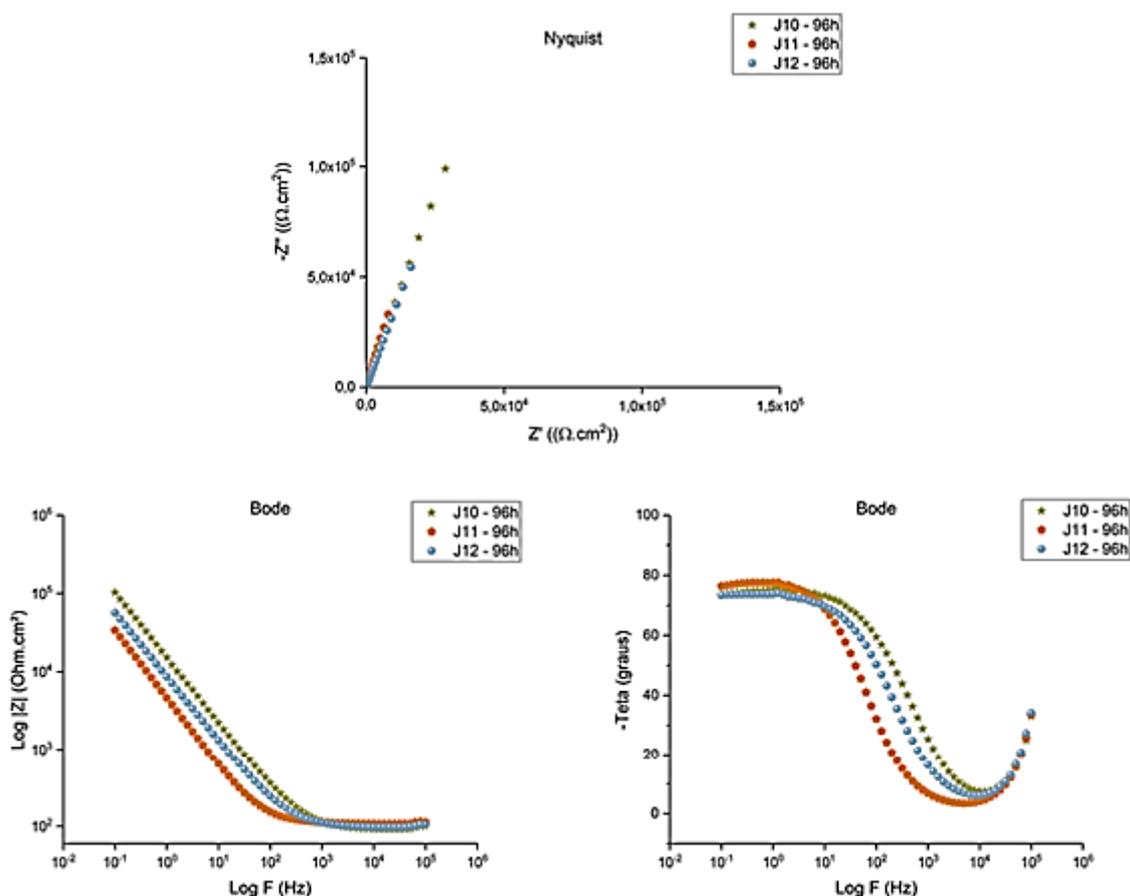


Figura 20 - Gráficos de Nyquist e Bode em 96 horas de imersão em NaCl das triplicatas das amostras com revestimento e jateadas.

Na figura 21 está demonstrado os resultados obtidos após 2 horas em contato com eletrólito das triplicatas da amostra com revestimento e lisa. Nota-se que as amostras possuem semelhança em relação aos seus comportamentos, porém, pode ser observado pelo diagrama de Nyquist que a amostra L10 possui uma impedância ligeiramente maior do que as amostras L11

e L12. Já no gráfico do Bode, fica evidente o comportamento semelhante das amostras deste grupo, sendo possível distinguir, levemente, que a reação da amostra L10 ocorre em frequências maiores.

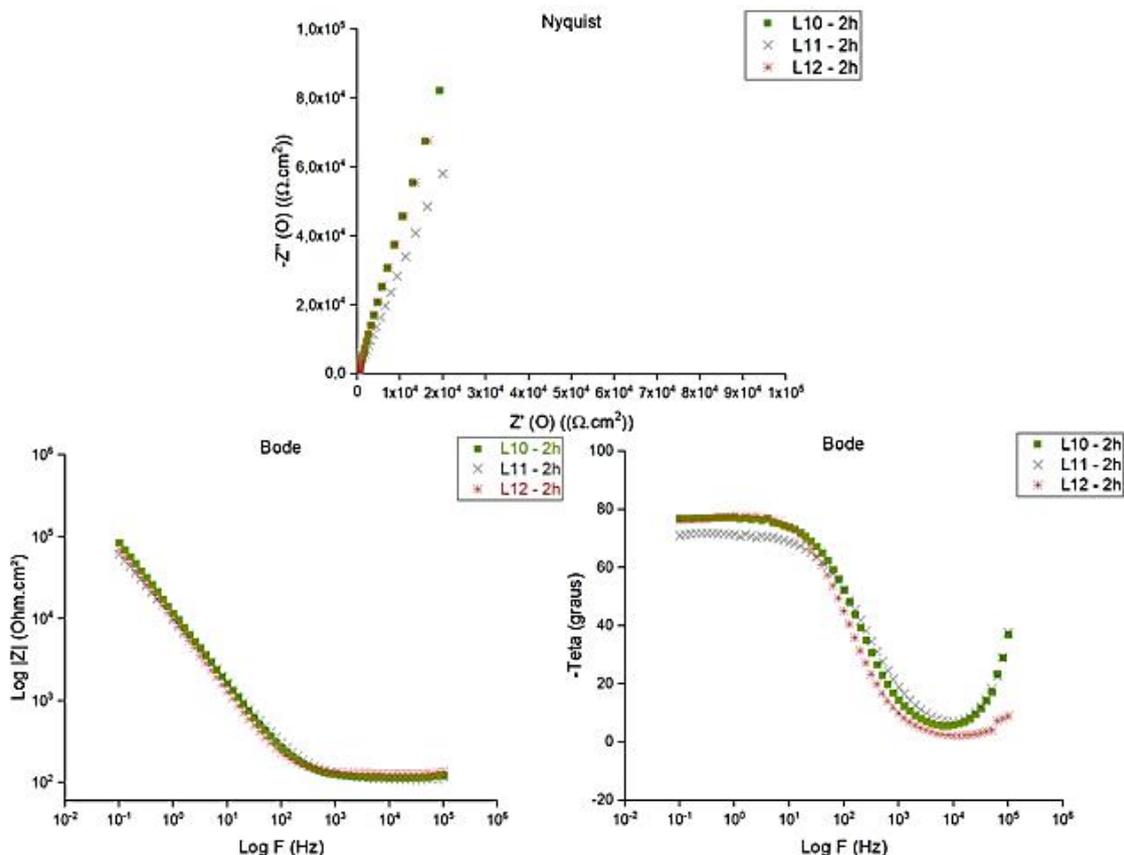


Figura 21 - Gráficos de Nyquist e Bode em 2 horas de imersão em NaCl das triplicatas das amostras com revestimento e lisas.

A figura 22 apresenta os gráficos obtidos após 96 horas de contato com o eletrólito. Pode ser observado que as amostras L10 e L11 tiveram um decréscimo da resistência total, já a amostra L12 houve um acréscimo devido a resistência à corrosão da camada passivadora. Portanto, podemos concluir que a amostra L12 teve melhor resistência à corrosão.

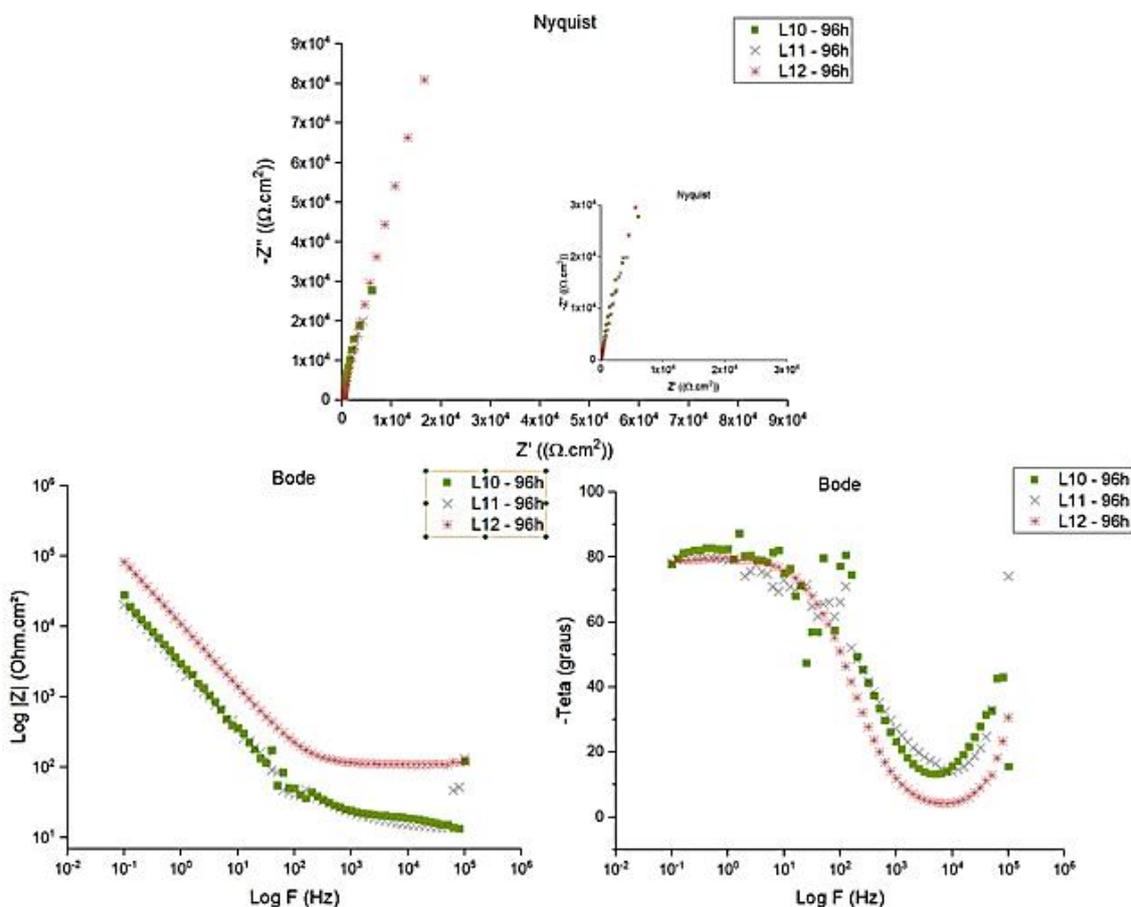


Figura 22- Gráficos de Nyquist e Bode em 96 horas de imersão em NaCl das triplicatas das amostras com revestimento e lisas.

Com o intuito de descobrir qual a amostra tem maior eficiência contra a corrosão, será feita uma comparação dos corpos de prova que obtiveram melhores resultados de cada grupo. Dessa forma, a figura 23 apresenta os resultados obtidos das amostras com melhor desempenho a corrosão após 2 horas em contato com eletrólito.

Analisando o diagrama de Nyquist, podemos notar que a amostra EJ6 tem impedância superior às demais, chegando ao quádruplo em relação da segunda melhor amostra, EL7. Um fato a se destacar é a amostra EL7 ter impedância superior a J10, a explicação para este fato deve-se a ocorrência de alguma irregularidade na deposição devido ao jateamento ter sido feito manualmente, além disso a EL7 possui o revestimento, como a J10, e mais a camada passivadora que não foi retirada com a modificação superficial, assim, justificando a diferença de impedância entre essas amostras. O fato também pode ser explicado que ambas as amostras, com revestimento e envelhecidas

(lisa e jateada), apresentaram melhor resistência devido a secagem ou evaporação do solvente ter ocorrido a longo prazo, quando comparado com as demais amostras com revestimento.

No gráfico Bode, podemos ratificar o que pode ser observado no diagrama de Nyquist, onde a reação da amostra EJ6 ocorre em frequências maiores do que as demais amostras. Portanto, conclui-se que após 2 horas em contato com o eletrólito a ordem das amostras em relação a sua resistência a corrosão ficou da seguinte forma: EJ6>EL7>J10>L12>BL, por enquanto, como esperado, a amostra sem revestimento de ácido esteárico (BL) mostrou-se com a menor capacidade de resistir a corrosão.

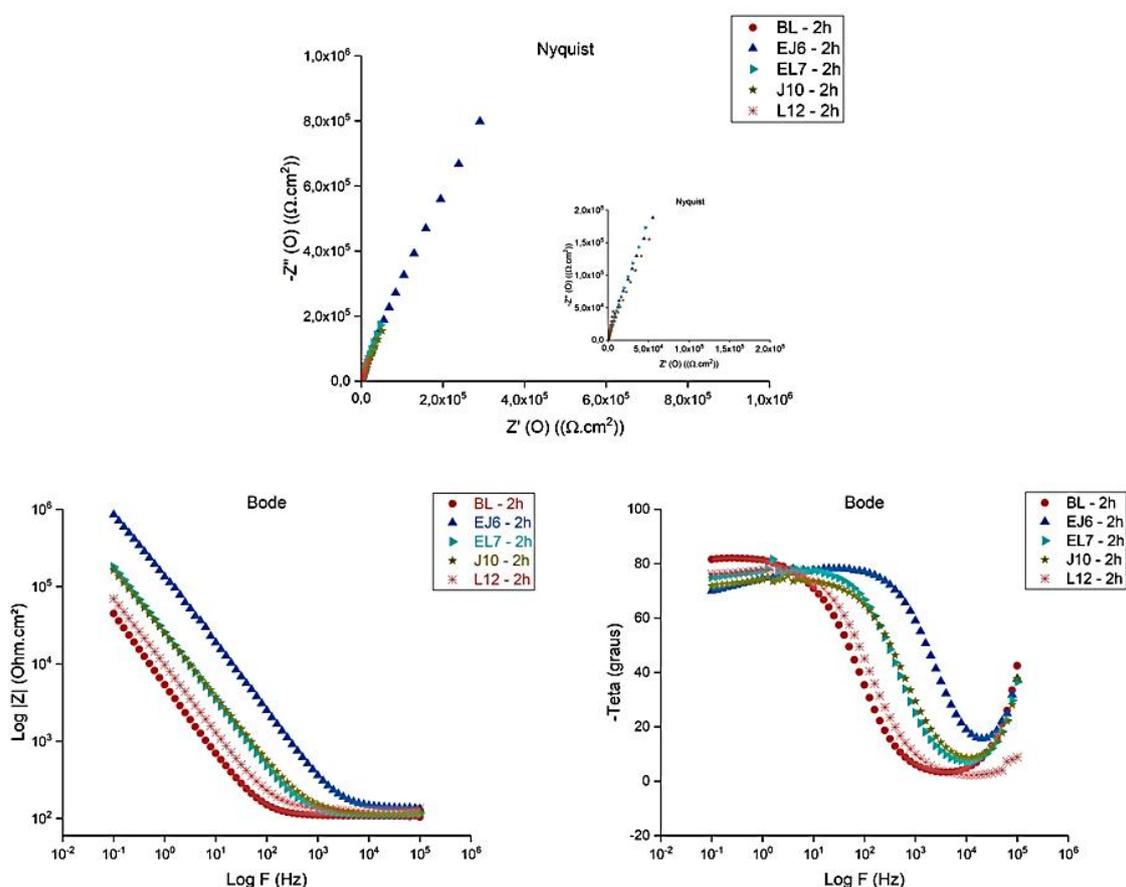


Figura 23 -Gráficos de Nyquist e Bode em 2 horas de imersão em NaCl das melhores amostras de cada grupo.

O ensaio foi monitorado durante 24h, 48h e 96h, mostrando que o comportamento das amostras ocorreu de forma semelhante ao longo deste intervalo de tempo, assim foi escolhido um tempo intermediário, 48h, para ser

realizada a análise. Na figura 24 está demonstrado os resultados obtidos das melhores amostras de cada grupo após 48 horas em contato com o eletrólito.

Nos diagramas de Nyquist, é possível notar um decaimento das impedâncias das amostras EJ6, EL7 e J10, no entanto, nas amostras BL e L12 houve um acréscimo. Isto pode ser explicado devido à camada passivadora, que o aço inoxidável possui naturalmente, impedindo que o corpo de prova sofra ataque a corrosão, pois supostamente o revestimento de ácido esteárico nesse momento deve ter sido deteriorado completamente ou parcialmente.

No gráfico de Bode, assim como no diagrama de Nyquist, podemos visualizar que a ordem de resistência total continuou inalterada, ou seja, EJ6>EL7>J10>L12>BL.

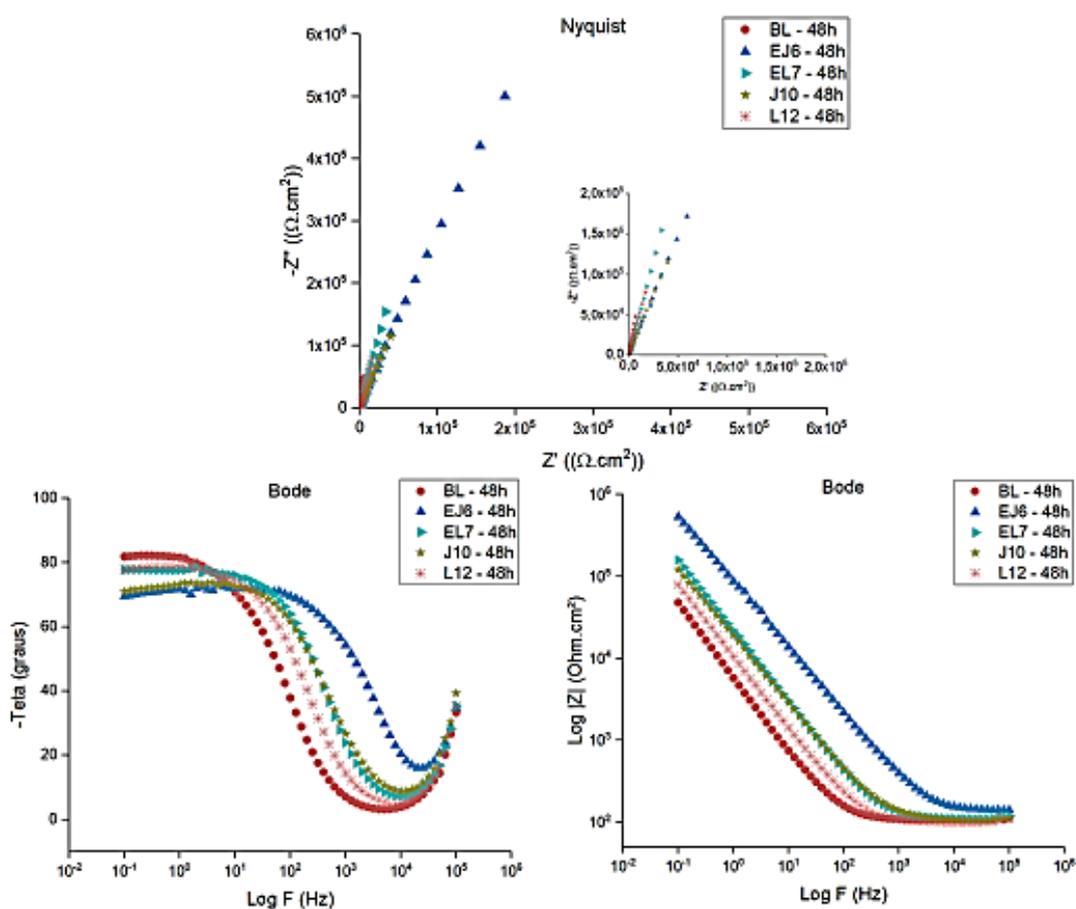


Figura 24- Gráficos de Nyquist e Bode em 48 horas de imersão em NaCl das melhores amostras de cada grupo.

Na figura 25 é apresentado as melhores amostras de cada grupo após 96 horas em contato com o eletrólito. Nota-se pelo diagrama de Nyquist que todas amostras sofreram alterações de suas impedâncias, menos a amostra L12 que houve um acréscimo, como dito anteriormente isso pode ser explicado devido à camada passivadora existente nos aços inoxidáveis. Outro fato notável foi que amostra sem revestimento houve uma queda na sua impedância da análise de 48 horas para 96 horas em contato com o eletrólito.

No gráfico de Bode, pode ser ratificado o que foi constatado nos diagramas de Nyquist, onde a amostra EJ6 apresenta maior resistência total a corrosão dentre todas. A reação desta também ocorre em altas frequências quando comparado com as demais amostras. Dessa forma, podemos ordenar as amostras da seguinte forma, segundo sua resistência total: EJ6>EL7>J10>L12>BL.

Portanto, podemos concluir segundo o ensaio de espectroscopia de impedância eletroquímica que as amostras com revestimento de ácido esteárico possuem vantagens em relação as amostras sem revestimento quando o quesito é a resistência a corrosão ao decorrer do tempo.

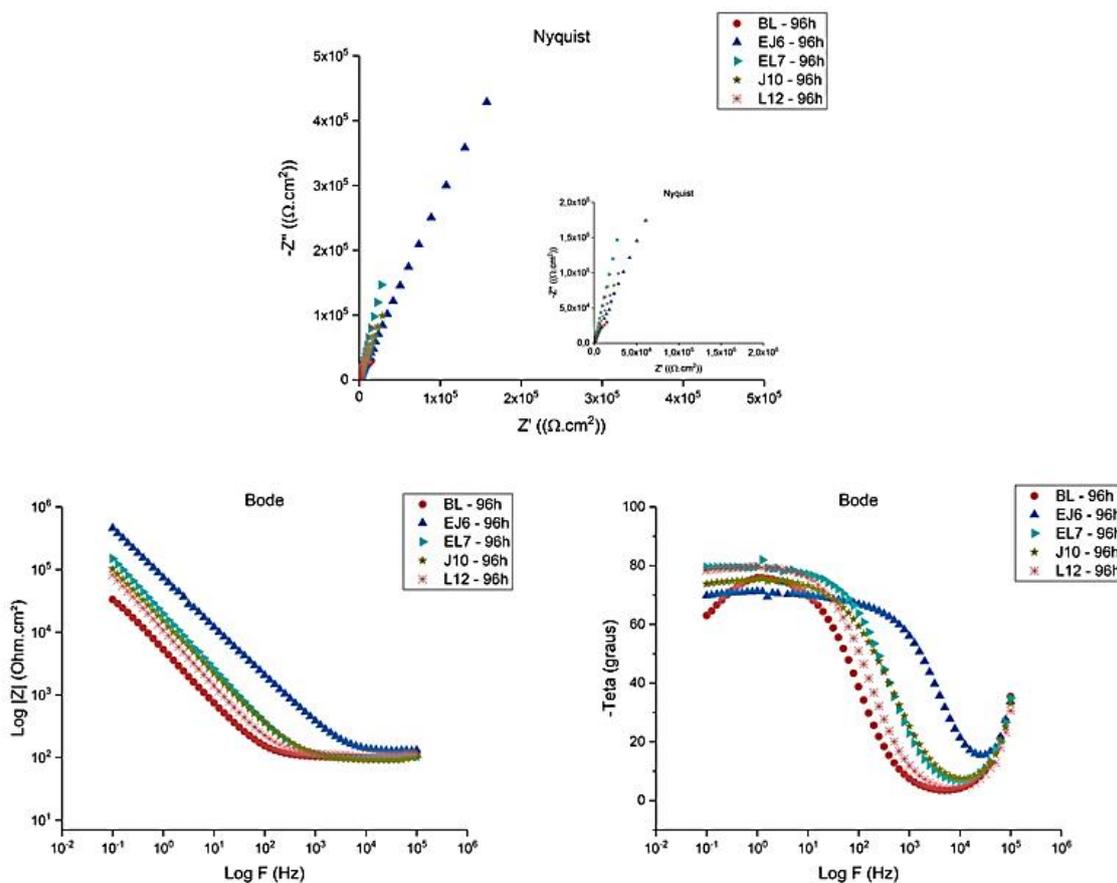


Figura 25 - Gráficos de Nyquist e Bode em 96 horas de imersão em NaCl das melhores amostras de cada grupo.

5.3 Polarização Potenciodinâmica

O ensaio para obtenção das curvas de polarização potenciodinâmica foi utilizado uma célula eletroquímica com 3 eletrodos com solução de 0,1M de NaCl. Na figura 26 está representado as curvas de polarização das amostras sem revestimento nomeadas de branca lisa (BL) e branca jateada (BJ). Pode ser analisado que que a BL possui uma menor densidade de corrente de corrosão se comparado com a amostra BJ, isso pode ser explicado devido a modificação superficial realizado pelo processo de jateamento que torna a superfície da peça mais ativa.

Portanto, podemos concluir que neste caso o jateamento não é um recurso para a proteção da superfície da amostra contra a corrosão.

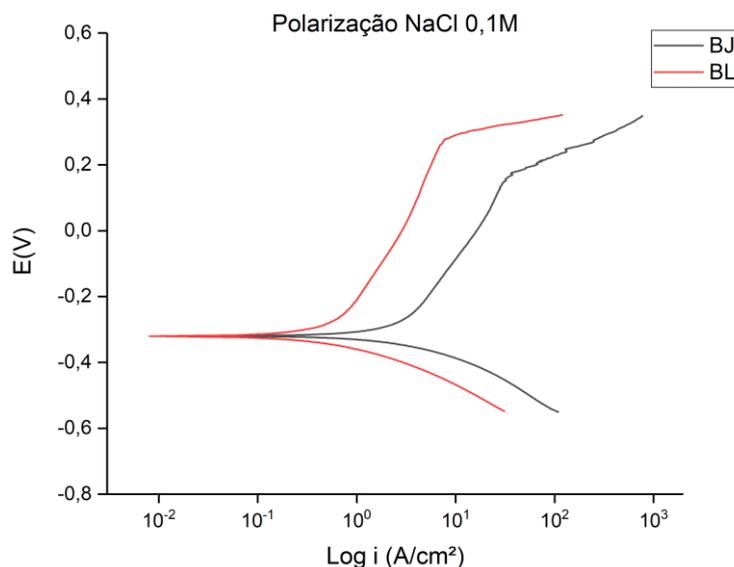


Figura 26 - Gráfico de polarização para as amostras sem revestimento imersas em NaCl.

Na figura 27 está apresentado as curvas de polarização das amostras envelhecidas com revestimento e jateadas em contato com eletrólito de 0,1M de NaCl. Nota-se que as amostras jateadas possuem comportamentos um pouco distintos, isso ocorre devido o processo de jateamento ter sido feito de maneira manual, assim, sendo impossível reproduzir estas amostras de uma forma manual e livre de irregularidades na superfície.

Podemos observar que a EJ6 tem uma menor densidade de corrente do que as outras amostras, bem como menor potencial de corrosão. Este resultado se assemelha ao que foi visto que no ensaio EIE, onde a amostra EJ6 teve maior impedância do grupo.

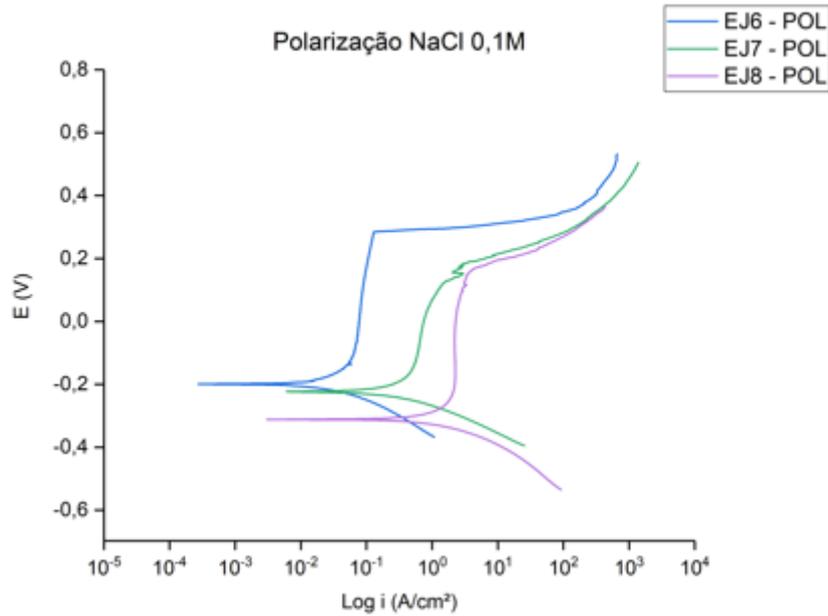


Figura 27 - Gráfico de polarização para as amostras envelhecidas com revestimento e jateadas imersas em NaCl.

A figura 28 apresenta as curvas de polarização das amostras envelhecidas com revestimento e lisas em contato com eletrólito de 0,1M de NaCl. Observa-se que as amostras nesse grupo se assemelham na questão do potencial de corrosão, no entanto, na densidade de corrente podemos notar que a EL7 é ligeiramente menor do que as outras amostras neste grupo. Assim como no EIE, o resultado das curvas polarização mostram que o corpo de prova EL7 obteve melhor desempenho em relação a resistência a corrosão.

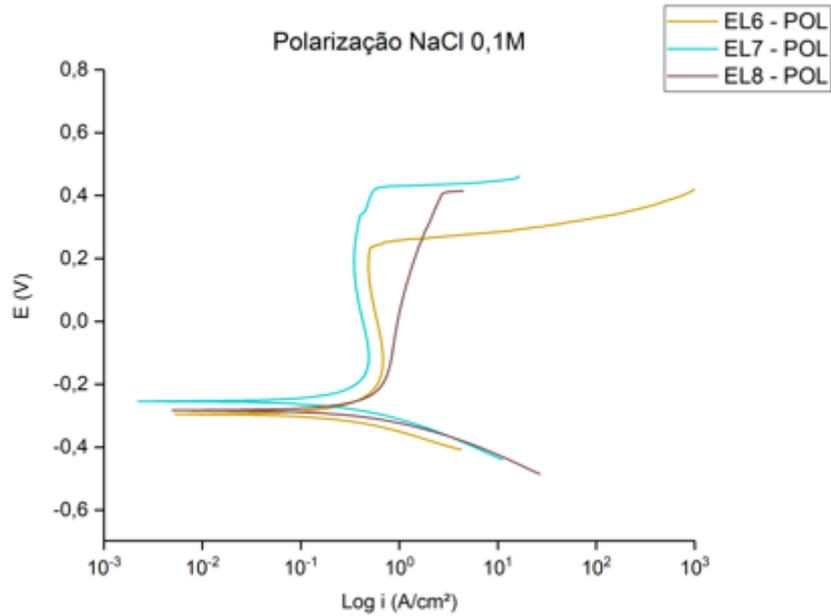


Figura 28 - Gráfico de polarização para as amostras envelhecidas com revestimento e lisas imersas em NaCl.

A figura 29 apresenta as curvas de polarização das amostras com revestimento e jateada em contato com o eletrólito de 0,1 M de NaCl. Podemos observar que a densidades de corrente são similares em todas amostras deste grupo, no entanto, a J10 possui menor potencial de corrosão e menor densidade de corrente de corrosão. Corroborando este fato, no ensaio de EIE a J10 mostrou-se com maior impedância dentre as outras amostras deste grupo.

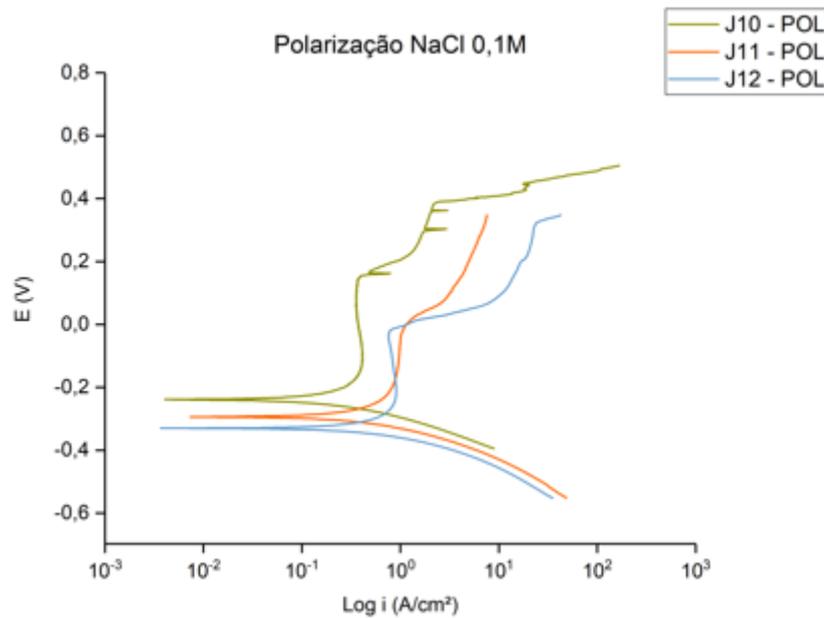


Figura 29 - Gráfico de polarização para as amostras com revestimento e jateada imersas em NaCl.

Na figura 30 está representado as curvas de polarização das amostras com revestimento e lisas em contato com eletrólito de 0,1M de NaCl. Podemos observar que todas amostras deste grupo possuem comportamento semelhante, contudo, a amostra L12 é ligeiramente menor em sua densidade de corrente e menor potencial de corrosão. Além disso, podemos utilizar o resultado do ensaio de EIE para ratificar que a amostra L12 possui maior capacidade de resistência a corrosão.

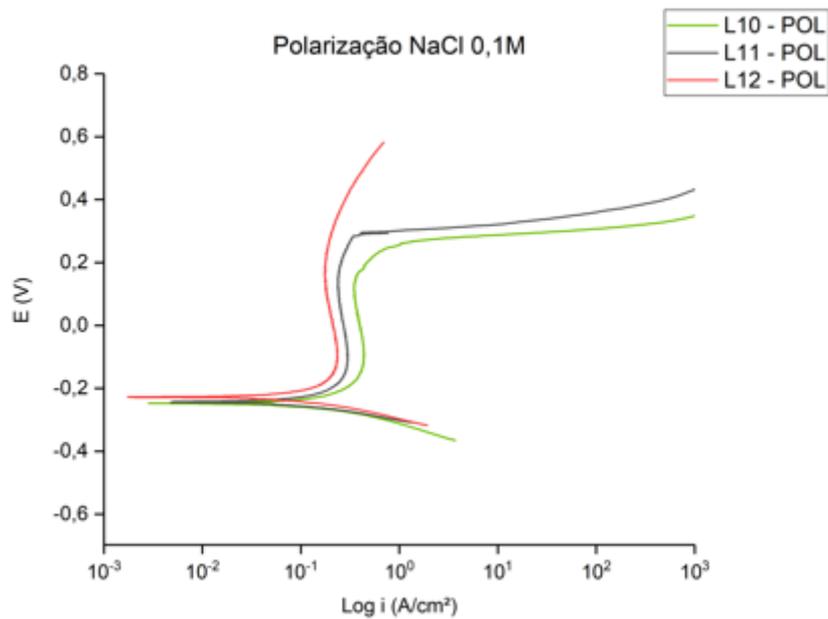


Figura 30 - Gráfico de polarização para as amostras com revestimento e lisas imersas em NaCl.

A figura 31 apresenta curvas de polarização das amostras que obtiveram melhores resultados a corrosão de cada grupo. Analisando as curvas de polarização, podemos notar que três amostras apresentam comportamento semelhantes e intermediário em relação aos outros resultados quanto a densidade de corrente e o potencial de corrosão, EL7, J10 e L12.

A amostra EJ6 apresentou menor densidade de corrente e também menor potencial de corrosão, em contrapartida, a amostra BL apresentou maior densidade de corrente e maior potencial de corrosão.

Portanto, a partir destes resultados a aplicação do revestimento de ácido esteárico foi válido, pois todas amostras com revestimento melhoraram suas propriedades anticorrosivas.

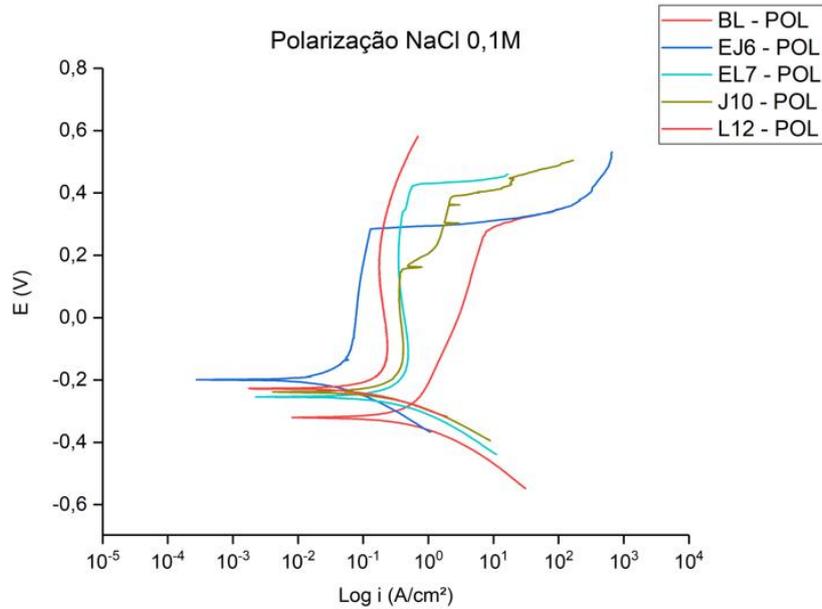


Figura 31 - Gráfico de polarização das amostras que obtiveram melhores resultados nos seus respectivos grupos.

5.4 Câmara Úmida

As severidades das corrosões provocadas pela câmara úmida em função do tempo podem ser observadas na tabela 2, bem como na figura 32. Como descrito anteriormente, o parâmetro de avaliação do LACOR são V0, V1, V2, V3, V4 e V5, onde V é a corrosão vermelha que ocorre nos aços inoxidáveis e o numeral representa a severidade da corrosão, na qual a escala de 0 a 5, significa: sem nenhum ponto de corrosão e o maior grau de corrosividade na avaliação, respectivamente.

Observou-se que todas as amostras demonstraram resultados estáveis durante todo ensaio (3774h), principalmente nas primeiras 1200h, sem sofrerem nenhuma corrosão, segundo a avaliação. Após isso, pode ser verificado que todas as peças que sofreram algum tipo de corrosão foram os corpos de prova com revestimento e jateadas, sejam elas envelhecidas ou não, levando a conclusão que o jateamento foi prejudicial em relação a proteção à corrosão durante este ensaio. Em contrapartida, a amostra BJ2 (Branca Jateada) não apresentou corrosão em nenhum momento, podendo supor que a camada passivadora do aço inox não foi totalmente danificada com o processo de jateamento, assim, exercendo a proteção superficial do substrato.

Dessa forma, podemos concluir a partir do estudo da câmara úmida que as amostras lisas apresentaram maior potencial contra corrosão do que as jateadas, isto ocorre depois de 1200 h de análise, pois os revestimentos a base de ácido graxo, como o caso do ácido esteárico, se saponificam a longo prazo, assim, a superfície das amostras jateadas tornam-se quimicamente mais ativas do que as lisas, que ainda possuem a camada passivadora que reforça mais a resistência a corrosão. Outra conclusão relaciona o fato de apenas uma das amostras jateada e envelhecida apresentar corrosão, enquanto que duas amostras jateadas “nova” desencadearam processos corrosivos, mostrando, assim, que o tempo de estocagem das amostras pode influenciar positivamente na resistência à corrosão das amostras perante a análise de câmara úmida.

Tabela 2 – Resultados do ensaio câmara úmida mostrando o grau de corrosão em função do tempo para as amostras estudadas.

Tempo (h)	1200h	1344h	1660h	1872h	2048h	2096h	2766h	3102h	3270h	3438h	3606h	3774h
BL2	VO											
BJ2	VO											
L4	VO											
L5	VO											
L6	VO											
J4	VO	V1	V1	V1	V1							
J5	VO	V1										
J6	VO	V1										
EL4	VO											
EL5	VO											
EJ4	VO	V1										
EJ5	VO											

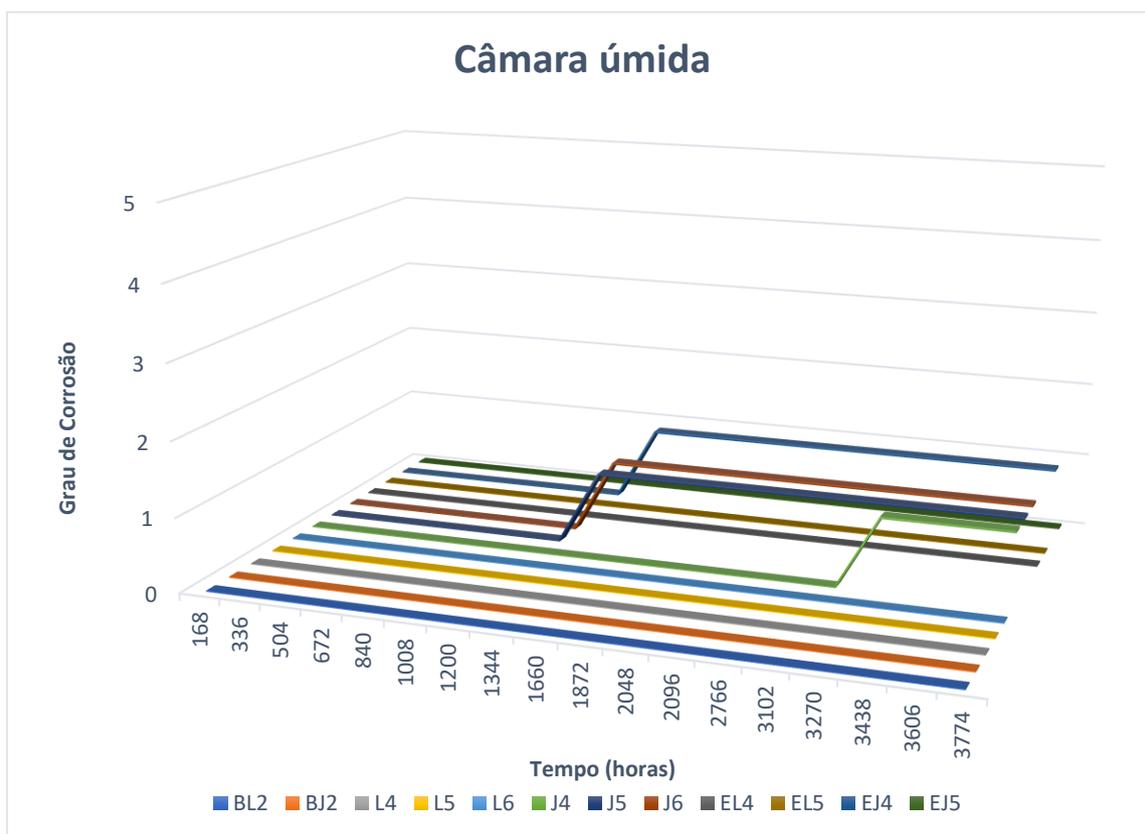


Figura 32 – Gráfico obtido através da tabela 1 apresentando os resultados do ensaio de câmara úmida mostrando o grau de corrosão em função do tempo.

5.5 Névoa salina

A tabela 3 e a figura 33 apresentam o estudo da corrosão acelerada em névoa salina, na qual foi analisado durante o período de 5352h. Os parâmetros para avaliar o grau de corrosão é o mesmo utilizado na câmara úmida: V0, V1, V2, V3, V4, e V5, onde o V significa corrosão vermelha e, quanto maior o número, maior a severidade da corrosão.

Tabela 3- Resultados do ensaio de névoa salina mostrando o grau de corrosão em função do tempo das amostras estudadas.

Tempo (h)	480h	1152h	1320h	1824h	1916h	4200h	4366h	4680h	4846h	5184h	5352h
BL1	V0	V0	V0	V0	V0	V0	V0	V0	V0	V0	V0
BJ1	V0	V0	V0	V0	V1						
L1	V0	V0	V0	V0	V0	V0	V0	V0	V0	V0	V0
L2	V0	V0	V0	V0	V0	V0	V0	V0	V0	V1	V1
L3	V0	V0	V0	V0	V0	V0	V0	V0	V0	V0	V0
J1	V0	V1	V2	V2	V2						
J2	V0	V1	V1	V1	V1	V1	V3	V3	V3	V3	V3
J3	V0	V1									
EL1	V0	V0	V0	V0	V0	V0	V0	V0	V0	V0	V0
EL2	V0	V0	V0	V0	V0	V0	V0	V1	V1	V1	V1
EL3	V0	V0	V0	V0	V0	V0	V0	V0	V0	V0	V0
EJ1	V0	V1	V2	V2	V2						
EJ2	V0	V1	V3	V3							
EJ3	V0	V1	V1	V1	V1	V1	V1	V3	V3	V3	V3

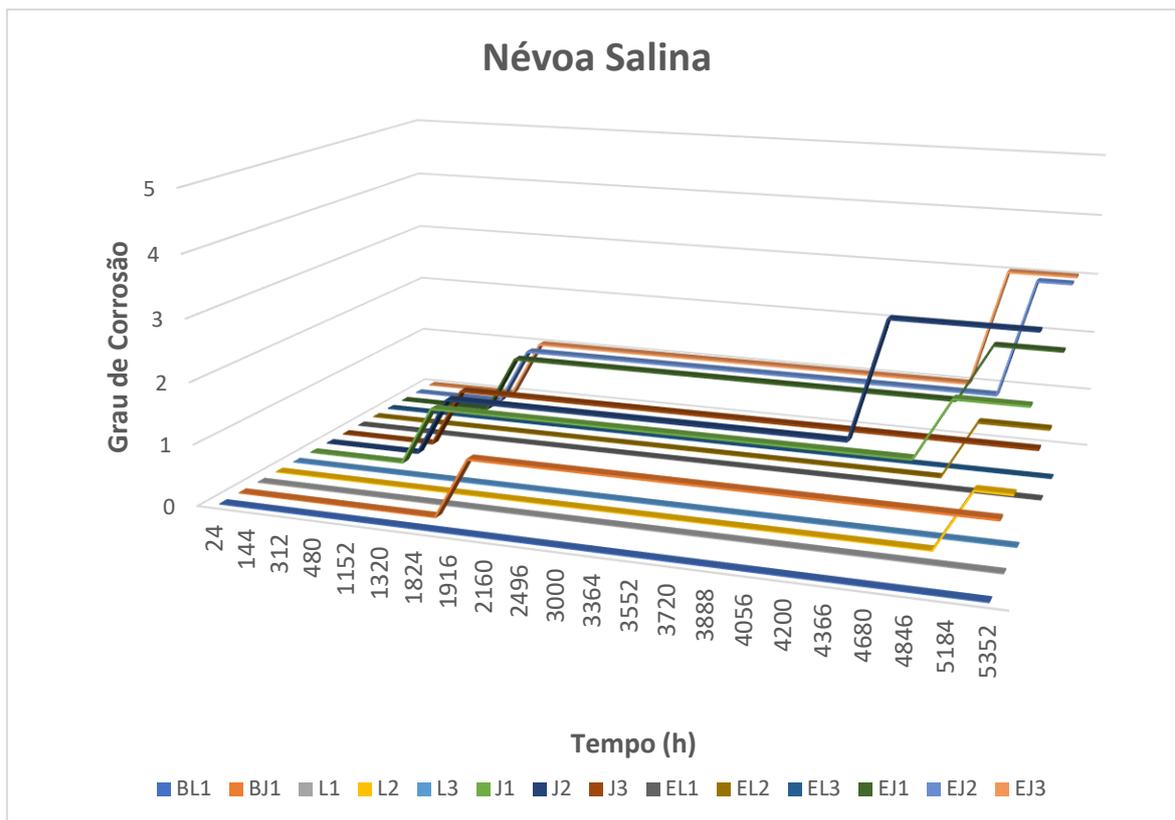


Figura 33 – Gráfico obtido através da tabela 3 apresentando os resultados do ensaio de névoa salina mostrando o grau de corrosão em função do tempo.

Podemos observar que até 480 h não ocorre corrosão em nenhuma amostra, a partir deste tempo nota-se que todas as amostras com revestimento e jateada ocorre a corrosão vermelha em áreas localizadas (V1). Deve ser ressaltado que a única amostra jateada que leva maior tempo para apresentar a corrosão V1 é a BJ1, em torno de 800h depois, a provável causa justifica-se pela permanência da camada passivadora mesmo após o processo de jateamento.

No geral, as amostras lisas apresentaram melhores resultados na corrosão acelerada em névoa salina, tendo como pior resultado em relação a esse grupo a amostra EL2 que apresentou V1 após 4680h. Já as amostras jateadas, em geral, apresentaram um desempenho pior do que as lisas, tendo como destaque a amostra J2 que ocorreu V1 após 1152h e, em 4336h ocorreu V3.

A possível explicação das amostras lisas terem apresentado melhor eficiência a corrosão do que as jateadas se deve a dois fatores: modificação superficial, rugosidade, das amostras jateadas, tornando-as mais ativas quando

da ausência ou da ineficiência do ácido esteárico e da presença da camada passivadora natural do aço inoxidável nas amostras lisas, mesmo após a danificação do revestimento.

6 CONCLUSÕES

- A metodologia se mostrou eficiente no desenvolvimento de revestimento hidrofóbico utilizando o substrato de aço inoxidável AISI 204 através da técnica de dip-coating.
- As amostras jateadas obtiveram maiores ângulos de contato quando comparado com as amostras lisas.
- As amostras envelhecidas com revestimento e jateadas, EJ, apresentaram maior média no ângulo de contato ($139,51^\circ$), comparando com as amostras envelhecidas com revestimento e lisas (EL) que apresentaram média de ($120,63^\circ$).
- As amostras envelhecidas com revestimento apresentaram resultados superiores ou semelhantes, em alguns casos, as “novas” com revestimento, assim provando que o tratamento com ácido esteárico não foi degradado com o tempo no dessecador.
- Os ensaios eletroquímicos evidenciaram a eficiência do tratamento com ácido esteárico.
- No ensaio de câmara úmida, nenhum corpo de prova sofreu qualquer tipo de corrosão até 1200 horas, a partir deste tempo, as amostras jateadas se mostraram mais propícias a corrosão.
- No ensaio de névoa salina, nenhuma amostra sofreu qualquer tipo de corrosão até 480 horas, a partir deste tempo, as amostras jateadas se mostraram mais propícias a corrosão.
- O processo de jateamento por ser realizado manualmente acaba provocando irregularidades na superfície do substrato, tornando difícil a deposição de um filme distribuído homogeneamente em toda a superfície ou que apresente a mesma hidrofobicidade em todas as regiões da amostra. Assim, podendo haver pontos menos hidrofóbicos e que favoreçam o desencadeamento de processos corrosivos.

7 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

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

- Utilizar algum método de jateamento que obtenha rugosidade regular;
- Realizar ensaios de Perfilometria para verificar a rugosidade;
- Utilizar o método de spin-coating para comparar os resultados com a técnica de dip-coating;
- Avaliar o efeito de passivação após jateamento.

8 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. **Hansson, Petra.** Hydrophobic Surfaces: Effect of surface structure on wetting and interaction forces. Doctoral Thesis. Royal Institute of Technology. 2012.
2. **A. M. Abdel-Gaber, B. A. Abd-El-Nabey, I. M. Sidahmed, A. M. El-Zayady, e M. Saadawy,** “Kinetics and thermodynamics of aluminium dissolution in 1.0M sulphuric acid containing chloride ions”, *Materials Chemistry and Physics*, vol. 98, n o 2–3, p. 291–297, ago. 2006.
3. **P. Sooksaen, O. Chulasinont, P. Janmat, e W. Thovasakul,** “Chemical treatment on aluminum alloy for hydrop.
4. **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.
5. **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. 107
6. **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.
7. **W. J. V. Ooij, D. Zhu.** Eletrochemical Impedance Spectroscopy of Bis [Triethoxysilylpropyl]Tetrasulfide on AA2024-T3 Substrates. *Corrosion*. 2001, Vol. 57, 413 - 427.
8. **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.
9. **F. Zuchi, V. Grassi, A. Frignani, G. Trabanelli.** Inhibition of copper corrosion by silane coatings. *Corrosion Science*. 2004, Vol. 46, 2853 - 2865.
10. **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.
11. **W. Yuan, W. J. V. Ooij.** Characterization of organofuntional silanes films on zinc substrates. *Journal of Colloid and Interface Science*. 1997, Vol. 185, 197 - 209.

12. **P. Wang, D. Zhang, R. Qiu, B. Hou.** Super-hydrophobic film prepared on zinc as corrosion barrier. *Corrosion Science*. Article in press. 2011.
13. **Onda T, Shibuichi S, Satoh N, Tsuji K.** Super-water-repellent fractal surfaces. *Langmuir* 1996; 12:2125-7.
14. **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.
15. **D. G. Sacilotto, J. Z. Ferreira.** Obtenção e caracterização de revestimento hidrofóbico utilizando viniltriétoxissilano (VTES) como precursor em solução sol-gel sobre aço inoxidável AISI 204 por dip-coating. 2015.
16. **X. Cui, X. Lin, C. Liu, et al.** Fabrication and corrosion resistance of a hydrophobic microarc oxidation coating on AZ31 Mg alloy. *Corrosion Science*. 2015, Vol. 90, 402 - 412.
17. **S. Subhash Latthe.** Recent Progress in Preparation of Superhydrophobic Surfaces: A Review. *Journal of Surface Engineered Materials and Advanced Technology*. 2012, Vol. 2, 76 – 94.
18. **J. R. D. Costa,** “A influência da temperatura na estrutura e molhabilidade de filmes finos”, p. 61.
19. **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.
20. **A. Lafuma, D. Quéré.** Superhydrophobic states. *Nature material*. 2003, Vol. 2, 457 –460.
21. **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.
22. **L. Gao, T. J. McCarthy.** Contact angle hysteresis explained.” *Langmuir: the ACS journal of surfaces and colloids*. 2006, Vol. 22, 6234 – 6237.
23. **H. B. Eral, D. J. C. M. t Mannelje, J. M. Oh.** Contact angle hysteresis: a review of fundamentals and applications. *Colloid and Polymer Science*. 2012, Vol. 291, 247 – 260.
24. **K. C. Camargo, P. Alegre.** “Filmes Superhidrofóbicos e Antirrefletores em Largo Espectro”, p. 97.

25. **A. Nakajima.** Design of hydrophobic surfaces for liquid droplet control. NPG Asia Materials. 2011. Vol. 3, 49 – 56.
26. **N. Verplanck, Y. Coffinier, V. Thomy, R. Boukherroub.** “Wettability Switching Techniques on Superhydrophobic Surfaces”, Nanoscale Research Letters, vol. 2, no 12, p. 577–596, dez. 2007.
27. **M. Manera.** Ácido esteárico y salud cardiovascular. Los ácidos grasos saturados de los alimentos afectan de manera diferente a los niveles de colesterol en sangre. Consumer. Sep. 2019.
28. **T. Wu, Y. Pan, L. Li.** Study on superhydrophobic hybrids fabricated from multiwalled carbon nanotubes and stearic acid, J. Colloid Interface Sci. 348 (2010)265–270.
29. **S. Theneshkumar, D. Gnanaprakash, N. Nagendra Gandhi.** Solubility and mass transfer coefficient enhancement of stearic acid through hydrotrophy, J. Chem.Eng. Data 55 (2010) 2980–2984.
30. **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.
31. **D. Zhu.** “Corrosion protection of metals by silane surface treatment”, Dissertation – Doctor of Philosophy. Department of Materials and Engineering – University of Cincinnati, Ohio, 2005.
32. **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.
33. **W. J. V. Ooij, T. F. Child.** Protecting metals with silanes coupling agents. Chemtech. 1998, 26 - 35.
34. **E. Costa.** Preparação e caracterização de filmes finos sol-gel de Nb₂O₅-TiO₂. São Carlos,1998, 83p. Dissertação (Mestrado) – Área Interunidades em Ciência e Engenharia de Materiais da EESC, IQSC e IFSC, Universidade de São Paulo.