

Universidade Federal do Rio Grande do Sul  
Programa de Pós-graduação em Ciência dos Materiais

ESTUDO DA MOLHABILIDADE E DAS PROPRIEDADES ANTICORROSIVAS DE  
RECOBRIMENTOS FINOS DE PTFE-*like*/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> SOBRE AÇO CARBONO

Julio Alberto Nardi

**Tese de Doutorado**

Porto Alegre  
Abril/2019

Universidade Federal do Rio Grande do Sul  
Programa de Pós-graduação em Ciência dos Materiais

ESTUDO DA MOLHABILIDADE E DAS PROPRIEDADES ANTICORROSIVAS DE  
RECOBRIMENTOS FINOS DE PTFE-*like*/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> SOBRE AÇO CARBONO

**Julio Alberto Nardi**

Tese realizada sob a orientação do Prof. Dr. Flavio Horowitz apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Ciência dos Materiais da Universidade Federal do Rio Grande do Sul em preenchimento parcial dos requisitos para a obtenção do título de Doutor em Ciência dos Materiais.

Porto Alegre  
Abril/2019

### CIP - Catalogação na Publicação

Nardi, Julio Alberto  
ESTUDO DA MOLHABILIDADE E DAS PROPRIEDADES  
ANTICORROSIVAS DE RECOBRIMENTOS FINOS DE  
PTFE-like/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> SOBRE AÇO CARBONO / Julio Alberto  
Nardi. -- 2019.  
127 f.  
Orientador: Flavio Horowitz.

Tese (Doutorado) -- Universidade Federal do Rio  
Grande do Sul, Instituto de Física, Programa de  
Pós-Graduação em Ciência dos Materiais, Porto Alegre,  
BR-RS, 2019.

1. Filmes finos. 2. Molhabilidade. 3. Corrosão. I.  
Horowitz, Flavio, orient. II. Título.

Elaborada pelo Sistema de Geração Automática de Ficha Catalográfica da UFRGS com os dados fornecidos pelo(a) autor(a).

Ao meu pai (*in memoriam*), filha, amor,  
família e amigos.

## AGRADECIMENTOS

Agradeço a Deus e ao meu pai (*in memorian*) por tudo.

À minha filha, minha esposa e família.

Ao professor orientador Flavio Horowitz.

Aos professores do Instituto de Física e Química.

Ao Roberto Spinato e Paulinho.

Aos colegas e ex-colegas de laboratório.

Agradeço ao CME, ao pessoal da Conformação nanométrica, Cnano, laboratórios do Instituto de Química, o LAMAS e ao LACOR, do Departamento de Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais da UFRGS, pelas medidas realizadas.

Aos membros da banca Eleani Maria da Costa, Pedro Lovato Gomes Jardim, Naira Maria Balzaretto, Sherdil Khan, Klester Santos Souza e, em especial, à professora Emilse Maria Agostini Martini pela contribuição e conhecimento prestados.

Ao Programa de Pós-Graduação em Ciência dos Materiais pelos recursos e informações.

À WEG e à Engenheira Katia Elisa de Castro por sugerirem os estudos iniciais e colaboração.

Agradecimento especial a CAPES, FAPERGS e ao Cnpq pelo apoio financeiro.

A todos que, de alguma forma, contribuíram para o desenvolvimento do trabalho.

# SUMÁRIO

<b>SUMÁRIO</b>	<b>6</b>
<b>LISTA DE FIGURAS</b>	<b>9</b>
<b>LISTA DE TABELAS</b>	<b>13</b>
<b>LISTA DE SÍMBOLOS E ABREVIATURAS</b>	<b>14</b>
<b>RESUMO</b>	<b>16</b>
<b>ABSTRACT</b>	<b>17</b>
<b>CAPÍTULO 1 - INTRODUÇÃO</b>	<b>18</b>
1.1 – OBJETIVOS	22
<b>CAPÍTULO 2 – MOLHABILIDADE</b>	<b>23</b>
2.1 – PRIMÓRDIOS E CONCEITOS DE MOLHABILIDADE	23
2.2 – MOLHABILIDADE E HISTERESE ANGULAR	25
2.2.1 – Conceitos termodinâmicos sobre molhabilidade	25
2.2.2 – Regimes de molhabilidade e conceitos sobre histerese	28
2.3 – O PAPEL DA NANOESTRUTURA NA MOLHABILIDADE	34
<b>CAPÍTULO 3 – RECOBRIMENTOS ANTI-CORROSIVOS</b>	<b>37</b>
3.1 - MEIO DE EXPOSIÇÃO E ELETROQUÍMICA DA SUPERFÍCIE	37
3.2 FILMES ANTI-CORROSIVOS	39
3.2.1. Recobrimentos inorgânicos, orgânicos e híbridos	40
3.2.2. Degradação de recobrimentos orgânicos	41
3.3 – ESTADO-DA-ARTE PARA OS RECOBRIMENTOS DE ALUMINA E PTFE	42
<b>CAPÍTULO 4 – ESPECTROSCOPIA DE IMPEDÂNCIA ELETROQUÍMICA (EIE)</b>	<b>45</b>
4.1 - ANÁLISE DO CIRCUITO ELÉTRICO EQUIVALENTE	46
4.2 – RESISTÊNCIA RELATIVA À ESPESSURA	49
4.3 – INTERPRETAÇÃO DA IMPEDÂNCIA ASSOCIADA À RECOBRIMENTOS	50
<b>CAPÍTULO 5 – PARTE EXPERIMENTAL</b>	<b>53</b>
5.1 – PREPARAÇÃO DAS AMOSTRAS	53

5.1.1 – Preparação das superfícies de aço carbono	53
5.1.2 – Preparação das superfícies de silício para realização de medidas de Microscopia de Força Atômica (MFA) e Elipsometria	53
5.1.3 – Deposição da Alumina (Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> )	54
5.1.4 – Deposição do Politetrafluoroetileno (PTFE)	54
<b>5.2 – MÉTODOS DE CARACTERIZAÇÃO</b>	<b>55</b>
5.2.1 – Medidas de ângulo de contato	55
5.2.2 – Medidas de espessura dos recobrimentos	57
5.2.3 – Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)	57
5.2.4 – Microscopia de Força Atômica (MFA)	58
5.2.5 – Medidas de Espectroscopia de Fotoelétron de Raios-X (XPS)	59
5.2.6 – Medidas Eletroquímicas	60
<b>CAPÍTULO 6 - RESULTADOS E DISCUSSÃO</b>	<b>62</b>
<b>6.1 – RESULTADOS DE ELIPSOMETRIA EM RELAÇÃO À ESPESSURA</b>	<b>62</b>
<b>6.2 – RESULTADOS DE MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA</b>	<b>62</b>
<b>6.3 – RESULTADOS DE MICROSCOPIA DE FORÇA ATÔMICA</b>	<b>65</b>
<b>6.4 – RESULTADOS DE ESPECTROSCOPIA DE FOTOELÉTRONS DE RAIOS-X</b>	<b>67</b>
<b>6.5 – RESULTADOS DE ÂNGULO DE CONTATO E MOLHABILIDADE</b>	<b>73</b>
<b>6.6 – RESULTADOS DE CORROSÃO</b>	<b>76</b>
6.6.1 – Valores de potencial de circuito aberto (PCA)	76
6.6.2 – Resultados de EIS	79
6.6.2.1 – Diagramas de Nyquist	79
6.6.2.3 – Diagramas de Bode	82
6.6.2.3.1 – Diagramas de módulo	82
6.6.2.3.2 – Diagrama de ângulo de fase	83
6.6.2.1 – Simulação através de circuitos equivalentes	86
6.6.3 – Resistências dos recobrimentos relativa à espessura e comparação com a literatura	94
<b>6.7 – RELAÇÃO ENTRE MOLHABILIDADE E PROPRIEDADES ANTICORROSIVAS</b>	<b>96</b>
<b>CAPÍTULO 7 - CONCLUSÃO</b>	<b>100</b>
<b>REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS</b>	<b>102</b>
<b>ANEXO A – CIRCUITOS EQUIVALENTES REFERENTES AO AJUSTE NOS DIAGRAMAS NYQUIST</b>	<b>117</b>



## LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Flor de Lótus, com diferentes tonalidades.....	23
Figura 2 - Imagens de MEV ilustrando (a) uma área grande da superfície da folha de Lótus e (b) uma aproximação de (a), mostrando uma estrutura individual. (c) Variação do ângulo de contato com o diâmetro da microestrutura, em micrômetros. <sup>62</sup> .....	24
Figura 3 - Esquema ilustrativo das energias interfaciais atuantes sobre uma gota de água.....	26
Figura 4 - Esquema das forças atuantes em uma gota depositada sobre uma superfície <sup>74</sup> . .....	29
Figura 5 - Diagrama de tensões atuantes na gota para a determinação da expressão de Young-Dupré.....	29
Figura 6 – Ilustração de uma gota na iminência de rolar sobre a superfície, sob uma inclinação $\alpha$ .....	30
Figura 7 - Inserção e sucção do líquido para determinar a histerese angular.....	30
Figura 8 - (a) Avanço e (b) recesso de uma gota sobre uma superfície, considerando um estado de baixa energia de superfície <sup>80</sup> .....	31
Figura 9 - Representação de uma gota em uma superfície rugosa na condição de (a) Wenzel, (b) Cassie-Baxter.....	33
Figura 10 - Imagens ilustrativas (a) lateral, das razões de aspecto das estruturas, (b) imagem MEV das estruturas, (c) ilustração aérea das estruturas <sup>83</sup> .....	33
Figura 11 - Imagem ilustrativa da transição de regime de Cassie-Baxter para o regime de Wenzel nos instantes $t_1$ , $t_2$ e $t_3$ <sup>83</sup> .....	34
Figura 12 - Imagem de microscopia eletrônica de varredura ilustrando a (a) folha da flor de Lótus in natura e (b) folha tratada termicamente <sup>41</sup> .....	35
Figura 13 - Imagem de uma gota sobre (a) a folha in natura e (b) a folha tratada termicamente, mostrando que com a inclinação de $90^\circ$ , a gota não se deslocou <sup>41</sup> .....	36
Figura 14 - Diagrama de Pourbaix do sistema Fe-H <sub>2</sub> O-Cl <sup>-</sup> a 25°C, na qual relaciona o pH em função do potencial de reações <sup>49</sup> .....	39
Figura 15 - Plotagens dos diagramas (a) no plano complexo e (b) de Bode. Em (b), o gráfico na parte superior simboliza a magnitude da impedância de Bode e o inferior simboliza o ângulo de fase de Bode <sup>128</sup> .....	46
Figura 16 - Circuitos equivalentes para algumas situações. (a) Para recobrimentos. (b) Para amostras sem recobrimento. (c) Modelo para recobrimentos que apresentam difusão. (d) Modelo para amostra sem recobrimento e sem pites <sup>113,128</sup> .....	48
Figura 17 - (a) Fórmula estrutural e (b) estrutura polimérica do PTFE.....	55

Figura 18 - Diagrama esquemático para a obtenção dos dados de ângulo de contato <sup>149</sup> .....	56
Figura 19 - Medição do ângulo de contato de uma gota de água sobre uma superfície. ....	56
Figura 20 - Esquema de obtenção de dados a partir da técnica MFA, com o método <i>tapping mode</i> <sup>151</sup> .....	59
Figura 21 - Esquema ilustrativo da célula eletroquímica utilizada. ....	60
Figura 22 - Imagens de MEV para as amostras de alumina com (a) 50x, (b) 500x; (c) 5000x; PTFE-like depositado sobre alumina durante 15 minutos com (d) 50x, (e) 500x, (f) 5000x; 30 minutos com (g) 50x, (h) 500x, (i) 5000x; e 45 minutos com (j) 50x, (k) 500x, (l) 5000x. ....	64
Figura 23 - Imagens de MEV da seção transversal para as amostras de alumina com (a) 50x, (b) 500x; (c) 5000x; alumina com PTFE-like depositado por 15 minutos, com (d) 50x, (e) 500x, (f) 5000x; 30 minutos com (g) 50x, (h) 500x, (i) 5000x; e 45 minutos com (j) 50x, (k) 500x, (l) 5000x. ....	65
Figura 24 - Imagens MFA em 3D para cada recobrimento. (a) Alumina; PTFE depositado por (b) 15 minutos, (c) 30 minutos e (d) 45 minutos. ....	66
Figura 25 – Espectros de XPS para as amostras recobertas com (a) alumina e recobertas com PTFE-like depositado sobre alumina durante (b) 15 minutos, (c) 30 minutos e (d) 45 minutos. ....	68
Figura 26 - Picos deconvoluidos do (a) O 1s, (b) C 1s e (c) Al 2p, referentes à amostra recoberta apenas com alumina. Os picos 1, 2, 3 e 4 são explicados no texto. ....	69
Figura 27 - Deconvolução dos picos referente ao C1s das amostras recobertas com alumina e PTFE-like depositado por (a) 15 minutos, (b) 30 minutos e (c) 45 minutos. ....	70
Figura 28 - Picos referentes ao F1s dos recobrimentos de PTFE-like depositados sobre alumina por (a) 15 minutos, (b) 30 minutos e (c) 45 minutos. ....	71
Figura 29 - Imagens de gotas de água sobre as amostras (a) sem recobrimento; recobrimento de PTFE-like depositado sobre alumina durante (b) 0 minutos, (c) 15 minutos, (d) 30 minutos e (e) 45 minutos, correspondendo a ângulos de contato de $90\pm 2^\circ$ , $88\pm 2^\circ$ , $112\pm 2^\circ$ , $115\pm 2^\circ$ e $120\pm 2^\circ$ , respectivamente. ....	75
Figura 30 - Diagrama de equilíbrio de Pourbaix (Potencial x pH) para o sistema Fe/H <sub>2</sub> O a 25 °C: (a) de forma simplificada; (b) de forma mais detalhada <sup>157</sup> .....	78
Figura 31 - Diagramas Nyquist para as amostras do presente trabalho, obtidos durante 0,25h (a-b), 1h (c-d), 24h (e) e 168h (f) em contato com eletrólito, no PCA. ....	81
Figura 32 - Diagrama de módulo de impedância de Bode para as amostras do presente trabalho, em contato com eletrólito durante (a) 0,25h, (b) 1h, (c) 24h e (d) 168h, no PCA. ...	83

Figura 33 - Diagrama de ângulo de fase de Bode para as amostras do presente trabalho, em contato com eletrólito durante (a) 0,25h, (b) 1h, (c) 24h e (d) 168h, no PCA. ....	86
Figura 34 - Circuitos equivalentes utilizados para obtenção dos parâmetros de impedância para as amostras do trabalho. Circuitos utilizados para a amostra (a) sem recobrimento, (b) com recobrimentos e (c) recoberta com alumina e PTFE- <i>like</i> depositado por 45 minutos. ....	88
Figura 35 - Esquema ilustrativo da simulação de um circuito elétrico equivalente. ....	88
Figura 36 - Resistências de (a) transferência de carga e (b) de recobrimento para as amostras recobertas com PTFE- <i>like</i> depositado sobre alumina durante 0, 15, 30 e 45 minutos. ....	93
Figura 37 - Parâmetro exponencial $n$ relacionado ao CPE dos recobrimentos de PTFE- <i>like</i> depositado sobre alumina por 0, 15, 30 e 45 minutos, em função do tempo de exposição ao eletrólito. ....	94
Figura 38 - Comparação entre o ângulo de contato e resistência de recobrimento em função do tempo de deposição para as amostras de alumina recobertas com PTFE- <i>like</i> , considerando o tempo de contato com eletrólito durante 0,25h. ....	98
Figura 39 - Circuitos elétricos equivalentes para as amostras (a) sem recobrimento; recobertas com (b) alumina e PTFE- <i>like</i> depositado por (c) 15 minutos, (d) 30 minutos e (e) 45 minutos, para 0,25h em contato com o eletrólito. ....	117
Figura 40 - Circuitos elétricos equivalentes para as amostras (a) sem recobrimento; recobertas com (b) alumina e PTFE- <i>like</i> depositado por (c) 15 minutos, (d) 30 minutos e (e) 45 minutos, para 1h em contato com o eletrólito. ....	117
Figura 41 - Circuitos elétricos equivalentes para as amostras (a) sem recobrimento; recobertas com (b) alumina e PTFE- <i>like</i> depositado por (c) 15 minutos, (d) 30 minutos e (e) 45 minutos, para 24h em contato com o eletrólito. ....	118
Figura 42 - Circuitos elétricos equivalentes para as amostras (a) sem recobrimento; recobertas com (b) alumina e PTFE- <i>like</i> depositado por (c) 15 minutos, (d) 30 minutos e (e) 45 minutos, para 168h em contato com o eletrólito. ....	118
Figura 43 - Diagramas Nyquist com ajustes do circuito elétrico equivalente para as amostras (a) sem recobrimento e recobertas com PTFE- <i>like</i> depositado sobre alumina por (b) 0 minuto, (c) 15 minutos, (d) 30 minutos e (e) 45 minutos, em contato com eletrólito por 0,25h. ....	119
Figura 44 - Diagramas Nyquist com ajustes do circuito elétrico equivalente para as amostras (a) sem recobrimento e recobertas com PTFE- <i>like</i> depositado sobre alumina por (b) 0 minuto, (c) 15 minutos, (d) 30 minutos e (e) 45 minutos, em contato com eletrólito por 1h. ....	120

Figura 45 - Diagramas Nyquist com ajustes do circuito elétrico equivalente para as amostras (a) sem recobrimento e recobertas com PTFE- <i>like</i> depositado sobre alumina por (b) 0 minuto, (c) 15 minutos, (d) 30 minutos e (e) 45 minutos, em contato com eletrólito por 24h.....	121
Figura 46 - Diagramas Nyquist com ajustes do circuito elétrico equivalente para as amostras (a) sem recobrimento e recobertas com PTFE- <i>like</i> depositado sobre alumina por (b) 0 minuto, (c) 15 minutos, (d) 30 minutos e (e) 45 minutos, em contato com eletrólito por 168h.....	122
Figura 47 - Diagramas de Nyquist da amostra sem recobrimento, para os diferentes tempos de exposição ao eletrólito, em PCA.....	123
Figura 48 – Diagramas de Nyquist da amostra recoberta com alumina (0 min de deposição de PTFE- <i>like</i> ), para os diferentes tempos de exposição ao eletrólito, em PCA.....	123
Figura 49 - Diagramas de Nyquist da amostra recoberta com alumina e PTFE- <i>like</i> depositado por 15 minutos, para os diferentes tempos de exposição ao eletrólito, em PCA. (a) Visão geral; (b) Visão ampliada de (a).....	124
Figura 50 - Diagramas de Nyquist da amostra recoberta com alumina e PTFE- <i>like</i> depositado por 30 minutos, para os diferentes tempos de exposição ao eletrólito, em PCA. (a) Visão geral; (b) Visão ampliada de (a).....	124
Figura 51 - Diagramas de Nyquist da amostra recoberta com alumina e PTFE- <i>like</i> depositado por 45 minutos, para os diferentes tempos de exposição ao eletrólito, em PCA. (a) Visão geral; (b) Visão ampliada de (a).....	125
Figura 52 - Diagramas de Bode da amostra sem recobrimento para os diferentes tempos de exposição ao eletrólito, em PCA. (a) Diagrama de Módulo. (b) Diagrama de ângulo de fase. ....	125
Figura 53 - Diagramas de Bode da amostra recoberta com alumina (0 min de deposição de PTFE- <i>like</i> ) para os diferentes tempos de exposição ao eletrólito, em PCA. (a) Diagrama de Módulo. (b) Diagrama de ângulo de fase.....	126
Figura 54 - Diagramas de Bode da amostra recoberta com alumina e PTFE- <i>like</i> depositado por 15 minutos, para os diferentes tempos de exposição ao eletrólito, em PCA. (a) Diagrama de Módulo. (b) Diagrama de ângulo de fase.....	126
Figura 55 - Diagramas de Bode da amostra recoberta com alumina e PTFE- <i>like</i> depositado por 30 minutos, para os diferentes tempos de exposição ao eletrólito, em PCA. (a) Diagrama de Módulo. (b) Diagrama de ângulo de fase.....	127
Figura 56 - Diagramas de Bode da amostra recoberta com alumina e PTFE- <i>like</i> depositado por 45 minutos, para os diferentes tempos de exposição ao eletrólito, em PCA. (a) Diagrama de Módulo. (b) Diagrama de ângulo de fase.....	127

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Elementos de um circuito elétrico equivalente <sup>113</sup> . .....	47
Tabela 2 - Espessura dos diferentes recobrimentos obtidos por elipsometria.....	62
Tabela 3 - Rugosidades médias quadráticas para cada tipo de recobrimento. ....	66
Tabela 4 - Tabela referente aos dados obtidos de XPS para as amostras do trabalho. ....	72
Tabela 5 - Ângulo de contato para as amostras do trabalho para o PTFE- <i>like</i> depositado sobre a alumina. ....	73
Tabela 6 - Variação do PCA com o tempo de exposição das amostras em meio corrosivo. ...	78
Tabela 7 – Valores dos parâmetros de impedância obtidos por simulação a circuitos elétricos equivalentes para as amostras sem recobrimento e recobertas com alumina e PTFE- <i>like</i> depositado por 0 min, 15 min, 30 min e 45 min, em contato com o eletrólito durante 0,25h, 1h, 24h e 168h. ....	89
Tabela 8 - Resistências $R_{rR}$ para as amostras do trabalho, de acordo com o tempo de exposição ao meio corrosivo. ....	95
Tabela 9 - Resultados comparativos entre molhabilidade, rugosidade de superfície, resistência à corrosão e capacitância para as amostras do trabalho. ....	98

## LISTA DE SÍMBOLOS E ABREVIATURAS

$\theta$ e $\theta_w$ - ângulo de contato aparente ( $^\circ$ )	$Z''$ - impedância complexa ( $\Omega\text{cm}^2$ )
$\tau_a$ - trabalho de avanço do líquido sobre a superfície ( $\text{Jm}^{-2}\text{mol}^{-1}$ )	$\omega$ - frequência (Hz)
$\Delta G$ - variação da energia livre de Gibbs ( $\text{Jmol}^{-1}$ )	$V$ - potencial elétrico (V)
$\gamma_{SL}$ - tensão interfacial sólido-líquido ( $\text{Nm}^{-1}$ )	$I$ - corrente elétrica ( $\text{Acm}^2$ )
$\gamma_{LV}$ - tensão interfacial líquido-vapor ( $\text{Nm}^{-1}$ )	$j$ - número complexo ( $\sqrt{-1}$ )
$\gamma_{SV}$ - tensão interfacial sólido-vapor ( $\text{Nm}^{-1}$ )	$t$ - tempo (s)
$A_{LV}$ - área de contato entre líquido-vapor ( $\text{m}^2$ )	$\phi$ - ângulo de fase ( $^\circ$ )
$A_{SV}$ - área de contato entre sólido-vapor ( $\text{m}^2$ )	$Y_0$ - admitância (Mho)
$A_{SL}$ - área de contato entre sólido-líquido ( $\text{m}^2$ )	$C$ - capacitância (F)
$\theta_A$ - ângulo de avanço do fluido ( $^\circ$ )	$L$ - indutância ( $\text{VsA}^{-1}$ )
$\theta_R$ - ângulo de recesso do fluido ( $^\circ$ )	$R$ - resistência ( $\Omega$ )
$\alpha$ - ângulo de inclinação da superfície ( $^\circ$ )	$R_{tc}$ - resistência de transferência de carga ( $\Omega\text{cm}^2$ )
$W$ - largura da gota transversal (m)	$C_{dc}$ - capacitância de dupla camada (F)
$\rho$ - massa específica do líquido ( $\text{kgm}^{-3}$ )	$R_r$ - resistência do recobrimento (poros) ( $\Omega\text{cm}^2$ )
$g$ - aceleração da gravidade ( $\text{ms}^{-2}$ )	$C_r$ - capacitância do recobrimento (F)
$V$ - volume da porção do líquido ( $\text{m}^3$ )	$R_s$ - resistência do eletrólito ( $\Omega\text{cm}^2$ )
$\theta_y$ - ângulo de contato de Young ( $^\circ$ )	$R_p$ - resistência à polarização ( $\Omega\text{cm}^2$ )
$r$ - parâmetro de rugosidade de Wenzel	$W$ - parâmetro de Warburg
$f_1$ - fração de contato entre sólido-líquido	$CPE$ - elemento de fase constante (do inglês - <i>Constant Phase Element</i> )
$f_2$ - fração de contato entre líquido-vapor	$n$ - fator exponencial do CPE
$V_{célula}^{eq}$ - potencial padrão de equilíbrio da célula eletroquímica (V)	$\kappa$ - constante dielétrica
$V_{oxidação}^{eq}$ - potencial padrão de oxidação (V)	$\epsilon_0$ - permissividade elétrica no vácuo ( $\text{C}^2\text{N}^{-1}\text{m}^{-2}$ )
$V_{redução}^{eq}$ - potencial padrão de redução (V)	$d$ - espessura (m ou nm)
$R$ - constante dos gases ( $\text{JK}^{-1}\text{mol}^{-1}$ )	$X_v$ - fração volumétrica de água absorvida pelo recobrimento
$F$ - constante de Faraday ( $\text{Cmol}^{-1}$ )	$C_0$ - capacitância do recobrimento ao inserir no eletrólito (F)
$n$ - número de elétrons	$Z_W$ - impedância de Warburg ( $\Omega\text{cm}^2$ )
$T$ - temperatura (K)	$\sigma$ - coeficiente de Warburg ( $\text{Js}^{1/2}\text{m}^2\text{C}^{-2}$ )
$\alpha_{redução}$ - atividade química de redução	$D$ - coeficiente de espécies de difusão ( $\text{m}^2\text{s}^{-1}$ )
$\alpha_{oxidação}$ - atividade química de oxidação	$c$ - número de mols por metro cúbico ( $\text{m}^{-3}$ )
$Z$ - impedância ( $\Omega\text{cm}^2$ )	
$Z'$ - impedância real ( $\Omega\text{cm}^2$ )	

$R_{rR}$  – resistência do recobrimento relativa à espessura ( $\Omega\text{cm}^2\text{nm}^{-1}$ )

$R_q$  – rugosidade média quadrática (nm)

PCA – potencial de circuito aberto (mV)

$OCP$  – potencial de circuito aberto (do inglês – *Open Circuit Potential*) (mV)

$\chi^2$  - fator de ajuste do circuito elétrico equivalente sobre as curvas de impedância

## RESUMO

O estudo da eficiência de recobrimentos que apresentam propriedades anti-corrosivas, quando aplicados em materiais metálicos, torna-se importante no ponto de vista acadêmico e industrial. Com esse intuito, foram sintetizadas amostras de aço carbono 1020 recobertas com alumina e Politetrafluoroetileno (PTFE), depositados por *Radio Frequency Sputtering (RF-Sputtering)*, para o estudo das propriedades anticorrosivas e molhabilidade. A presença da alumina mostrou-se essencial frente aos estudos iniciais com silano, assim como uma afinidade sinérgica com o PTFE. Os resultados das propriedades anticorrosivas indicaram resultados promissores. A resistência à transferência de carga aumentou de 3,12 kΩcm<sup>2</sup>, considerando a amostra sem recobrimento, para 101 kΩcm<sup>2</sup>, para a amostra recoberta com alumina e com PTFE-like depositado por 45 minutos e os resultados das resistências dos recobrimentos, com a inserção do PTFE-like sobre a alumina subiram de 0,24 kΩcm<sup>2</sup>, considerando somente o recobrimento de alumina, para 51,4 kΩcm<sup>2</sup>, considerando a amostra recoberta com alumina e PTFE-like depositado por 45 minutos, quando em contato com solução durante 0,25h. Os valores de capacitância, simulados por circuito elétrico equivalente, diminuíram até duas ordens de grandeza com a inserção dos recobrimentos. As capacitâncias de dupla camada e de recobrimento caíram de 216 μFcm<sup>-2</sup> (amostra nua) e 330 μFcm<sup>-2</sup> (recoberta com alumina) para 1,25 μFcm<sup>-2</sup> (recoberta com alumina e PTFE-like depositado por 15 minutos) e 2,29 μFcm<sup>-2</sup> (recoberta com alumina e PTFE-like depositado por 30 min), respectivamente. Esses resultados indicaram uma efetiva proteção à corrosão. Os fatores que contribuíram para a proteção do substrato foram as barreiras físicas interpostas entre substrato e eletrólito e também a baixa molhabilidade, que está associada a uma baixa energia livre de Gibbs, em que os ângulos de contato aumentaram de 90±2°, considerando a amostra sem recobrimento, para 120±2° para a amostra recoberta com alumina e PTFE-like depositado por 45 minutos. Esse aumento resultou em menos interações entre líquido/sólido. Comparando com relatos na literatura, os recobrimentos desse trabalho, tendo em conta sua resistência relativa do recobrimento por unidade de espessura, alcançaram eficiências de duas a três ordens de grandeza maiores na proteção a superfícies de aço carbono.

## ABSTRACT

The study of efficiency of coatings that present anti-corrosion properties, when applied to metallic surfaces, becomes important in the academic and industrial perspectives. For that purpose, samples of commercial 1020 carbon steel coated with alumina and PTFE-*like* were deposited by RF-Sputtering for anti-corrosion and wettability studies, performed by Electrochemical Impedance Spectroscopy (EIS) and the Sessile drop method, respectively. Studies of morphology and topology were also performed by SEM, XPS and AFM. The insertion of the alumina coating was important, in comparison to silane, as well as to its synergistic affinity with PTFE. The charge transfer and coating resistances increased from 3.12 kΩcm<sup>2</sup> (bare steel) and 0.24 kΩcm<sup>2</sup> (alumina coating) to 101.0 kΩcm<sup>2</sup> and 51.4 kΩcm<sup>2</sup>, for the sample coated with alumina and PTFE-*like* deposited for 45 minutes, respectively. The double layer and coatings capacitances for the coated samples, simulated by the equivalent electric circuit approach, decrease in comparison to bare steel up to two orders of magnitude. These results indicate an effective corrosion protection. The physical barrier provided by coatings and their low wettability also contributed to the corrosion protection, since contact angles increased from 90±2°, for the uncoated sample, to 120±2° for the sample coated with alumina and PTFE-*like* deposited for 45 minutes, resulting in less interaction in the liquid/solid interface. In comparison to literature reports, these coatings achieved efficiency two to three orders of magnitude higher in relative coating resistance, per thickness unit, in carbon steel surface protection.

## CAPÍTULO 1 - INTRODUÇÃO

Ao longo das décadas, surgem materiais com características específicas para determinados tipos de aplicações. Essas aplicações vão desde materiais para a indústria até aos usados no cotidiano. Dentre esses materiais, vem sendo estudados, principalmente nas últimas décadas, as superfícies hidrofóbicas e superhidrofóbicas, cujas características são semelhantes às folhas da flor-de-Lótus<sup>1,2</sup>. Essas folhas possuem um comportamento de repelência da água sobre sua superfície e, ao mesmo tempo, propriedade auto-limpante<sup>3</sup>. Por estarem em ambientes altamente úmidos e com impurezas, as folhas permanecem limpas quando há o simples escoamento de água sobre a superfície<sup>4</sup>.

Com estudos recentes, esses tipos de superfícies podem apresentar propriedades interessantes, incluindo auto-limpeza<sup>5</sup>, anti-bacteriana<sup>6</sup>, anti-aderente ao gelo<sup>7</sup>, além de aplicações no cotidiano, destacando aplicações em vidros de janelas, carros, em coletores solares e painéis fotovoltaicos<sup>8</sup>. Essa propriedade é decorrente de dois fatores: um fator físico de topologia e um fator químico de energia<sup>9</sup>. O fator físico está associado a uma superfície específica micro-nano estruturada e o fator químico está associado à energia livre de superfície de Gibbs, conceito obtido da Termodinâmica<sup>10,11</sup>. Superfícies com morfologia rugosa em escala nano e micrométrica, aliada a uma baixa energia livre de superfície, apresentam baixa molhabilidade e constituem superfície hidrofóbicas, isto é, repelentes à água. A alta molhabilidade de uma superfície sólida é resultante de alta energia livre de superfície, associada à baixa rugosidade em escala micro e nanométrica, caracterizando uma superfície hidrofílica<sup>12</sup>. Esses conceitos podem ser atribuídos aos estudos de molhabilidade descritos pelos modelos de Wenzel<sup>13</sup> e Cassie-Baxter<sup>14</sup>, que serão discutidos ao longo do trabalho.

Existem maneiras para texturizar uma superfície a fim de criar rugosidade, em escala nano/micrométrica, suficiente para a hidrofobicidade e superhidrofobicidade. Algumas técnicas vão desde eletrofiação (*electrospinning*)<sup>15</sup>, que são nanofibras ejetadas por aplicação de uma diferença de potencial a partir de uma seringa, litografia<sup>16</sup>, estruturas construídas por laser, e estruturação via entalhe (*etching*)<sup>17</sup>, por ataque ácido ou básico, criando uma estruturação aleatória ao longo da superfície.

Além da estruturação, são estudados recobrimentos para modificar a superfície e reduzir a molhabilidade. Superfícies contendo sílica na forma sol-gel e nanopartículas<sup>18</sup>, bem como outros tipos de composições, como casos de mistura entre polímeros<sup>19</sup> ou efetuando deposições camada por camada (*layer-by-layer*)<sup>20</sup>, podem criar estruturas ponderáveis para

repelência da água. Um elemento interessante para aplicação em recobrimentos com o objetivo de reduzir a energia livre de superfície é o polímero fluorado PTFE (Politetrafluoroetileno)<sup>21,22</sup>. Este polímero apresenta uma energia livre de superfície relativamente baixa e alta apolaridade, devido à estrutura simétrica da cadeia polimérica, alta estabilidade química e é considerado pouco reativo<sup>23</sup>. O PTFE pode ser depositado por diferentes métodos de deposição: revetimento por imersão (*dip-coating*), partindo de uma resina líquida de PTFE<sup>24</sup>, por deposição física a vapor (conhecida por PVD – *Physical Vapour Deposition*) incluindo evaporação térmica resistiva<sup>25</sup>, *RF-Sputtering*<sup>26</sup> e *e-beam*<sup>27</sup>, e deposição química a vapor<sup>28</sup> (conhecida por CVD – *Chemical Vapour Deposition*). A deposição de PTFE via *RF-Sputtering* possibilita atribuir algumas características interessantes além da baixa energia de superfície. A obtenção de recobrimentos a partir dessa técnica de deposição propicia a obtenção de estruturas compactas devido às deposições em múltiplos ângulos<sup>29</sup>, e podem ser utilizados como revestimentos anticorrosivos.

A síntese de estruturas superficiais de baixa energia livre e com a rugosidade micro-nanométrica adequada é de suma importância, pois permite a obtenção de condições de hidrofobicidade e de superhidrofobicidade, conduzindo a uma baixa adesão da água sobre a superfície<sup>30</sup>. De acordo com estudos<sup>31,32</sup>, o regime hidrofóbico é atingido quando o ângulo de contato, propriedade resultante das diferentes tensões superficiais atuantes sobre uma pequena porção do fluido sobre uma superfície, fica acima de 90°. O regime superhidrofóbico é atingido quando os ângulos de contato são superiores a 150° e a histerese angular, definida como a diferença entre o ângulo de avanço e recesso, na iminência do movimento, é inferior a 10°<sup>33</sup>.

A rugosidade é outro importante fator na questão da molhabilidade. Esse fator contribui significativamente para a hidrofobicidade e superhidrofobicidade<sup>34</sup> e também para outras propriedades simultâneas, como casos de anti-reflexão<sup>35</sup>, que necessitam de estruturas relativamente pequenas a fim de evitar espalhamento de luz, e da anticorrosão<sup>36,37</sup>, criando “bolsões” de ar entre superfície e água, aumentando a distância entre os agentes corrosivos e o substrato, além de outras propriedades como antiembaçantes (*anti-fogging*)<sup>38</sup>, anticongelamento (*anti-icing*)<sup>7</sup>, e separação da água-óleo, pela afinidade da água ou óleo em relação ao recobrimento<sup>39,40</sup>.

Estudos feitos na folha da flor-de-Lótus<sup>41</sup> comprovam a importância da nanoestrutura na molhabilidade. A fusão das nanoestruturas cristalinas da cera que recobre as folhas levou a uma diminuição do ângulo de contato entre a gota e a superfície da folha, em comparação à folha *in natura*. Nesse caso, a histerese não pôde ser medida. De acordo com estudos<sup>41,42</sup>, a

microestrutura, associada à nanoestrutura, impede que o menisco de água formado entre picos da rugosidade atinja o vale da superfície, por capilaridade. No caso em que a água atinge o vale, o regime de Wenzel é predominante, no qual os “bolsões” de ar presentes entre interfaces são reduzidos, deixando a gota ancorada sobre a superfície. Os “bolsões” de ar são fatores significantes para a auto-limpeza e baixa molhabilidade.

Quanto a recobrimentos com propriedades simultâneas, filmes com baixa molhabilidade e que apresentam proteção contra corrosão são interessantes. Essa associação é importante, pois são rentáveis para indústrias<sup>43</sup>, evitando substituições de materiais metálicos expostos a meios com alta concentração de umidade, bem como o acúmulo de água sobre essas superfícies<sup>44</sup>. Tintas para aplicações em materiais metálicos<sup>45</sup> são consideradas ótimas alternativas para incorporação dessas propriedades, pois evitariam a oxidação do metal e, ao mesmo tempo, tornariam a superfície com menor molhabilidade, evitando gastos com restauração, reposição e limpeza<sup>46</sup>. Aplicações desses recobrimentos no interior de dutos metálicos condutores de água facilitariam o fluxo de água, reduziriam drasticamente as impurezas adsorvidas pelos dutos e, conseqüentemente, agentes bacterianos.

Recobrimentos híbridos, compostos por camadas inorgânicas e orgânicas protetoras, apresentaram bons resultados contra a corrosão. Recobrimentos de sol-gel inorgânicos com a incorporação de polimerização orgânica na estrutura<sup>47,48</sup> são promissores devido à barreira física e uniforme formada por esse tipo de recobrimento. Comparando as duas maneiras de aplicação, a dos filmes se torna mais vantajosa considerando o tempo envolvido, já que a preparação das soluções sol-gel geralmente leva algumas horas ou até dias para sua gelificação. A barreira física proporcionada pelos recobrimentos híbridos possibilita maior proteção contra a corrosão, aumentando a resistência do recobrimento contra a difusão do eletrólito<sup>47,48,49</sup>.

O recobrimento inorgânico de óxido de alumínio de alumina ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) é um ótimo protetor contra a corrosão<sup>50</sup>. Em superfícies de alumínio, há a formação de uma camada de óxido de alumínio sobre a superfície, formada a partir de reações com o ambiente, que ajuda na proteção à corrosão<sup>51</sup>, mesmo com exposição a meios corrosivos. Aplicando a alumina em substratos metálicos, aos quais ela apresenta boa adesão, observa-se a baixa taxa de corrosão ocorrida, tornando esse tipo de recobrimento uma ótima opção de proteção<sup>52</sup>. Como óxido de alumínio apresenta um caráter hidrofílico<sup>53</sup>, devido ao seu caráter polar, torna-se necessária a deposição de um filme com baixa energia livre de superfície para que esse recobrimento apresente propriedades anticorrosivas com baixa molhabilidade. Para proporcionar essas propriedades, além do recobrimento inorgânico, é depositada uma camada orgânica

polimérica que apresenta baixa energia livre de superfície devido à apolaridade das cadeias poliméricas, reduzindo a interação com a água. Como consequência, esses recobrimentos formam uma barreira física entre o metal e o meio agressivo, melhorando a eficiência de proteção contra a corrosão<sup>43</sup>.

Quando um recobrimento orgânico é submetido a um meio agressivo, principalmente meios aquosos com agentes degradantes, como o NaCl, pode sofrer delaminação, como consequência da absorção de água pelo recobrimento<sup>49</sup>. Esse fator está associado a imperfeições entre camadas de filme e também por poros, dependendo da estrutura presente. Essas imperfeições podem surgir devido à baixa ou ausência de aderência desse filme sobre o substrato, causando a redução da resistência contra a corrosão<sup>49</sup>. Nesse aspecto, torna-se necessária a inserção de uma camada primária de um recobrimento inorgânico, pois esse tem alta afinidade com materiais metálicos, para posterior aplicação de um recobrimento orgânico. Para alguns casos, pode ocorrer baixa adesão entre esses tipos de recobrimento, devido à baixa interação associada ao caráter apolar/polar dos constituintes desses recobrimentos.

Por esses aspectos é importante realizar estudos sobre as propriedades simultâneas de molhabilidade e corrosão para recobrimentos híbridos, para testar a eficiência desses tipos de recobrimentos em relação à molhabilidade e proteção contra a corrosão, além da facilidade e rapidez de aplicação.

Levando em conta os fatores tecnológicos descritos anteriormente, este trabalho teve como intuito realizar estudos de molhabilidade e corrosão em amostras de aço carbono 1020 recobertas com alumina/PTFE-like, com espessura de camada relativamente fina, pois na indústria, principalmente em tintas, são utilizadas espessuras da ordem de 5µm-250µm. A escolha por esses recobrimentos é justificada pela facilidade de aplicação desses materiais, comparados aos métodos existentes na literatura, necessitando de apenas um método de deposição física. Além da facilidade de aplicação do recobrimento, o comportamento desses materiais híbridos quando imersos em solução agressiva ainda não é conhecido. A alumina, por apresentar propriedades anticorrosivas, é relativamente barata e de fácil aplicação por meios físicos de evaporação. Como dito anteriormente, o PTFE apresenta características interessantes referentes à molhabilidade. Além disso, a cura desse polímero é fácil, possibilitando controlar a espessura e os parâmetros de deposição, o que o torna uma ótima opção para aplicação como barreira física contra meios úmidos.

Além dos estudos de molhabilidade, os possíveis regimes de Wenzel e/ou Cassie-Baxter presentes foram analisados e relacionados à proteção à corrosão, assim como a influência da energia livre de superfície nessa proteção. Para analisar as propriedades de anti-corrosão, as

amostras foram imersas em solução aquosa de 3,5%wt de NaCl, em massa, em diferentes tempos de exposição, e o comportamento dos recobrimentos foram analisados por espectroscopia de impedância eletroquímica (EIE). Também foi realizado um estudo de eficiência contra a corrosão, a partir da avaliação da resistência do recobrimento por unidade de espessura, e da comparação com trabalhos da literatura. O termo *like*, associado ao PTFE, condiz às diferentes estruturas presentes na superfície, quando o mesmo foi depositado. Ao longo do trabalho, o recobrimento de PTFE será referido como PTFE-*like*.

## 1.1 – OBJETIVOS

Os objetivos gerais do presente trabalho são:

- Realizar um estudo da molhabilidade dos filmes de alumina/PTFE-*like* depositado via *RF-Sputtering* em materiais ferrocarbônicos;
- Realizar estudos sobre a proteção contra corrosão dos recobrimentos alumina/PTFE-*like* depositados via *RF-Sputtering* sobre o substrato de aço carbono 1020;
- Relacionar os parâmetros de molhabilidade com os parâmetros de corrosão.

Os objetivos específicos são:

- Relacionar a influência da energia livre de superfície e da espessura de recobrimento na variação do ângulo de contato;
- Investigar, além da influência da espessura dos recobrimentos na resistência à corrosão, a eficiência relativa das propriedades anticorrosivas por unidade de espessura dos recobrimentos.

## CAPÍTULO 2 – MOLHABILIDADE

### 2.1 – PRIMÓRDIOS E CONCEITOS DE MOLHABILIDADE

A flor de Lótus (Figura 1) é conhecida por sua beleza e simbologia divina ligada à Buda. Além de sua beleza ímpar, ela apresentou um caráter interessante e intrigante para os primeiros pesquisadores. Ela se mantinha limpa, mesmo em ambientes pantanosos e sujos. Wenzel (1936)<sup>12</sup>, Cassie (1944)<sup>54</sup> e Pease (1945)<sup>55</sup> foram os primeiros a estudar o efeito da heterogeneidade da superfície (rugosidade) na molhabilidade. Os pesquisadores Johnson e Dettre<sup>56</sup>, em 1964, complementaram os estudos. O caráter auto-limpante, imitando a propriedade da flor de Lótus, foi estudado pelos pesquisadores botânicos Barthlott e Ehler<sup>57</sup>, em 1977, que divulgaram seus estudos em um livro sobre as superfícies das plantas com características de baixa molhabilidade e auto-limpantes, semelhantes às encontradas na flor de Lótus. Além da flor de Lótus, esse efeito também está na folha do arroz<sup>58</sup> e da melancia, e também em animais, como as asas de borboletas e ainda nas pernas de mosquitos<sup>59</sup> e, por essa razão, conseguem permanecer sobre a água<sup>36</sup>.



Figura 1 - Flor de Lótus, com diferentes tonalidades.

Essas propriedades encontradas na folha de Lótus são devidas a dois fatores: físicos e químicos. O fator físico é o fator da rugosidade<sup>60</sup>, associado à heterogeneidade da superfície, em escala micro e nanoestruturas, e o fator químico, associado à energia livre de superfície, definindo o quanto a água é repelida pela superfície<sup>13,14</sup>. Quanto menor a energia livre de superfície, menor a tendência de a água aderir à superfície, caso pertinente à flor de Lótus.

As nanoestruturas, responsáveis por tal comportamento, são encontradas em uma espécie de cera incorporada à superfície da planta. Esse tipo de cera também é encontrado na carnaúba<sup>61</sup>, espécie nativa brasileira que apresenta baixa molhabilidade. A Figura 2 mostra imagens de microscopia eletrônica de varredura, salientando as micro- e nanoestruturas encontradas sobre a superfície da folha da flor de Lótus.

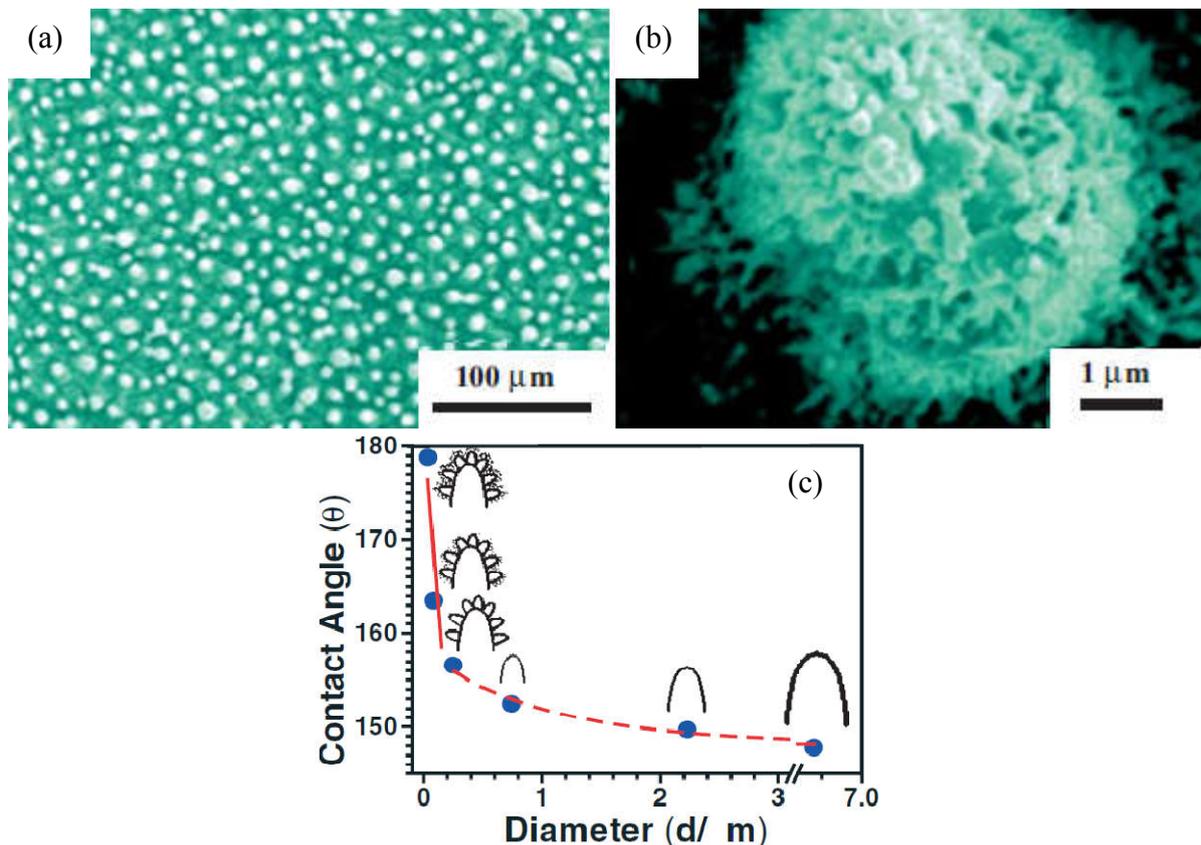


Figura 2 - Imagens de MEV ilustrando (a) uma área grande da superfície da folha de Lótus e (b) uma aproximação de (a), mostrando uma estrutura individual. (c) Variação do ângulo de contato com o diâmetro da microestrutura, em micrômetros.<sup>62</sup>

Como observado na Figura 2a, microestruturas estão distribuídas aleatoriamente sobre a superfície. A partir da Figura 2b, é possível observar uma microestrutura como “corais” recobrendo toda a superfície, que são responsáveis pela baixa molhabilidade, sob aspecto físico<sup>5,62</sup>. Esses corais constituem a cera da flor de Lótus, composta por nanoestruturas, na qual impede que o menisco da água, formado pela repulsão da superfície (ligado à energia de superfície), atinja o vale entre as microestruturas distribuídas uniformemente e aleatoriamente, ingressando no regime estático de Wenzel<sup>42</sup>. A Figura 2c mostra uma relação entre a estrutura e o ângulo de contato medido sobre a superfície. Quanto menor o diâmetro

da microestrutura, maior a concentração das nanoestruturas, maior o ângulo de contato e, conseqüentemente, menor é a molhabilidade<sup>62</sup>. Vale salientar que essas estruturas são distribuídas aleatoriamente sobre a superfície da folha. Para a superfície apresentar o caráter auto-limpante, é necessária a presença de estruturas em escala nano e micrométrica, além de uma energia livre de superfície extremamente baixa<sup>41</sup>. Uma maneira de diminuir essa energia é incorporar substâncias químicas, geralmente polímeros fluorados, pois apresentam baixa energia de superfície, devido à eletronegatividade do flúor e da apolaridade das cadeias poliméricas<sup>24</sup>.

## 2.2 – MOLHABILIDADE E HISTERESE ANGULAR

### 2.2.1 – Conceitos termodinâmicos sobre molhabilidade

A superfície de um determinado material tem associado a ela uma energia que depende da interface com outro meio no qual o material está inserido. Os sítios livres da superfície proporcionam um excesso de energia livre para realizar reações que em comparação ao interior desse material. A variação da energia livre por unidade de área entre o interior do material e sua superfície resulta em tensões interfaciais<sup>63</sup>. Quando uma gota de água é inserida sobre uma superfície, o trabalho necessário para fazer a gota ser adsorvida pela superfície, aumentando a área de contato entre a gota e o sólido, pode ser calculada pela seguinte expressão<sup>64,65</sup>:

$$d\tau = -\Delta G = \gamma dA \quad (I)$$

Em que  $d\tau$  é o trabalho realizado para provocar o aumento de área de contato,  $\Delta G$  é a variação da energia livre de Gibbs,  $\gamma$  é a energia interfacial e  $dA$  é a variação da área de contato entre água e superfície.

Considerando a gota sobre a superfície, ela vai assumir um determinado formato dependente das tensões interfaciais envolvidas. Um exemplo de formato de gota de água sobre uma superfície, com as respectivas tensões interfaciais, é mostrado pela Figura 3. Para uma determinada área de contato entre sólido-vapor e sólido líquido, está associada uma energia interfacial  $\gamma^{SV}$  e  $\gamma^{LV}$ , respectivamente. A gota, antes de entrar em contato com a superfície, ela tem somente a energia superficial  $\gamma^{LV}$  e a superfície somente  $\gamma^{SV}$ . Quando a gota entra em

contato com a superfície, surgirá uma nova área, associada com a interface sólido-líquido<sup>63</sup>. As energias livres podem ser determinadas utilizando a somatória das energias livres antes e depois do contato entre a gota e superfície, pelas expressões II e III<sup>66</sup>:

$$G_i = A_{LV}\gamma^{LV} + A_{SV}\gamma^{SV} \quad (\text{II})$$

$$G_f = A_{LV}\gamma^{LV} + A_{SV}\gamma^{SV} + A_{SL}\gamma^{SL} \quad (\text{III})$$

Após o contato, as áreas associadas às interfaces líquido-vapor e sólido vapor ficarão  $A_{SV} - A_{SL}$  e  $A_{LV} - A_{SL}$ , respectivamente. Então  $G_f$  ficará:

$$G_f = (A_{LV} - A_{SL})\gamma^{LV} + (A_{SV} - A_{SL})\gamma^{SV} + A_{SL}\gamma^{SL} \quad (\text{IV})$$

Consequentemente, a variação da energia livre ficará:

$$\Delta G = G_i - G_f = A_{LV}\gamma^{LV} + A_{SV}\gamma^{SV} - [(A_{LV} - A_{SL})\gamma^{LV} + (A_{SV} - A_{SL})\gamma^{SV} + A_{SL}\gamma^{SL}] \quad (\text{V})$$

Resultando em:

$$\Delta G = A_{SL}(\gamma^{LV} + \gamma^{SV} - \gamma^{SL}) \quad (\text{VI})$$

A variação da energia livre de Gibbs para um regime de molhabilidade vai depender das energias superficiais em que, dependendo os valores envolvidos, a gota pode assumir diferentes formatos: ficará estática, se espalhará, aumentando a área de contato, ou se contrairá, diminuindo a área de contato<sup>63</sup>.

De acordo com o diagrama de energias de superfície, na condição de equilíbrio, mostrado na Figura 3, a equação de Young, dada pela equação VII, pode ser escrita:

$$-\gamma^{LV} \cos\theta - \gamma^{SL} + \gamma^{SV} = 0 \quad (\text{VII})$$

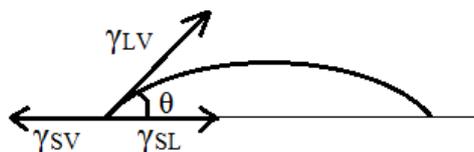


Figura 3 - Esquema ilustrativo das energias interfaciais atuantes sobre uma gota de água.

Como o trabalho de adesão do sólido sobre o líquido é igual a  $\gamma^{LV} \cos\theta + \gamma^{SL} - \gamma^{SV}$ , a expressão do trabalho de adesão do sólido sobre o líquido, considerando a equação VI, pode ser reescrito:

$$\tau_a^{SL} = -\frac{\partial G}{\partial A_{SL}} \quad (\text{VIII})$$

Esse trabalho pode ser descrito como a interação que ocorre entre sólido e o líquido, na superfície. Levando em conta uma interface constituída por dois elementos unidos por interações químicas, geralmente do tipo Wan der Walls,  $\tau_a$  pode ser definido como o trabalho, por unidade de área, necessário para quebrar as ligações nas interfaces, formando duas superfícies<sup>67-69</sup>.

A partir da relação obtida, alguns parâmetros podem ser extraídos:

- Quando  $\tau_a$  for positivo,  $\partial G/\partial A_{SL}$  será negativo, implicando na diminuição da energia livre de Gibbs. Essa redução provoca o aumento da área interfacial sólido-líquido, fazendo com que a água se espalhe;
- Quando  $\tau_a$  for igual a zero, não haverá variação na área interfacial entre sólido e líquido. O sistema ficará estável;
- Se  $\tau_a$  for menor que zero, o líquido é contraído, ocasionando a redução da área interfacial entre sólido e líquido.

O termo associado à diferença  $\gamma_{SL} - \gamma_{SV}$ , referente à equação de Young, representa a força motora do molhamento<sup>67-69</sup>. Se essa diferença for menor que zero, o sistema é “molhável”. Juntando as equações de Young (VII) e a equação VI obtém-se:

$$\Delta G = A_{SL}(\gamma^{LV} + \gamma^{SV} - \gamma^{SL}) = A_{SL}(\gamma^{LV} + \gamma^{LV} \cos\theta) \quad (\text{IX})$$

E, portanto<sup>70</sup>:

$$-\frac{\Delta G}{A_{SL}} = \tau_a^{SL} = \gamma^{LV}(1 + \cos\theta) \quad (\text{X})$$

Em que  $\Delta G$  é a variação da energia livre de Gibbs e  $\theta$  é o ângulo de contato de Young do líquido sobre a superfície. Quando  $\theta$  é próximo de zero, o líquido se espalha completamente ao longo da superfície (hidrofilicidade);  $\theta$  maior que  $90^\circ$  não há molhamento do sólido pelo

líquido. Nesse caso, a gota fica estática;  $\theta$  menor que  $90^\circ$  indica que o líquido espalha um pouco ao longo da superfície<sup>67,68</sup>.

A molhabilidade pode ser alterada devido às condições do ambiente, temperatura, pH, tempo de exposição a um eletrólito, dentre outros parâmetros. Em um ambiente que ocorre reações, no caso de reações de oxirredução, a equação de Young é alterada e dependente da variação da energia livre de Gibbs, das energias das interfaces e do tempo na qual ocorrem essas variações<sup>63-71</sup>. A equação XI descreve essas alterações:

$$-\gamma^{LV} \cos\theta - \left( \gamma^{SL} - \frac{dG_\gamma}{dA_{SL}dt} \right) + \gamma^{SV} = 0 \quad (\text{XI})$$

Para reações de oxirredução, a relação da variação da energia livre de Gibbs pode ser dada pela equação de Nernst (XVIII) na qual será descrita e discutida posteriormente. Termodinamicamente, o molhamento é possível quando o valor de  $\Delta G$  é menor que zero<sup>63</sup> e, nesse caso, as reações de oxirredução são mais propensas a ocorrerem.

### 2.2.2 – Regimes de molhabilidade e conceitos sobre histerese

De acordo com estudos<sup>72,73</sup>, a superhidrofobicidade (baixa molhabilidade) encontrada na flor de Lótus e em outros exemplares de plantas foi reproduzida em laboratório. Pesquisadores conseguiram desenvolver superfícies com as mesmas propriedades da flor de Lótus<sup>74,75</sup>. Compostos fluorados, como o PTFE, por exemplo, possui baixa energia de superfície<sup>24,76</sup>. Esse composto, dependendo do fator rugosidade da superfície, permite criar uma condição para a superhidrofobicidade.

A Figura 4 apresenta um esquema mostrando as forças interfaciais, relacionadas com as energias livres de superfície, que atuam sobre uma gota depositada sobre uma superfície e o conseqüente caráter superhidrofóbico.

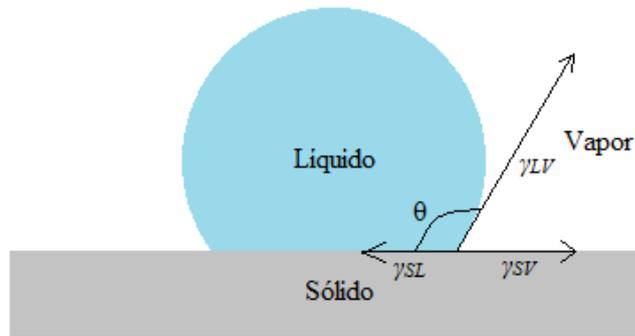


Figura 4 - Esquema das forças atuantes em uma gota depositada sobre uma superfície<sup>74</sup>.

Como discutido na seção anterior, a forma da gota depositada sobre uma superfície depende de três tipos de forças atuantes na linha de contato entre a gota e a superfície, que são compostas por pares de cada uma das fases e que são descritas a seguir: a linha da interface entre o sólido e a fase líquida ( $\gamma_{SL}$ ), a linha da interface entre o sólido e a fase de vapor ( $\gamma_{SV}$ ) e a linha da interface entre o líquido e a fase de vapor ( $\gamma_{LV}$ )<sup>60</sup>. No caso de baixa molhabilidade, o trabalho de adesão  $\tau_a$  é menor que zero, ocasionando a redução da área de contato entre a superfície e o líquido.

Para calcular o ângulo de contato, dependente das energias interfaciais, para uma superfície plana e lisa, é utilizada a expressão de Young-Dupré na condição de equilíbrio<sup>60,78</sup>, representada pela expressão VII. Esta relação consiste em determinar qual o ângulo referente à área de contato da gota com a superfície, indicando como o a água interage com superfície. Nesse caso, quanto menor a energia livre entre sólido-líquido, maior o ângulo de contato<sup>13</sup>. A Figura 5 ilustra as tensões interfaciais atuantes sobre uma gota para a determinação da expressão de Young-Dupré.

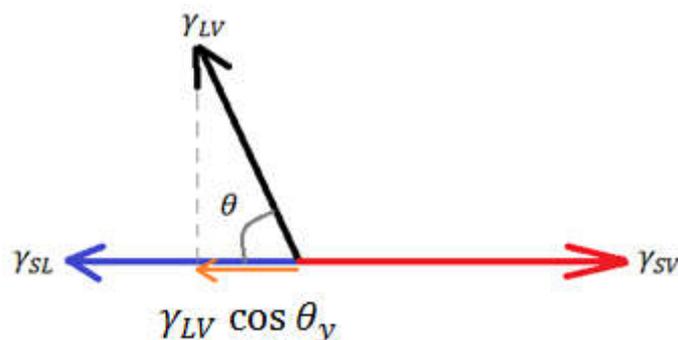


Figura 5 - Diagrama de tensões atuantes na gota para a determinação da expressão de Young-Dupré.

As superfícies que apresentam ângulos de contato menores que  $10^\circ$  são consideradas superfícies superhidrofílicas. Os conceitos atuais consideram superhidrofílicas aquelas superfícies que apresentam ângulo de contato tendendo a zero, ou seja, os ângulos de contato não podem ser avaliados pelos programas medidores<sup>79</sup>. Outra característica que descreve esse efeito é quando a superfície é submetida ao vapor de água. Nessa condição, a superfície não embaça, tendo a sua transmitância<sup>79</sup>, na região do visível, inalterada. As superfícies que apresentam ângulos de contato menores que  $90^\circ$  são denominadas superfícies hidrofílicas. As superfícies que apresentam ângulos de contato maiores que  $90^\circ$  são classificadas como hidrofóbicas. Em condições específicas, a superfície só é considerada superhidrofóbica se o ângulo de contato, na condição estática, for maior que  $150^\circ$  e apresentar histerese angular abaixo de  $10^\circ$ <sup>33,78</sup>. Nessa condição, a superfície é considerada auto-limpante.

Dinamicamente, a gota de água em superfícies superhidrofóbicas deve rolar facilmente, o que está associado a uma pequena histerese angular. A histerese angular é a diferença entre o ângulo de avanço,  $\theta_A$ , e o ângulo de recesso,  $\theta_R$ , na iminência do movimento<sup>54</sup>. A Figura 6 ilustra esse movimento. Pode-se ter o mesmo efeito com a injeção ou retirada do líquido da gota, como ilustrado na Figura 7.

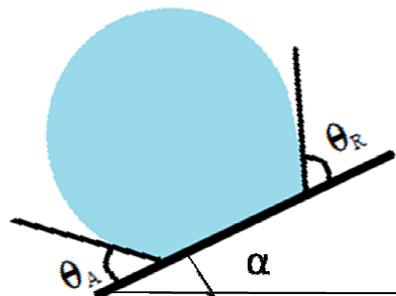


Figura 6 – Ilustração de uma gota na iminência de rolar sobre a superfície, sob uma inclinação  $\alpha$ .

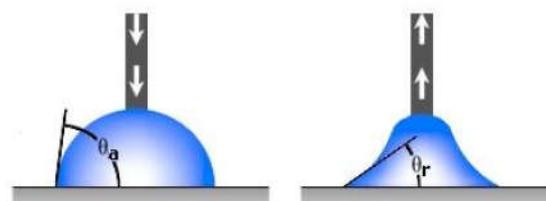


Figura 7 - Inserção e sucção do líquido para determinar a histerese angular.

Quando a superfície é colocada em uma determinada inclinação, denominado ângulo de inclinação e definido pela letra grega  $\alpha$ , ocorre a iminência de a gota rolar ou deslizar sobre a superfície. Nesse caso, a força gravitacional supera a força de adesão do líquido sobre a superfície e o caráter dinâmico da gota pode ser explicado por efeitos de ancoragem do líquido com as imperfeições da superfície, alterando as linhas de contato entre as três fases, fazendo com que a força necessária para provocar o rolamento seja variada, ocasionando a deformação da gota<sup>80</sup>. A propagação da gota ocorre com o avanço das linhas de contato, juntamente com o ângulo de avanço, e recua na extremidade oposta, de acordo com o ângulo de recessão. No rolamento, barreiras de energia são transpostas, no avanço e no recuo, para que haja o movimento. Dependendo das barreiras energéticas enfrentadas, de acordo com o discutido na seção anterior, a força de adesão se torna maior, no recesso, deixando a gota ancorada na superfície. De acordo com pesquisas<sup>80,81</sup>, a histerese angular é controlada, principalmente pelo ângulo de recesso. A Figura 8 ilustra esse comportamento.

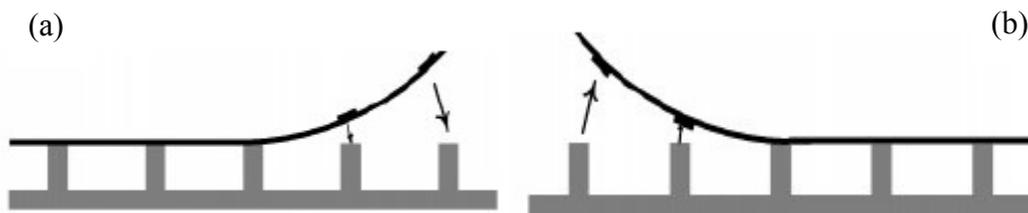


Figura 8 - (a) Avanço e (b) recesso de uma gota sobre uma superfície, considerando um estado de baixa energia de superfície<sup>80</sup>.

Em resumo, o rolamento acontece, no avanço, com novas conexões e no recesso, com conexões quebradas. A facilidade do deslocamento da gota sobre a superfície é resultante da conexão e desconexão. Quando o deslocamento é fácil, a superfície é auto-limpante.

A força necessária para fazer a gota deslizar é dada por:

$$F = \gamma_{LV}W(\cos \theta_r - \cos \theta_a) \quad (\text{XII})$$

em que  $\gamma_{SL}$  é a tensão na interface sólido-líquido,  $W$  é largura da gota transversal à direção do movimento, e é dependente da adesão da gota na superfície, e  $\theta$  é a histerese angular<sup>82</sup>. A equação também pode ser escrita como:

$$\rho V g \sin \alpha = \gamma_{LV}W(\cos \theta_r - \cos \theta_a) \quad (\text{XIII})$$

Em que  $\rho$  é a massa específica do líquido,  $V$  é o volume do líquido depositado e  $g$  é a aceleração gravitacional<sup>82</sup>. Existem superfícies que apresentam baixa energia livre de superfície, mas que não alcançam ângulos superiores à  $120^\circ$ , necessitando agregar textura ou rugosidade para atingir a propriedade de superhidrofobicidade. Wenzel<sup>13,60</sup> introduziu a contribuição da área, em seus trabalhos, através da seguinte relação:

$$\cos \theta_w = r \cos \theta_y \quad (\text{XIV})$$

em que  $\theta_w$  é o ângulo de contato de superfícies rugosas ou ângulo de contato aparente,  $\theta_y$  é o ângulo de Young, para uma superfície lisa, e  $r$  é o parâmetro de rugosidade de Wenzel, envolvendo a área real e a área projetada da superfície rugosa no plano do substrato<sup>13</sup>, ou seja:

$$r = \frac{A_{real}}{A_{projetada}} \quad (\text{XV})$$

Portanto, com o aumento do fator rugosidade  $r$ , haverá um aumento do ângulo de contato ( $\theta_w$ ) em uma superfície hidrofóbica. O modelo de Wenzel não considera o provável aprisionamento de ar entre a gota e a superfície rugosa. Essa condição foi posta em termos de energia por Cassie e Baxter<sup>14,54</sup>, que obtiveram a seguinte equação:

$$\cos \theta_w = f_1 \cos \theta_y - f_2 \quad (\text{XVI})$$

onde  $f_1$  e  $f_2$  são as frações de contato entre sólido/líquido e de vapor/líquido, respectivamente, sendo que:  $f_1 + f_2 = 1$ . Quando aumentamos a fração da gota em contato com o ar, há um incremento no valor do ângulo de contato. A Figura 9 representa uma gota sobre uma superfície rugosa, nas condições de Wenzel e Cassie-Baxter, respectivamente.

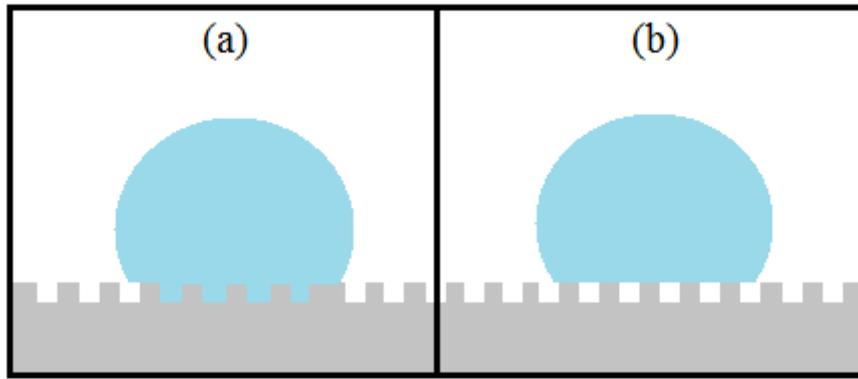


Figura 9 - Representação de uma gota em uma superfície rugosa na condição de (a) Wenzel, (b) Cassie-Baxter.

Além da fração da gota em contato com o ar, a altura e o formato da topologia da superfície, assim como a seção transversal da gota ( $W$ ), são outros fatores físicos relevantes na obtenção de superfícies hidrofóbicas<sup>78,82</sup>.

Dependendo do tipo de estrutura formada sobre o substrato, podemos haver a transição entre o regime de Wenzel e o regime de Cassie-Baxter e vice-versa. Essa transição é obtida variando a razão entre a altura dos picos e a distância entre eles, bem como a largura dos picos<sup>80,81,82</sup>. De acordo com estudos<sup>83,84</sup>, essa variação leva a uma modificação da energia livre de superfície e, conseqüentemente, do ângulo de contato, que pode ocasionar uma transição do regime. A Figura 10 ilustra o desenho dos picos e a imagem de microscopia eletrônica de varredura obtida.

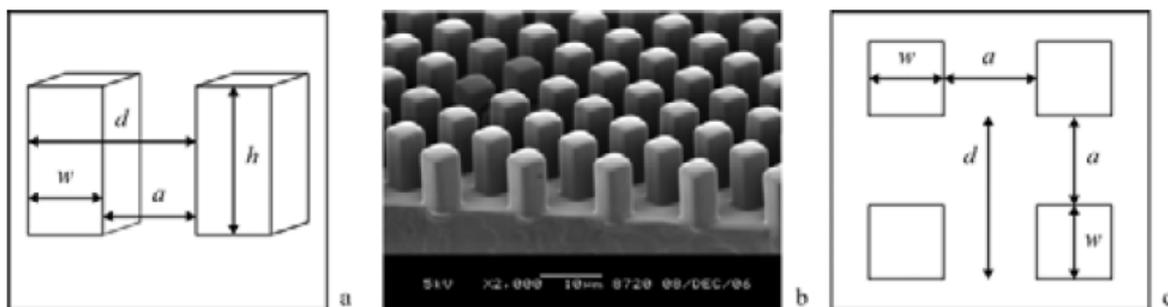


Figura 10 - Imagens ilustrativas (a) lateral, das razões de aspecto das estruturas, (b) imagem MEV das estruturas, (c) ilustração aérea das estruturas<sup>83</sup>.

A Figura 11 mostra a ilustração de transição do regime de Cassie-Baxter para o regime de Wenzel, salientando a progressão da gota ao longo dos pilares<sup>83</sup>. No instante  $t_1$ , quando a gota

foi inserida na borda, sobre os pilares, ela está no regime de Cassie-Baxter. No instante  $t_2$ , a água vai quebrando a barreira energética de superfície e esta vai preenchendo os volumes entre os pilares, entrando no regime de Wenzel. No instante  $t_3$ , a água ocupou quase a metade da área de contato da gota. Com o passar do tempo, a gota atingiu o regime de Wenzel por completo. Essa alteração de regime muda o valor do ângulo de contato da gota sobre a superfície. Alterando o tamanho da altura e da largura dos pilares, a velocidade de propagação é diferente<sup>83</sup>.

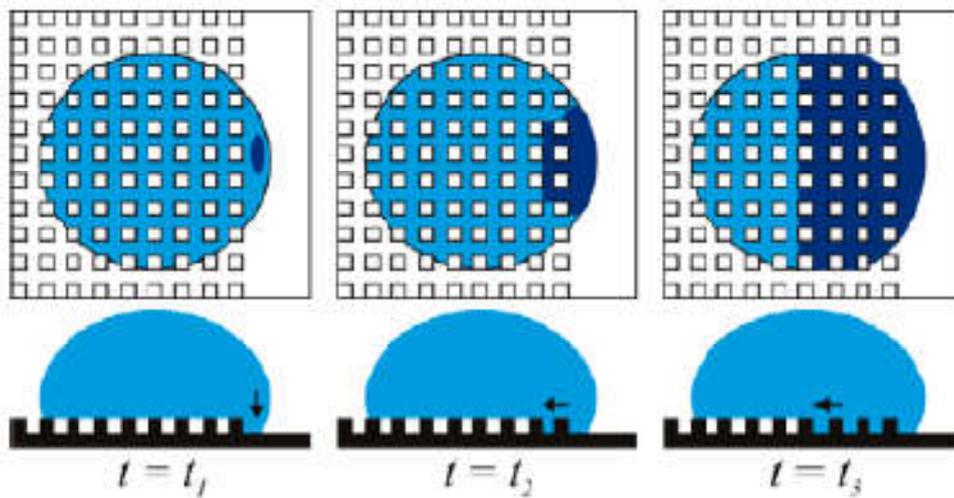


Figura 11 - Imagem ilustrativa da transição de regime de Cassie-Baxter para o regime de Wenzel nos instantes  $t_1$ ,  $t_2$  e  $t_3$ <sup>83</sup>.

Essas relações podem ser aplicadas não somente para síntese de micro-pilares, mas também para rugosidades diferentes<sup>86</sup>. Quanto maior a distância entre picos distribuídos aleatoriamente e menor a altura desses picos, maior a possibilidade de termos o regime de Wenzel, já que o menisco da água, explicado anteriormente, atinge o vale do substrato, pelo efeito de quebra de barreira, fazendo com que a água ocupe todo o volume<sup>86</sup>.

### 2.3 – O PAPEL DA NANOESTRUTURA NA MOLHABILIDADE

Como discutido anteriormente, as folhas da flor de Lótus apresentam as microestruturas recobertas com nanoestruturas, associadas à baixa energia de superfície, que são fatores responsáveis para as propriedades de auto-limpeza<sup>41,84</sup>. A reprodução do efeito Lótus em

laboratório deve seguir alguns parâmetros, levando em conta alguns papéis importantes para a síntese de superfícies com essa propriedade. A nanorugosidade, termo dado à rugosidade de escala nanométrica, tem uma função importante na compreensão do efeito Lótus<sup>41,62</sup>. Estudos apontam a influência da nanorugosidade no fator molhabilidade, em que pesquisadores realizaram tratamento térmico de 150°C durante 1 hora em folhas da flor de Lótus e uma comparação entre a folha tratada e a folha *in natura*. A Figura 12 ilustra a estrutura da folha *in natura* e a tratada termicamente.

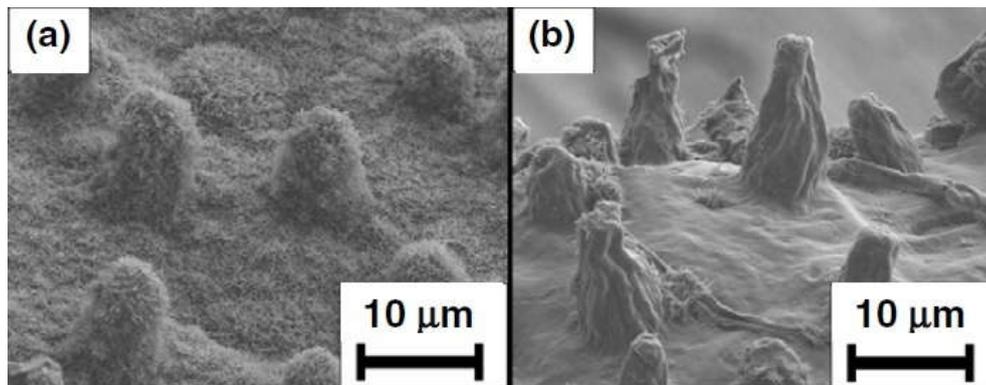


Figura 12 - Imagem de microscopia eletrônica de varredura ilustrando a (a) folha da flor de Lótus *in natura* e (b) folha tratada termicamente<sup>41</sup>.

Foram realizadas medidas de ângulo de contato e a folha *in natura* apresentou um ângulo de contato de  $142 \pm 8^\circ$  e a folha tratada termicamente apresentou  $126 \pm 6^\circ$  de ângulo de contato. Esses resultados indicaram que, a partir das imagens de microscopia eletrônica de varredura da Figura 12, o tratamento térmico realizado nas folhas derreteu as nanoestruturas presentes, permanecendo somente o padrão micrométrico, explicando a redução no ângulo de contato, em comparação à folha *in natura*<sup>41</sup>. Estruturas contendo somente padrões micrométricos apresentam baixos ângulos de contato<sup>87</sup>. A partir de espectros obtidos na região do infravermelho, pôde-se constatar também que a composição química permaneceu inalterada<sup>41</sup>. Então, a importância das nanoestruturas é notória, pois a energia de superfície, que depende da composição química sobre a superfície, permaneceu a mesma, indicados pelo estudo de infravermelho. Outro fator que comprova o efeito da nanoestrutura na molhabilidade é o fator de histerese angular<sup>88</sup>. Uma gota depositada sobre a folha *in natura*, rola facilmente com um pequeno *roll-off angle*. Uma gota depositada sobre a folha tratada termicamente, ou seja, a que foi removida as nanoestruturas, permaneceu aderida sobre a

superfície, tendo uma histerese tão alta, que mesmo com inclinação do plano em  $90^\circ$ , a gota não rolou. A Figura 13 mostra as imagens observadas pelos autores, ilustrando a mudança da histerese angular.

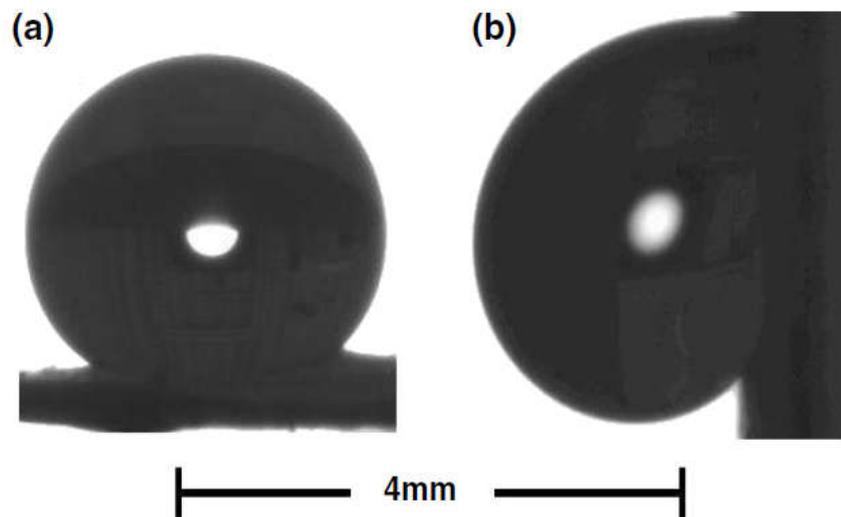


Figura 13 - Imagem de uma gota sobre (a) a folha in natura e (b) a folha tratada termicamente, mostrando que com a inclinação de  $90^\circ$ , a gota não se deslocou<sup>41</sup>.

## CAPÍTULO 3 – RECOBRIMENTOS ANTI-CORROSIVOS

### 3.1 - MEIO DE EXPOSIÇÃO E ELETROQUÍMICA DA SUPERFÍCIE

Os recobrimentos anti-corrosivos são geralmente colocados em meios agressivos para que sua eficácia seja comprovada. Para isso, as amostras são expostas a meios que podem ser aquosos, atmosféricos, sólidos (quando as amostras são mergulhadas em solo, por exemplo), além de exposição a radiações, como a ultravioleta<sup>49</sup>. Dependendo dos componentes constituintes desses meios, a oxidação e conseqüente corrosão podem ser mais intensas. Considerando meios úmidos ou líquidos, onde basicamente ocorre a imersão do substrato, alguns parâmetros devem ser levados em conta. O pH, salinidade, temperatura e concentração de gases são fatores que indicam o quão o meio é agressivo<sup>49</sup>. Meios que apresentam íons cloreto (Cl<sup>-</sup>) são prejudiciais aos metais, devido ao ataque corrosivo<sup>46,90</sup>. Como conseqüência, há a formação de produtos de corrosão. Esses produtos levam à redução da resistência mecânica dos metais, por corrosão intergranular, bem como, afeta a aparência da superfície e estrutura do material<sup>91,92</sup>.

Sobre uma superfície de aço carbono submetida a um meio corrosivo, há áreas anódicas, nas quais ocorre a oxidação do ferro, e áreas catódicas, onde ocorrem reações de redução<sup>93</sup>. Quando o oxigênio dissolvido ou água sofre redução, há a formação de íons hidroxila<sup>94</sup>. As reações de oxirredução dependem intrinsecamente do tipo de eletrólito, em contato com a superfície, e da termodinâmica das reações. A partir da energia livre de Gibbs, é possível obter o potencial eletroquímico resultante das reações catódicas e anódicas na interface eletrólito/superfície<sup>49,94</sup>:

$$V_{célula}^{eq} = V_{Oxidação}^{eq} + V_{redução}^{eq} \quad (XVII)$$

O potencial de equilíbrio para a reação de oxidação do ferro a Fe<sup>2+</sup> sobre a superfície, em relação ao eletrodo de hidrogênio padrão é de -0,447V. A redução do oxigênio em íons hidroxila gera um potencial, em condições de equilíbrio, de +0,401V, considerando a formação do hidróxido de ferro sobre o ferro. O potencial de equilíbrio da célula eletroquímica da formação do hidróxido de ferro é igual a 0,848V<sup>95</sup>. Como as reações dependem de alguns

parâmetros citados anteriormente, a equação que descreve o potencial total de uma reação eletroquímica, é a relação de Nernst dada por:

$$V = V_{célula}^{eq} + \frac{RT}{nF} \ln \left( \frac{\alpha_{redução}}{\alpha_{oxidação}} \right) \quad (XVIII)$$

em que  $n$  é o número de elétrons envolvidos nas reações,  $F$  é a constante de Faraday (=  $9,6485 \cdot 10^5 \text{ C} \cdot \text{mol}^{-1}$ ),  $R$  é a constante dos gases e  $T$  é a temperatura.  $\alpha$  são as atividades químicas para os processos de redução e oxidação<sup>49</sup>.

De acordo com os aspectos termodinâmicos, uma reação eletroquímica depende da variação da energia livre de Gibbs ( $\Delta G$ ) e dos potenciais de equilíbrio ( $V_{célula}^{eq}$ ). A corrosão de um material metálico está associada com a mudança da energia livre de Gibbs, de acordo com a equação abaixo:

$$\Delta G = -n \cdot F \cdot V_{célula}^{eq} \quad (XIX)$$

Se o potencial de equilíbrio total de uma reação for positivo, a reação é termodinamicamente favorecida (pois,  $\Delta G < 0$ )<sup>49</sup>. Como exemplo, para o caso da formação do hidróxido de ferro, a energia livre de Gibbs será igual a:

$$\Delta G = -2,9,6485 \cdot 10^5 \cdot 0,848 = -163 \text{ KJ/mol} \quad (XX)$$

Nesse caso, as reações são termodinamicamente favoráveis. Estudos termodinâmicos não consideram a cinética de uma reação eletroquímica. Isso significa que metais podem ser termodinamicamente instáveis para uma dada condição de meio, ou seja, as reações podem ser termodinamicamente favoráveis, mas, dependendo das condições do meio, tais como concentração de eletrólito, pH, temperatura, dentre outros, as reações podem ser rápidas ou lentas. Os diagramas de Pourbaix<sup>49</sup> são gráficos do potencial em função do pH que traduzem as espécies termodinamicamente estáveis, resultantes da reação de um determinado metal em meios aquosos. No diagrama de Pourbaix da Figura 14, a região entre as linhas A e B é estável para a água, isso é, a água não tem tendência a se reduzir ou oxidar. Para potenciais

acima da linha A, a água se torna instável e oxida, formando oxigênio. Para potenciais abaixo da linha B, a água também se torna instável, decompondo em hidrogênio. Esse diagrama permite verificar como ocorre a termodinâmica de corrosão, dependente do potencial padrão de equilíbrio e do pH da solução<sup>49</sup>. Entretanto, a cinética das reações que levam à corrosão metálica deve ser avaliada experimentalmente.

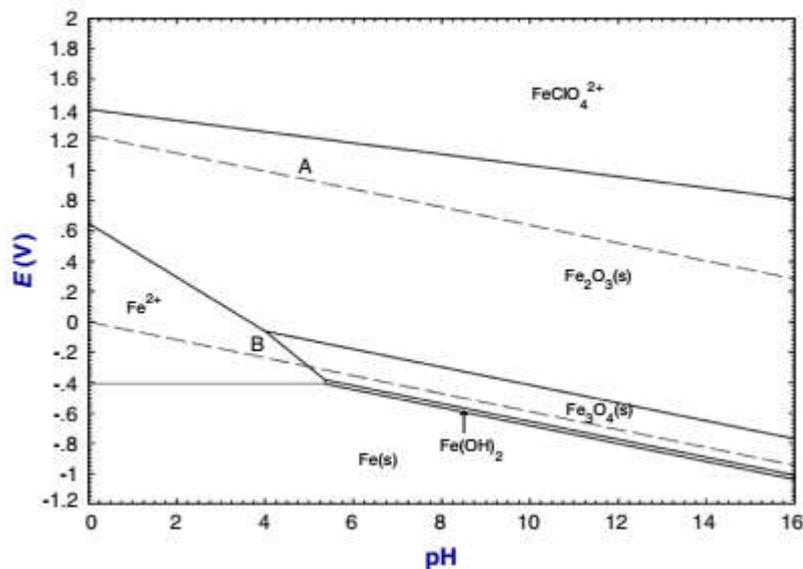


Figura 14 - Diagrama de Pourbaix do sistema Fe-H<sub>2</sub>O-Cl<sup>-</sup> a 25°C, na qual relaciona o pH em função do potencial de reações<sup>49</sup>.

### 3.2 FILMES ANTI-CORROSIVOS

Recobrimentos consistem em filmes com uma ou mais camadas de diferentes composições, para finalidades específicas. Dependendo das propriedades do recobrimento, os filmes constituintes podem ser metálicos, orgânicos ou inorgânicos<sup>49</sup>. Para recobrimentos com mais de uma camada, cada camada exercerá uma função na constituição do recobrimento<sup>96</sup>. A função da primeira camada é proteger o substrato contra a corrosão e oferecer uma boa adesão ao substrato. A camada intermediária, para recobrimentos com mais de três filmes, é contribuir com a espessura e uniformidade para evitar a passagem de eletrólito através dele e oferecer uma boa ligação com a camada primária e a camada externa. A camada mais externa tem como função proteger as camadas internas contra o meio<sup>97,98</sup>. Essa última camada pode apresentar algumas propriedades, tais como baixa energia livre de superfície<sup>49</sup>, proteção contra radiação ultravioleta, dentre outras. Alguns parâmetros contribuem para a durabilidade dos recobrimentos. Fatores físicos, relacionados à disposição das camadas de recobrimento

entre si, fatores químicos, associados aos tipos de ligações envolvidas ou propriedades químicas de superfície, e fatores mecânicos, associados à resistência mecânica dos filmes depositados, contribuem diretamente para a redução ou bloqueio da difusão de portadores de carga através do recobrimento. Alguns defeitos, tais como porosidade, bolhas ou lacunas de filmes, facilitam a difusão de eletrólito através do recobrimento, reduzindo os valores de sua resistência<sup>49</sup>.

Os mecanismos de proteção consistem no efeito barreira, decorrente da espessura do recobrimento e uniformidade<sup>99</sup>, efeito inibidor, pela formação de uma camada de óxido<sup>96</sup>, e efeito galvânico<sup>100</sup>, pela inserção de um recobrimento de sacrifício. O efeito inibidor de proteção consiste na passivação da superfície do metal, formando uma camada de óxido, que impede o transporte de portadores de carga agressivos para o metal<sup>49</sup>. O efeito galvânico, através da inserção de um metal ou liga no recobrimento que é eletroquimicamente mais ativo que o metal, possibilita a proteção do substrato pela oxidação deste componente<sup>101</sup>. O zinco é utilizado como um metal de sacrifício para esse tipo de proteção. Já o efeito barreira é largamente estudado por apresentar, além de propriedade anticorrosiva, propriedades múltiplas, como baixa energia livre de superfície<sup>102</sup>, anticongelamento<sup>103</sup>, antiembaçamento<sup>104</sup>, entre outras. A espessura de camada e a forma como as camadas são ligadas entre si, evitando a delaminação, contribuem significativamente para o bloqueio da difusão do eletrólito para o substrato<sup>49</sup>. Além disso, a homogeneidade do recobrimento é de extrema importância para a proteção do substrato. Um recobrimento uniforme, sem lacunas e porosidade, apresenta um desempenho melhor que o mesmo recobrimento não uniforme, pois esse último possibilita a passagem de eletrólito para o substrato.

### **3.2.1. Recobrimentos inorgânicos, orgânicos e híbridos**

Os recobrimentos inorgânicos apresentam uma característica importante na composição de um recobrimento anticorrosivo. Eles oferecem boa adesão ao substrato metálico<sup>105</sup>, permitindo que os filmes seqüentes, tais como os filmes orgânicos, fiquem aderidos. A alumina, silicatos que contém zinco e recobrimentos sol-gel são alguns exemplos de recobrimentos inorgânicos<sup>106,107</sup>. A partir da dispersão de sais metálicos sólidos no processo de gelificação, esses recobrimentos se tornam ótimas opções de recobrimentos contra a corrosão. As estruturas microcristalinas presentes nos recobrimentos inorgânicos proporcionam alta resistência à abrasão, boa adesão, além de ser apresentar baixa absorção ao UV-Vis<sup>107,108</sup>, resultando em pouca alteração na coloração, quando inseridos pigmentos.

Recobrimentos inorgânicos de sol-gel proporcionam excelente barreira contra a difusão de eletrólitos pelo recobrimento<sup>109</sup>, porém, dependendo da sua espessura, pode romper e, como consequência, diminuir sua resistência à corrosão<sup>49</sup>.

Os recobrimentos orgânicos, compostos basicamente por polímeros, correspondem a quase 90% dos filmes anticorrosivos aplicados sobre substratos metálicos<sup>110</sup>. Basicamente, um filme orgânico fino protetor pode ter entre 25-50µm de espessura<sup>111</sup>, enquanto tintas industriais podem chegar a uma espessura de 250 µm<sup>112</sup>. A proteção à corrosão proporcionada por filmes orgânicos pode ocorrer de três formas: barreira (método físico-químico), eletroquímico (inibição ou proteção catódica) e adesão<sup>113</sup>. Através de testes eletroquímicos é avaliada a resistência de um recobrimento orgânico, que determina o quanto ele protege o substrato contra a difusão de eletrólito agressivo. Quanto maior a resistência do recobrimento, menor a difusão de eletrólito através dele<sup>114,115</sup>.

Nos últimos tempos, recobrimentos compostos por materiais poliméricos orgânicos e cerâmicas inorgânicas vêm sendo estudados para a proteção à corrosão<sup>116</sup>. O desenvolvimento desses recobrimentos, chamados de híbridos, podem ser feitos pela incorporação do polímero orgânico em uma rede inorgânica pelo método sol-gel, ou pode ser obtido por camadas intercaladas inorgânicas/orgânicas<sup>117</sup>. A inserção de um recobrimento orgânico sobre um inorgânico melhora a adesão total do recobrimento, em relação à deposição do filme orgânico sobre o substrato, pois determinados tipos de metais inorgânicos reagem com a superfície do substrato, melhorando a adesão<sup>105</sup>. Os recobrimentos orgânicos reduzem a porosidade do recobrimento, além de contribuir com a espessura, provendo uma barreira física contra a difusão do eletrólito<sup>49</sup>.

### **3.2.2. Degradação de recobrimentos orgânicos**

Recobrimentos orgânicos sofrem deterioração com a exposição direta ao meio corrosivo. Dependendo da agressão do meio, a degradação dos filmes orgânicos se torna mais rápida<sup>49</sup>. A degradação dos recobrimentos orgânicos está associada à delaminação das camadas entre substrato e recobrimento, aumentando a taxa de corrosão, pela difusão do eletrólito<sup>118</sup>. O valor do pH da solução em que esse recobrimento está em contato contribui diretamente para a sua degradação<sup>49</sup>. Um recobrimento orgânico que aparentemente não apresenta defeitos, quando em contato com a água ou soluções aquosas, pode apresentar a redução da adesão com o substrato. Devido à fraca ligação entre filme orgânico/substrato, à alta umidade e alguns

defeitos no recobrimento, as moléculas de água ocupam os espaços provocados pela sua delaminação, iniciando o processo de corrosão<sup>118</sup>. Devido às reações ocorridas entre eletrólito e substrato, a partir da delaminação<sup>119</sup>, pode ocorrer o surgimento de bolhas ou “empolamento” (do inglês, *blistering*) em outras regiões do recobrimento, provocadas pelos produtos de corrosão ou gases gerados<sup>49,120</sup>.

### 3.3 – ESTADO-DA-ARTE PARA OS RECOBRIMENTOS DE ALUMINA E PTFE

Os recobrimentos de alumina e PTFE apresentam propriedades interessantes, como discutidos anteriormente. A alumina está associada com o fator da proteção à corrosão, enquanto, devido à apolaridade das cadeias poliméricas, o PTFE apresenta suas propriedades voltadas à molhabilidade. Em relação a proteção contra corrosão, Mirhashemihaghighi<sup>121</sup> depositou óxido de alumínio, via deposição por camada atômica (*Atomic Layer Deposition – ALD*, do inglês) sobre substrato de alumínio, obtendo espessura de recobrimento de aproximadamente, 50nm. Foi investigada a proteção contra corrosão desses recobrimentos, utilizando a técnica de Espectroscopia de Impedância Eletroquímica (EIE), em solução aquosa de 0,5M de NaCl. Os valores de resistência de transferência de carga para os recobrimentos atingiram três ordens de grandeza superiores em relação à amostra sem recobrimento. Zavareh<sup>122</sup>, com o mesmo intuito, estudou recobrimentos de alumina com óxido de titânio (TiO<sub>2</sub>) depositados por spray de plasma sobre aço carbono, submetidos a um eletrólito aquoso de 3,5% em massa de NaCl. Nesse trabalho, a espessura de recobrimento foi de aproximadamente 400µm. Os resultados de proteção contra a corrosão foram satisfatórios para esse recobrimento, ocorrendo pouca degradação dos recobrimentos e na variação no valor de resistência de transferência de carga ao longo dos dias. Esses resultados indicam que a alumina proporciona ótimo desempenho na proteção do substrato.

O PTFE também apresenta um papel importante na proteção contra a corrosão. Wan<sup>123</sup> depositou filmes de Níquel-Boro e PTFE sobre aço carbono por bancada úmida, na qual obteve espessura de recobrimento de aproximadamente 30µm. Os resultados de corrosão indicaram um aumento de uma ordem de grandeza na resistência de transferência de carga, em relação à amostra sem recobrimento, provendo uma boa proteção à corrosão. Em relação à molhabilidade, o ângulo de contato saltou de 36°, para a amostra recoberta com boro e níquel, para 129°, para a amostra recoberta com boro, níquel e PTFE, indicando que o PTFE influenciou diretamente na molhabilidade e na proteção à corrosão. Wu<sup>124</sup> realizou a deposição física de

PTFE por *Sputtering* sobre substratos de magnésio, apresentando uma espessura de 120nm, após 30 minutos de deposição. Os ensaios eletroquímicos realizados em solução aquosa de 3,5% em massa de NaCl mostraram que o filme orgânico de PTFE aumentou a resistência de transferência de carga em três ordens de grandeza, em relação ao substrato nu. Mais uma vez, o PTFE contribuiu para a proteção do substrato em função do seu caráter hidrofóbico.

Em contrapartida, esses dois tipos de recobrimentos apresentam entre si uma fraca ligação. De acordo com estudos<sup>125,126</sup>, o PTFE é caracterizado como um polímero que apresenta baixa resistência à abrasão, mesmo quando depositado fisicamente sobre uma superfície. Porém, quando é adicionada determinada quantidade da fase  $\alpha$  da alumina (<5% em volume) sobre o sistema que contém PTFE, que pode estar depositado por camada ou incorporado à sua estrutura, sua resistência à abrasão diminui de três a quatro ordens de grandeza ( $\sim 10^{-8}$  mm<sup>3</sup>/Nm), podendo provocar a delaminação desses recobrimentos e/ou quebras. Nesse contexto, Sidebottom<sup>125</sup> estudou a resistência mecânica do PTFE e do polímero fluorado PFA, que é semelhante ao PTFE, com alumina. Em seus resultados, os testes de adesão do PTFE com a alumina apresentaram baixa resistência à abrasão em comparação ao PTFE, devido às ligações quebradas dos carbonos provocadas pela distribuição da alumina. Além desses resultados, Pitenis<sup>126</sup> também realizou testes de abrasão sobre o recobrimento de alumina (5% em massa) incorporado em matriz de PTFE, depositados em uma chapa de aço carboxílico. Em seus experimentos, ele obteve resultados relativamente baixos de resistência à abrasão, também devido à distribuição da alumina na matriz de PTFE, acarretando na perda de massa a cada ciclo de abrasão. Portanto, a inserção de alumina em PTFE reduziu a resistência à abrasão. Além desse parâmetro, a apolaridade dos dois elementos possibilita a limitada adesão.

Mesmo com a baixa ligação entre os recobrimentos, estudos mostram que a alumina e o PTFE protegem o substrato metálico contra a corrosão. Oladoye<sup>127</sup> depositou alumina e PTFE, com espessura aproximada de 10 $\mu$ m, pelo método de jateamento (do inglês, *COBlast*) sobre substrato de alumínio e estudou a proteção contra corrosão desses recobrimentos, em solução aquosa de 3,5% em massa de NaCl. Foram obtidos valores de resistência de transferência de carga, para as amostras recobertas, três vezes maiores em comparação ao alumínio sem recobrimento.

Embora Oladoye tenha obtido resultados de proteção do substrato de alumínio, são poucos os trabalhos na literatura sobre as propriedades anticorrosivas desses dois recobrimentos usados simultaneamente. Portanto, o presente trabalho contribui para o estudo da verificação da

eficácia desses recobrimentos híbridos, com baixa molhabilidade, na proteção contra a corrosão.

## CAPÍTULO 4 – ESPECTROSCOPIA DE IMPEDÂNCIA ELETROQUÍMICA (EIE)

A técnica EIE se tornou um importante método de caracterização de filmes inorgânicos e orgânicos. Essa técnica utiliza pequenos sinais periódicos para perturbar a superfície de um eletrodo e, assim, medir uma resposta eletroquímica para adquirir informações sobre o mecanismo e os parâmetros cinéticos associados à corrosão. A técnica consiste em aplicar um potencial alternado de baixa amplitude, em torno de 10 a 50mV, em uma ampla faixa de frequência através da interface metal/filme/solução. Então, é medido o sinal da corrente resultante, também alternada. Na obtenção dos sinais, pode ocorrer a defasagem entre o potencial aplicado e a corrente resposta. Caso isso ocorra, uma resposta capacitiva ou indutiva será identificada. Isso caracteriza a impedância de um sistema submetido a um processo de EIE. A impedância da interface é definida como<sup>128,129</sup>:

$$Z(\omega) = \frac{V(\omega)}{I(\omega)} \quad (\text{XXI})$$

O termo  $Z(\omega)$  é conhecido como a impedância na forma complexa e relaciona a amplitude do potencial e da corrente, bem como a diferença de fase entre eles. Como o potencial aplicado e a corrente resposta sobre o sistema são alternados e representados na forma complexa, podem ser escritos como:

$$V(\omega) = V_0 e^{j\omega t} \quad (\text{XXII})$$

$$I(\omega) = I_0 e^{j(\omega t + \varphi)} \quad (\text{XXIII})$$

Em que  $\omega = 2\pi f$  e  $j = \sqrt{-1}$ . A equação da impedância, dada pela equação XXI, pode ser reescrita para a seguinte forma:

$$Z(\omega) = \frac{V_0 e^{j\omega t}}{I_0 e^{j(\omega t + \varphi)}} = Z_0 e^{-j\varphi} \quad (\text{XXIV})$$

De acordo com a relação de Euler:

$$Z(\omega) = Z_0 e^{-j\varphi} = Z_0 (\cos\varphi - j\text{sen}\varphi) \quad (\text{XXV})$$

Quando a defasagem entre corrente e potencial for igual a zero, o comportamento do sistema será resistivo. Quando houver defasagem, o sistema apresentará parâmetros capacitivos ou indutivos<sup>113,130,131</sup>.

Nos estudos da corrosão, os dados de EIE são graficamente representados em um sistema cartesiano complexo, conhecido como gráfico de Nyquist, ou através do diagrama de Bode, que consiste na representação do módulo da impedância e ângulo de fase em função da frequência. Exemplos dessas representações são ilustrados na Figura 15.

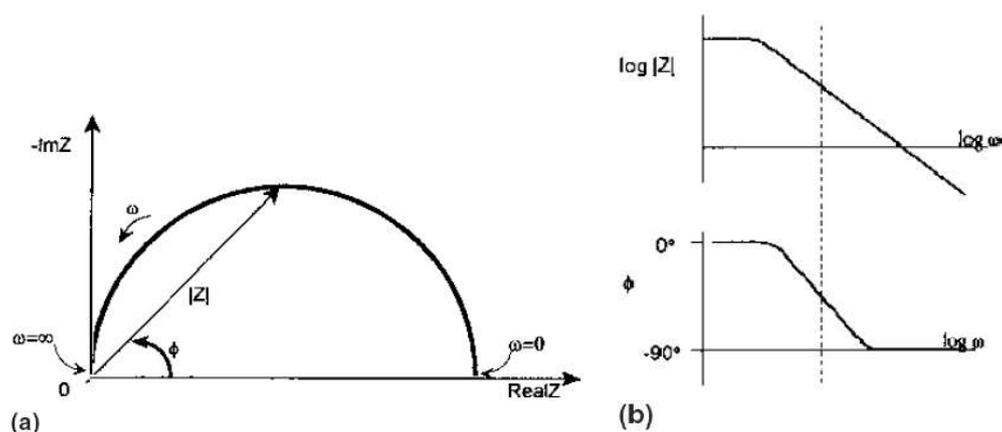


Figura 15 - Plotagens dos diagramas (a) no plano complexo e (b) de Bode. Em (b), o gráfico na parte superior simboliza a magnitude da impedância de Bode e o inferior simboliza o ângulo de fase de Bode<sup>128</sup>.

#### 4.1 - ANÁLISE DO CIRCUITO ELÉTRICO EQUIVALENTE

Os processos interfaciais onde ocorrem reações de natureza eletroquímica podem ser analisados de forma eficiente através da técnica EIE, podendo ser identificados parâmetros eletroquímicos como resistência à transferência de carga, capacitância de dupla camada elétrica, coeficientes de difusão das espécies em solução, resistência de filme sobre a superfície de um metal, bem como sua capacitância. A resposta de impedância de uma interface eletroquímica constituída por metal/filme/solução pode ser analisada, com auxílio de um programa computacional adequado, por simulação a um circuito elétrico equivalente. Desta forma, o circuito elétrico representa os fenômenos que ocorrem através dessa interface, mas, de forma diferente aos circuitos elétricos passivos, a interface eletroquímica é ativa, ou seja, os elementos de circuito variam de valor de impedância com o tempo.

Os elementos de um circuito elétrico equivalente podem ser descritos em função dos parâmetros associados a eles, tais como a frequência e acúmulo de carga. A Tabela 1 descreve os elementos de circuito mais rotineiramente utilizados no estudo da corrosão.

De acordo com os elementos dados pela Tabela 1, o modelo de circuito equivalente aceito para as respostas referentes aos sinais aplicados de EIE para uma amostra que apresenta um recobrimento heterogêneo é dado pela Figura 16a<sup>128</sup>. Para amostras sem recobrimento e sujeitas à exposição a um eletrólito, o circuito equivalente que melhor se ajusta a essas condições é o dado na Figura 16b<sup>128</sup>.

Tabela 1 - Elementos de um circuito elétrico equivalente<sup>113</sup>.

Elementos de Circuito	Admitância	Impedância
Resistência	$1/R$	$R$
Capacitância	$j\omega C$	$1/j\omega C$
Indutância	$1/j\omega L$	$j\omega L$
Warburg	$Y_0\sqrt{j\omega}$	$1/Y_0\sqrt{j\omega}$
Elemento de fase constante	$Y_0(j\omega)^n$	$1/Y_0(j\omega)^n$

Em um modelo generalizado,  $R_{tc}$  é a resistência à transferência de carga na interface metal/solução, relacionada com a oxidação do metal e sua passagem para a solução.  $C_{dc}$  é a capacitância da dupla camada elétrica, formada na interface metal/solução, devido à diferença de potencial eletroquímico entre essas duas fases.  $R_r$  e  $C_r$  são referentes à resistência e capacitância dos recobrimentos. A impedância de Warburg (Figura 16c)<sup>113</sup> está relacionada com processos difusionais como aqueles presentes em camadas degradadas ou camadas que são naturalmente porosas<sup>113,128</sup>. A resistência à polarização,  $R_p$ , é a soma das contribuições das resistências à transferência de carga e de recobrimento. Essa resistência é a parte real da impedância na qual o semicírculo está projetado, no diagrama de Nyquist. A resistência da solução eletrolítica,  $R_s$ , também é levada em consideração, pois de acordo com a concentração de soluto e solvente, proporcionará resistências diferentes para o potencial aplicado.

Outro parâmetro importante na resposta do sistema é o elemento de fase constante (CPE, do inglês).

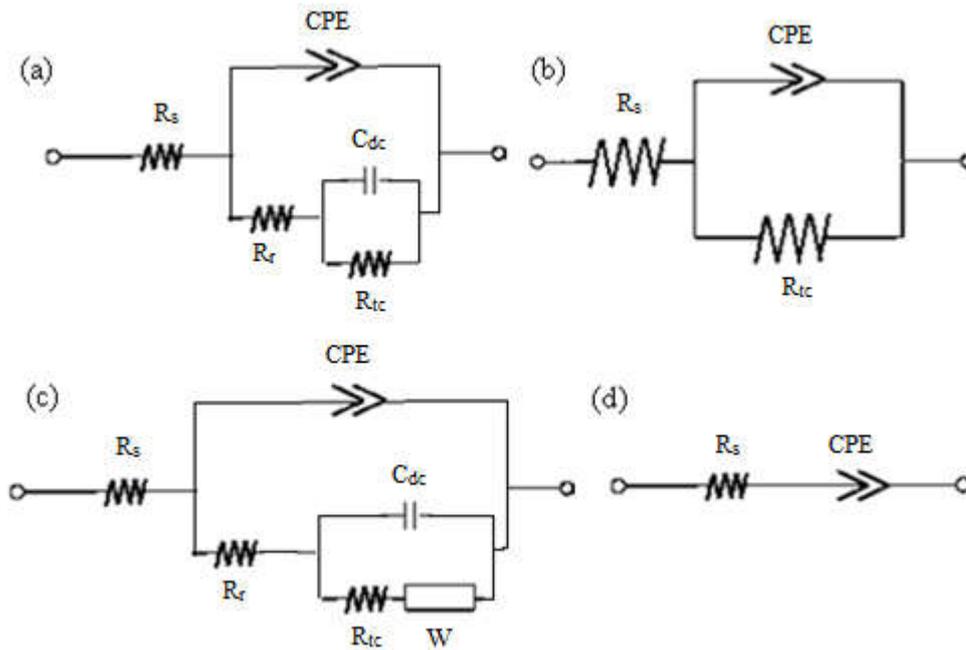


Figura 16 - Circuitos equivalentes para algumas situações. (a) Para recobrimentos. (b) Para amostras sem recobrimento. (c) Modelo para recobrimentos que apresentam difusão. (d) Modelo para amostra sem recobrimento e sem pites<sup>113,128</sup>.

O CPE, do inglês *Constant Phase Element*, é um elemento não-físico de um circuito, cujas características originam uma mudança de constante de fase ao longo de uma larga faixa de frequências. A impedância desse elemento é dada por, de acordo com a Tabela 1<sup>132</sup>:

$$Z_{CPE}(\omega) = \frac{1}{Y_0(j\omega)^n} \quad (XXVI)$$

No diagrama de Nyquist, um CPE é caracterizado por uma linha reta, cujo ângulo é  $(\pi/2) \cdot n$  ( $0 < n < 1$ ) em relação ao eixo real. O índice  $n$  para o CPE está compreendido entre zero e um. Em zero, o elemento CPE se comporta como um elemento puramente resistivo e em um, ele apresenta comportamento puramente capacitivo, para um circuito ideal<sup>132</sup>. Esse valor, quando próximo de 0,5, indica um processo de difusão ao longo do recobrimento, representado pela impedância de Warburg<sup>130,133</sup>. Normalmente, o CPE é representado em unidades de admitância, definida como o inverso da impedância associada a um elemento de circuito. Quando  $n \approx 1$ , a admitância  $Y_0$  associada ao CPE pode ser convertida para capacitância  $C$ . Para realizar essa conversão, o fator  $n$  e a resistência de transferência de carga (para amostra

sem recobrimento) ou a resistência do recobrimento são necessários, de acordo com a equação abaixo, descrito por Hsu<sup>134</sup>:

$$C = Y_0^n \cdot R^{\frac{1-n}{n}} \quad (\text{XXVII})$$

onde  $Y_0$  é a admitância,  $n$  é o fator exponencial do elemento de fase constante e  $R$  é resistência do recobrimento ( $R_r$ ) ou resistência de transferência de carga ( $R_{tc}$ ), para uma amostra sem recobrimento<sup>132,134</sup>. A utilização da expressão anterior é válida quando o produto entre  $R$  e  $Y_0$  seja próximo da unidade<sup>113,133</sup>.

Com o aumento da exposição a um ambiente agressivo, inicia o processo de quebra das chamadas camadas de conversão. A impedância da camada de conversão é representada por pites, que possuem baixas resistividades e altas capacitâncias específicas em comparação a uma superfície intacta. Em estágios iniciais da quebra da camada, a difusão pelos pites não é significativa<sup>128</sup>. Esse tipo de situação pode ser representado também pelo circuito equivalente referente à Figura 16b.

#### 4.2 – RESISTÊNCIA RELATIVA À ESPESSURA

Uma maneira de obtenção da eficiência de um recobrimento é a chamada resistência relativa à espessura. A resistência relativa permite obter qual o valor da resistência do recobrimento normalizada pela espessura de filme do recobrimento. Considerando, por exemplo, uma resistência de recobrimento elevada para um filme fino, então esse recobrimento apresenta uma alta resistência relativa. Uma relação básica para a obtenção desse parâmetro pode ser dada pela seguinte relação simples:

$$R_{rR} = \frac{R_r}{d} \quad (\text{XXVIII})$$

Em que  $R_{rR}$  é a resistência relativa do recobrimento,  $R_r$  é a resistência do recobrimento obtida pela técnica de circuitos elétricos equivalentes e  $d$  é a espessura do recobrimento. A unidade de medida para a resistência relativa é dada por  $\Omega\text{cm}^2\text{nm}^{-1}$ . Considerando os fatores físicos envolvidos, essa grandeza pode representar não apenas o comportamento intrínseco do material, mas efetivamente o recobrimento, incluindo sua porosidade, inomogeneidade, não uniformidade, impurezas e imperfeições que a diminuem.

Os valores das resistências equivalentes podem ser utilizados para comparação entre dois tipos de recobrimento. Por exemplo, se um recobrimento de 500nm apresentar uma resistência de recobrimento de  $2000\Omega\text{cm}^2$  e um outro recobrimento de  $4\mu\text{m}$  apresentar uma  $R_f$  de  $12000\Omega\text{cm}^2$ , o que terá melhor eficiência, ou seja, melhor resistência relativa, será o recobrimento primeiramente citado. No primeiro caso, utilizando a equação (XXVIII), obtém-se uma resistência de recobrimento relativa de  $4\Omega\text{cm}^2\text{nm}^{-1}$ , enquanto no segundo caso, a resistência relativa é  $3\Omega\text{cm}^2\text{nm}^{-1}$ . Por esses aspectos, é interessante o estudo dos recobrimentos pelo critério de resistência relativa.

#### 4.3 – INTERPRETAÇÃO DA IMPEDÂNCIA ASSOCIADA À RECOBRIMENTOS

A técnica de Espectroscopia de Impedância Eletroquímica é vantajosa para pesquisar a proteção contra a corrosão de recobrimentos orgânicos, inorgânicos ou híbridos porque permite uma visão mais completa dos fenômenos físico-químicos que ocorrem através das interfaces metal/filme/solução, incluindo os processos de deterioração dos recobrimentos. Os dados quantitativos obtidos são precisos e é um método que permite a obtenção de parâmetros de comparação entre os diversos tipos de recobrimentos.

Normalmente, o espectro de impedância de um sistema metal/filme/solução pode ser simulado pelo circuito elétrico equivalente mostrado na Figura 16a que, ao longo do tempo de imersão pode mudar para o circuito representado na Figura 16c. A interpretação de cada elemento de circuito é agora discutida:

- **Resistência  $R_s$ :** é a resistência não compensada entre o eletrodo de referência e o eletrodo de trabalho, constituído pela amostra do metal recoberto, e é obtida na alta frequência. Ela é referida como a resistência da solução eletrolítica. Como a resistência da solução de NaCl é desprezível e seu valor é alto para metais com recobrimento, também pode ser considerada a resistência iônica do filme;
- **Capacitância  $C_f$ :** é a capacitância do filme de recobrimento. O sistema pode ser interpretado como as placas paralelas de um dielétrico, onde uma placa é o metal, a outra é a solução e o filme de recobrimento é o dielétrico que as separa. Seu valor é dado por:

$$C_c = \frac{\kappa\epsilon_0 A}{d} \text{ (XXIX)}$$

em que  $\kappa$  é a constante dielétrica do revestimento,  $\epsilon_0$  é a permissividade elétrica no vácuo,  $A$  é a área e  $d$  é a espessura do revestimento. Considerando que a água ocupe os poros do revestimento, cuja constante dielétrica da água vale  $\kappa = 80$ , é esperado que o valor da capacitância do revestimento aumente. A relação que descreve a permeação da água pelo revestimento é dada pela equação de Brasher e Kingsbury<sup>135</sup>:

$$X_v = \frac{\log(C_c/C_0)}{\log(80)} \quad (\text{XXX})$$

Em que  $X_v$  é a fração volumétrica de água absorvida pelo revestimento,  $C_0$  é a capacitância do revestimento no início da exposição ao eletrólito e 80 é a constante dielétrica da água. Pela fração volumétrica de água, é possível verificar o coeficiente de difusão da água. Esse coeficiente pode ser determinado por programas de computador no momento da medição<sup>113</sup>. A capacitância de revestimento pode ser considerada um parâmetro de deterioração quando considera o tempo total de imersão, provocando inúmeros pontos de corrosão<sup>113</sup>. Esse parâmetro faz aumentar o valor da capacitância. Porém, há estudos<sup>136,137</sup> em que a capacitância do revestimento não pode ser considerada como parâmetro de deterioração do revestimento, pois ela não mostra a taxa de corrosão e, conseqüentemente, a degradação, e também pelo fato de a capacitância alcançar um valor constante, sendo que o revestimento continua degradando.

Para os casos em que o revestimento não seja um dielétrico ideal, é inserido um componente chamado de elemento de fase constante. Esse elemento indica que a admitância  $Y_0$  aumenta de acordo com o tempo de exposição<sup>138</sup>. O parâmetro  $n$ , que acompanha o elemento de fase constante, pode ser considerado um elemento para acompanhar a degradação do revestimento<sup>139</sup>. Por isso, na Figura 16 (a e c), a  $C_r$  é representada por CPE, mas seu valor pode ser calculado através da Equação (XXVII).

- **Resistência  $R_r$ :** é a resistência do filme de revestimento. Esse parâmetro tem sido interpretado como a resistência dos poros do filme à penetração de eletrólito. A entrada de eletrólito através da camada de revestimento ocorre através dos poros reais, em escala microscópica, ou virtuais, definidos pelas regiões onde o filme de revestimento tem baixa densidade de reticulação e, portanto, alta taxa de transporte de massa.  $R_r$  então pode estar relacionado com o número de poros ou canais de capilaridade perpendiculares à superfície do substrato metálico, através dos quais o eletrólito alcança a interface, provocando delaminação por espalhamento da solução ou devido à corrosão e formação de produtos de corrosão, como

óxidos, hidróxidos e gases. Portanto, a magnitude de  $R_r$  pode ser um indicativo do grau de degradação do revestimento. O valor de  $10^6 \Omega\text{cm}^2$  para  $R_r$  é um indicativo de um bom filme de revestimento.

- **Capacitância  $C_{dc}$ :** é a capacitância da dupla camada elétrica. A capacitância de dupla camada para revestimentos orgânicos é geralmente dada por uma ordem de grandeza maior que em comparação à capacitância do revestimento<sup>137</sup> e representa a capacitância entre eletrólito e substrato quando o revestimento sofre a delaminação<sup>140,141</sup>. Essa capacitância indica a deterioração do revestimento, em estágios avançados de corrosão.

- **Resistência  $R_{tc}$ :** é a resistência à transferência de carga. Quando o eletrólito atinge o substrato metálico, no fundo de um poro ou em uma área delaminada, ocorre a reação de oxidação do metal e a reação de redução do solvente, havendo transferência de elétrons através da interface metal/solução<sup>113,142,143</sup>.

- **Parâmetro  $W$ :** é a impedância de Warburg. Este parâmetro está relacionado à difusão do eletrólito ao longo do revestimento e é definido por<sup>144</sup>:

$$Z_w = \sigma \omega^{-\frac{1}{2}}(1 - j) \quad (\text{XXXI})$$

em que o coeficiente de Warburg é definido por  $\sigma$ ,  $\omega$  é a frequência e  $j = \sqrt{-1}$ . O coeficiente de Warburg está relacionado com a admitância,  $Y_0$ , pela seguinte equação:

$$\sigma = \frac{1}{Y_0 \sqrt{2}} \quad (\text{XXXII})$$

O coeficiente de Warburg depende intrinsecamente do coeficiente de espécies de difusão,  $D$ , de acordo com a relação abaixo<sup>145</sup>:

$$\sigma = \frac{RT}{\sqrt{2} D n^2 F^2 c} \quad (\text{XXXIII})$$

em que  $R$  é a constante dos gases,  $T$  é a temperatura,  $n$  é o parâmetro do elemento de fase constante,  $F$  é a constante de Faraday e  $c$  é o número de mol por metro cúbico.

O parâmetro de Warburg é usualmente caracterizado no diagrama de Nyquist como uma reta com inclinação de  $45^\circ$ , em relação ao eixo da impedância real. O circuito equivalente para um revestimento orgânico é mostrado na Figura 16c.

## CAPÍTULO 5 – PARTE EXPERIMENTAL

### 5.1 – PREPARAÇÃO DAS AMOSTRAS

#### 5.1.1 – Preparação das superfícies de aço carbono

As amostras de aço carbono comercial 1020, com tamanhos diferenciados para cada obtenção de resultados, foram desbastadas com lixas, sob água corrente, de tamanho de grãos de 300, 600, 1200 e 2000 grãos/cm<sup>2</sup>, sucessivamente. Após o processo de desbaste e polimento, foram limpas em ultrassom durante 10 minutos em álcool etílico absoluto P.A. 99,5% (adquirido de Nuclear) e acetona P.A. ACS (adquirido de Nuclear), sucessivamente, e secas em jato de nitrogênio. Todo esse procedimento foi realizado em sala climatizada de 25°C e 1 atm de pressão. Para ocasionar a ativação da superfície para a aplicação da alumina, os substratos foram submetidos a um *plasma etching*, realizado em um *RF-Sputtering*. O *RF-Sputtering* é uma técnica de deposição física via plasma, na qual um gás ionizado, geralmente o argônio, é acelerado contra um alvo, a partir de uma elevada diferença de potencial (bias) alternada (gerada por uma fonte e modulada por impedância) contra um alvo. Nessas colisões, são liberadas partículas do alvo, e essas são ejetadas, atingindo o substrato situado a alguns centímetros de altura em relação ao alvo. O *RF-Sputtering* utilizado para o *plasma etching* e para as conseguintes deposições dos recobrimentos está localizado no Laboratório de Laser e Óptica, do IF-UFRGS. O *etching* foi realizado em todos os substratos que receberam o recobrimento de alumina, sob potência de 200W e com Bias de 983V, na qual a pressão na câmara foi de  $9,9 \cdot 10^{-2}$  mbar. Essas condições foram aplicadas durante quinze minutos.

#### 5.1.2 – Preparação das superfícies de silício para realização de medidas de Microscopia de Força Atômica (MFA) e Elipsometria

Os recobrimentos de alumina e PTFE-like também foram depositados sobre substratos de silício, de dimensões 10x10mm, a fim de realizar medidas de topologia de superfície, em caráter nanométrico, no Microscópio de Força Atômica e no Elipsômetro. Os substratos de silício foram mergulhados em solução de 0,1M de HCl durante 10 minutos para remoção de possíveis partículas sobre a superfície. Após o mergulho, as amostras foram lavadas em água deionizada e secas em jato de nitrogênio. Uma lavagem em álcool isopropílico PA foi

realizada em agitação ultrassônica durante 15 minutos e, após, foram secas em jato de nitrogênio. Esse procedimento foi realizado imediatamente antes das amostras serem colocadas no *RF-Sputtering*.

### 5.1.3 – Deposição da Alumina ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ )

A alumina, óxido de alumínio III ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ), é um óxido de aparência branca, que pode se encontrar na forma de pó ou cerâmica. Esse material apresenta propriedades interessantes no ponto de vista prático aplicado aos metais. Por ser uma cerâmica com baixa densidade, alta resistência mecânica e uma excelente estabilidade química, se torna um ótimo recobrimento inorgânico para aplicações destinadas à proteção à corrosão e anti-fricção<sup>146</sup>. Quando o óxido é retirado da superfície do alumínio, uma nova camada de óxido é gerada, através da reação com o oxigênio e umidade da atmosfera. Essa camada passivante atua como barreira protetora contra corrosões mais profundas<sup>129</sup>. A metodologia de deposição da alumina sobre os substratos de aço carbono será discutida a seguir.

Após a ativação da superfície via *plasma etching*, foi depositada uma fina camada de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  sobre a superfície, a partir da colisão do plasma contra um alvo de alumina cerâmica. Para a deposição de alumina via *RF-Sputtering*, a fonte foi ajustada em 200W, obtendo um Bias de 341V, sob uma pressão de câmara de  $9,6 \cdot 10^{-2}$  mbar. A deposição foi realizada durante 60 minutos. A espessura dessa camada foi obtida por Elipsometria.

### 5.1.4 – Deposição do Politetrafluoroetileno (PTFE)

O PTFE é um polímero altamente estável e que apresenta propriedades interessantes no ponto de vista prático. Apresentando energia livre de superfície relativamente baixa, devido ao flúor constituinte na cadeia, o PTFE pode ser empregado em estudos de recobrimentos que apresentam baixa molhabilidade<sup>15,23</sup>. A deposição desse polímero pode ser realizada de maneiras distintas, desde aplicação química, por bancada úmida a partir de resinas, até deposição física, a partir de PVD<sup>2</sup> (*Physical Vapour Deposition*), incluindo deposição térmica resistiva, *RF-Sputtering*<sup>147</sup> e *e-beam*<sup>147</sup>. A fórmula estrutural e a estrutura polimérica do PTFE são ilustradas na Figura 17.

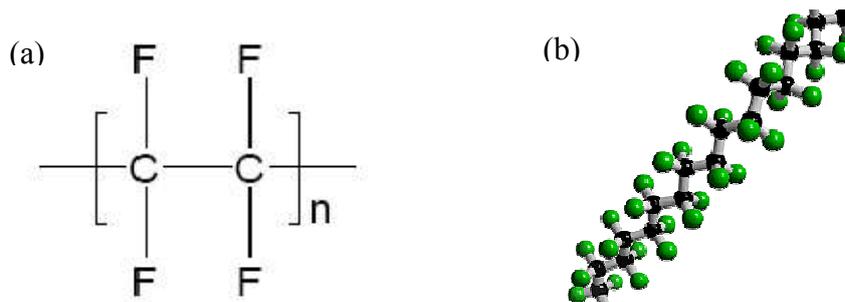


Figura 17 - (a) Fórmula estrutural e (b) estrutura polimérica do PTFE.

Após a deposição da alumina sobre os substratos, o alvo de PTFE foi submetido a colisões do plasma sobre sua superfície, na qual foram ejetadas diferentes partículas orgânicas fluoradas. Nesse contexto, o PTFE, ao longo do trabalho, será denominado por *PTFE-like*. O *PTFE-like* foi depositado via *RF-Sputtering*, na qual a fonte foi ajustada em 150W, com Bias de 296V e com uma pressão de câmara de  $1,1 \cdot 10^{-1}$  mbar. As deposições foram realizadas em diferentes tempos de deposição: 15, 30 e 45 minutos. Foram escolhidos esses tempos de deposição, pois os mesmos propiciam camadas relativamente finas e bem definidas. Esse modo de deposição do PTFE foi adotado para a obtenção de estruturas compactas, devido à incidência das estruturas ejetadas em múltiplos ângulos sobre o substrato.

As estruturas ejetadas do alvo e depositadas sobre a superfície das amostras são diversas, considerando esse método de deposição. A partir de técnicas XPS, as estruturas do *PTFE-like* presentes nesse tipo de deposição são o  $--CF_2$ ,  $--CF_3$ ,  $--CF_2--CF_3$  e, em alguns casos,  $-CF_n$ <sup>76,147</sup>. Esses tipos de estruturas podem diferenciar no caráter molhabilidade e no fator corrosão.

Para comparação, o PTFE também foi depositado por evaporação térmica resistiva. Esse método de evaporação propiciou a obtenção de estruturas espaçadas, quando comparadas à técnica de *RF-Sputtering*. Por apresentarem estruturas espaçadas e irregulares, os filmes depositados tiveram um comportamento diverso, como será discutido adiante.

## 5.2 – MÉTODOS DE CARACTERIZAÇÃO

### 5.2.1 – Medidas de ângulo de contato

As medidas de ângulo de contato e histerese foram realizadas a partir do método da gota sésil<sup>148</sup>, cujo esquema é ilustrado na Figura 18, no arranjo do Laboratório de Laser e Óptica.

Esse método consiste em depositar uma gota de água sobre a superfície da amostra a ser medida e, a partir de uma fonte de luz e uma câmera de 1,4 mega pixel acoplada a uma lente objetiva de microscópio Olympus BX-41, pode-se obter imagens digitais dos perfis das gotas, pelo programa *Philips VLounge*. Para a medida da histerese angular, foi instalado um goniômetro para inclinar as amostras e avaliar, a partir de um vídeo gravado do rolamento da gota, os ângulos de avanço e recesso da gota, na iminência do movimento.

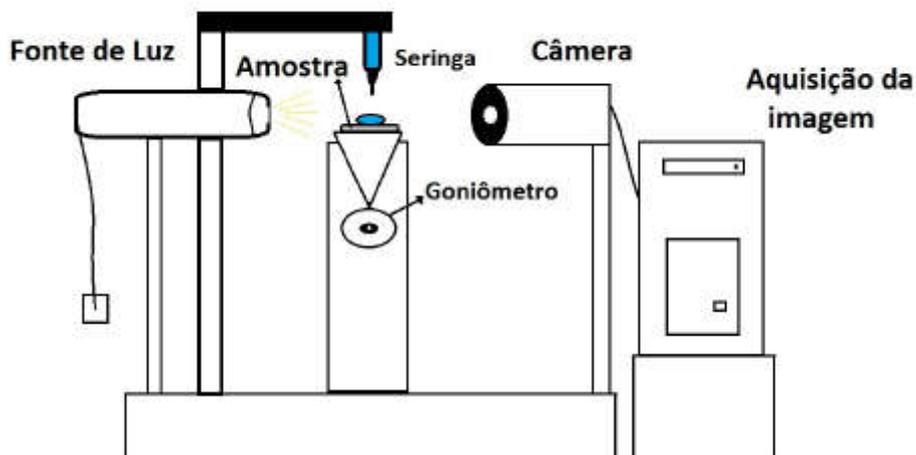


Figura 18 - Diagrama esquemático para a obtenção dos dados de ângulo de contato<sup>149</sup>.

As imagens obtidas de ângulo de contato estático e de histerese pelo programa de computador são analisadas pelo software *Surftens v.4.7*, em que, a partir do posicionamento de cinco pontos ao redor da gota, a extrapolação do ângulo de contato foi dada. A Figura 19 ilustra as medidas de ângulo de contato estático para uma amostra metálica recoberta.

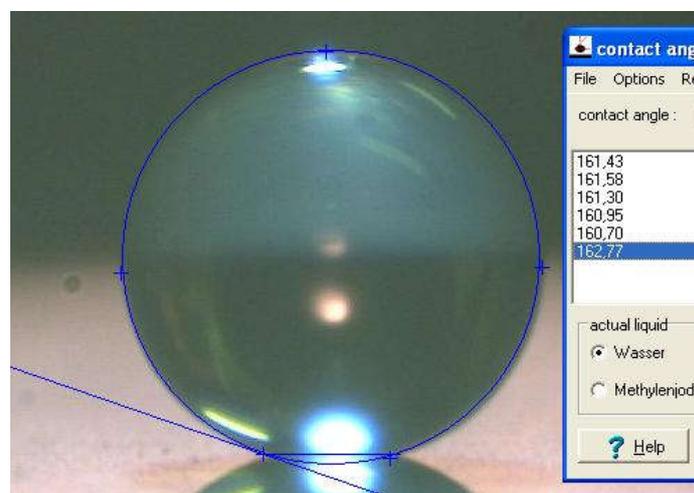


Figura 19 - Medição do ângulo de contato de uma gota de água sobre uma superfície.

Foram depositadas gotas em cinco posições distintas da superfície de cada amostra, sendo que, para cada perfil de gota, foram realizadas seis medições, totalizando trinta medidas de ângulo de contato para cada amostra. As gotas depositadas possuíram um volume aproximado de 4 $\mu$ L, sendo realizadas medidas de histerese angular juntamente com a obtenção das imagens dos ângulos de contato das gotas.

### **5.2.2 – Medidas de espessura dos recobrimentos**

A fim de obter as espessuras dos recobrimentos para a avaliação das resistências de recobrimento relativas, foram realizadas medidas com o Elipsômetro Espectral Sopra GES-5E (com alcance espectral de 200nm a 2 $\mu$ m), localizado no Laboratório de Laser e Óptica. A faixa espectral utilizada para realizar as medidas de espessura foi de 350-750nm. A partir dos índices de refração dos filmes e conseqüente reflexão no substrato, o equipamento permite obter a espessura de um recobrimento, além de outras propriedades ópticas para um determinado filme. Esse equipamento conta com um goniômetro automático, operado na faixa de 10° a 90°, e que direciona o feixe de laser sobre as amostras. Todos esses procedimentos são controlados por um software, ligado a um microcomputador. Foram realizadas seis medidas em regiões distintas de cada amostra recoberta.

### **5.2.3 – Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)**

Através do MEV é possível a aquisição de imagens com grande ampliação de pequenas superfícies, permitindo analisar tipos de estruturas de escalas microscópicas até nanoscópicas, com uma ampliação que pode chegar a 300.000x, obtendo imagens detalhadas da superfície. Esses microscópios geram imagens por sinais a partir de espalhamento de elétrons, em que elétrons primários varrem a superfície, ocorrendo espalhamento desses elétrons (elétrons secundários) tendo os sinais alterados de acordo com a varredura da superfície. Os elétrons secundários nos fornecem os dados da topografia, gerando imagens detalhadas. Já os elétrons retro-espalhados geram imagens características de composição, como o caso do modo EDS. O funcionamento do MEV consiste na emissão de elétrons pelo aquecimento de um filamento de tungstênio. A partir de 2700K, a corrente fica saturada e o filamento começa a emitir

elétrons, ultrapassando a energia mínima para arrancá-los. Nesse caso, os feixes emitidos são corrigidos por conjuntos de lentes condensadoras, que alinham os feixes destinados à objetiva. Chegando na objetiva, os feixes são focalizados por um conjunto de bobinas antes de chegar na superfície da amostra, em que esse conjunto faz diminuir a distância focal com o aumento da corrente que passa pelas bobinas. A distância focal também depende da aceleração do feixe eletrônico, pois a velocidade dos elétrons depende da tensão aplicada<sup>150</sup>.

Para a visualização da superfície, amostras de dimensões 10x10x1mm foram submetidas à metalização prévia com ouro (Au). Após esse procedimento, as medidas foram realizadas no Microscópio Eletrônico de Varredura JEOL JIB4500, do Laboratório de Conformação Nanométrica da UFRGS, com uma tensão aplicada de 15 kV, em oito magnitudes diferentes de ampliação: x50, x100, x500, x1000, x2000, x3000, x4000 e x5000. Foram realizadas medidas em quatro pontos distintos ao longo da superfície de cada amostra. Porém, a partir da magnitude de x5000, as imagens tornaram desfocadas e foram descartadas. A explicação será dada mais adiante.

#### **5.2.4 – Microscopia de Força Atômica (MFA)**

Para analisar as nanoestruturas disponibilizadas sobre a superfície dos recobrimentos, medidas de topologia por MFA foram realizadas, utilizando o equipamento Agilent Technologies 5500, do Instituto de Química, da UFRGS. Esse equipamento consiste em uma agulha fina que percorre a superfície, obtendo uma imagem de sua topologia, a partir de um laser e um fotodetector. Existem três métodos de varredura: a de contato, na qual a agulha varre a superfície com contato, contato intermitente, para superfícies sensíveis, e o método não-contato, que consiste no afastamento ou aproximação da agulha pela simples força de interação entre os átomos da agulha e os átomos dos recobrimentos, sem contato entre eles e o método intermitente. A Figura 20, obtida do manual do equipamento, ilustra o esquema de obtenção de dados a partir de uma técnica *tapping mode* de não-contato<sup>151</sup>.

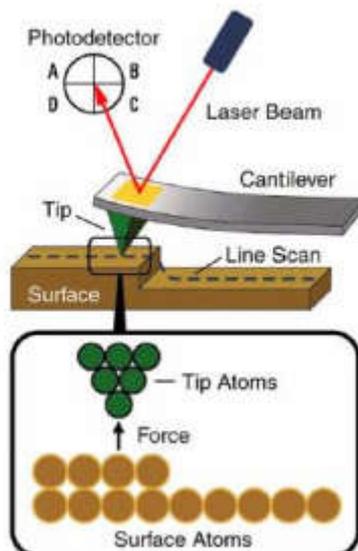


Figura 20 - Esquema de obtenção de dados a partir da técnica MFA, com o método *tapping mode*<sup>151</sup>.

Para a realização das medidas pela técnica de MFA, cada recobrimento foi depositado sobre substratos de silício, de dimensões 10x10mm, pois esses substratos possibilitam resoluções melhores e com menor desgaste da ponteira (*tip*, do inglês). O modo de obtenção das imagens utilizado foi o não-contato e a área de varredura foi de 9 $\mu\text{m}^2$ , medidas em três regiões diferentes de cada amostra recoberta. Além da topologia da superfície, foram obtidos parâmetros de rugosidade média quadrática.

### 5.2.5 – Medidas de Espectroscopia de Fotoelétron de Raios-X (XPS)

As medidas de XPS (sigla do inglês, *X-ray Photoelectron Spectroscopy*) são realizadas pela inserção de raios-X sobre a superfície do material a ser estudado, na qual a interação entre fóton incidente e elétrons da superfície provoca a ejeção desses elétrons característicos, de acordo com a função trabalho, de determinadas ligações químicas. Esses elétrons, com uma dada energia cinética são coletados, formando um espectro de energia de ligação em função da contagem desses elétrons, por segundo. As medidas de XPS foram realizadas em um equipamento OMICRON (CHA - Concentric Hemispherical Analyser) modelo EA 125, localizado no Instituto de Química da UFRGS, utilizando radiação Al/K $\alpha$  (1486,6 eV) e ânodo operado a 15 kV, 15mA e 225W. As amostras foram depositadas sobre fita de cobre em porta amostras de molibdênio e transferidas sob atmosfera para a pré-câmara. Para a

realização das medidas, a pressão na câmara de análise foi de  $1,0 \cdot 10^{-9}$  mbar. O espectro de varredura (*Survey*) foi obtido com uma energia de passagem de 50 eV e passo de 1 eV e as regiões específicas de interesse foram obtidas em uma resolução maior, cuja energia de passagem foi de 10 eV e passo de 0,1 eV.

### 5.2.6 – Medidas Eletroquímicas

As medidas eletroquímicas permitiram obter dados referentes à cinética de corrosão, além de outros parâmetros, como as resistências do eletrólito e dos recobrimentos, parâmetros associados à difusão de eletrólito, assim como a acumulação de cargas na interface solido/eletrólito e substrato/recobrimento. Para obtenção desses parâmetros, é utilizada a técnica de Espectroscopia de Impedância Eletroquímica (EIE). O aparato experimental para realizar as medidas de EIE e polarização foi o potenciostato de três eletrodos *PGSTAT302*, da Autolab, situado no Laboratório de Corrosão (LACOR) e pertencente ao Departamento de Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais da UFRGS. Três amostras de cada, de dimensões 30x20x1mm, foram utilizadas para as medidas eletroquímicas. O eletrólito utilizado para criar um ambiente corrosivo foi constituído de uma solução de 3,5% em massa de NaCl, simulando a água do mar. Foi utilizado um contra-eletródo de Platina (99,7%) e um eletródo de referência de Ag/AgCl, que apresenta um potencial de referência de  $+0,197\text{V}^{128,131}$ , em relação ao eletródo padrão de hidrogênio. O esquema experimental utilizado para as medidas de impedância está ilustrado na Figura 21.

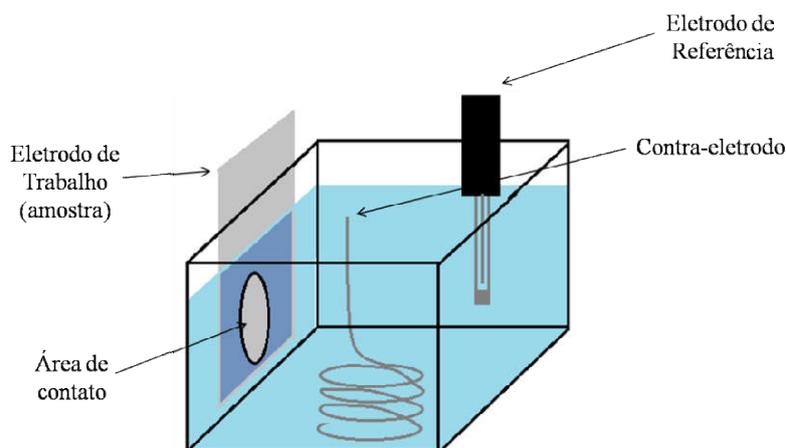


Figura 21 - Esquema ilustrativo da célula eletroquímica utilizada.

Os parâmetros experimentais usados para realizar as medidas de EIE foram: potencial de circuito aberto referente a cada amostra, com amplitude de 10mV, na faixa de frequência de 100KHz a 100mHz. A área de contato entre o eletrólito e a superfície da amostra foi de, aproximadamente, 1cm<sup>2</sup>. Os dados de impedância, bem como análise dos circuitos equivalentes foram obtidos através do software *Nova v1.11.2*, da companhia *Metrohm Autolab B.V.*. As amostras foram submetidas a quatro tempos de exposição ao eletrólito: 0,25h, 1h, 24h e 168h. O comportamento do recobrimento em relação ao tempo de exposição foi estudado. O potencial de circuito aberto foi obtido imediatamente antes da realização das medidas de impedância, para cada tempo de exposição. O valor do pH da solução foi obtido para cada tempo de exposição, e variou de 8,3, em 0,25h de imersão, para 6,3, em média, após 168h de exposição.

## CAPÍTULO 6 - RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 6.1 – RESULTADOS DE ELIPSOMETRIA EM RELAÇÃO À ESPESSURA

As espessuras típicas dos recobrimentos, obtidas pela elipsometria, estão apresentadas na Tabela 2, para as amostras com depósito de um dos dois recobrimentos (alumina ou PTFE-*like*) e para as amostras com os dois recobrimentos (alumina e PTFE-*like*). Essas medidas foram obtidas para o comprimento de onda de 532nm. Pela medida de elipsometria, pôde ser constatado que o recobrimento de alumina apresentou um caráter poroso e não uniforme, cuja topologia é mostrada na imagem de Microscopia Eletrônica de Varredura, de acordo com a Figura 22. Essas alterações superficiais provocam variações para menores valores no seu índice de refração (valor obtido de 1,55, para o comprimento de onda de 532nm, sendo que o valor da alumina é de 1,65). Esse comportamento se torna importante para a ancoragem física do PTFE-*like* sobre essa superfície.

Tabela 2 - Espessura dos diferentes recobrimentos obtidos por elipsometria.

Amostras	Espessura (nm)	Espessura Total
		Alumina + PTFE- <i>like</i> (nm)
<b>Alumina</b>	38±6	-
<b>15 minutos PTFE-<i>like</i></b>	355±5	393±11
<b>30 minutos PTFE-<i>like</i></b>	465±5	503±11
<b>45 minutos PTFE-<i>like</i></b>	581±8	619±14

### 6.2 – RESULTADOS DE MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA

As imagens de superfície das amostras obtidas por MEV, com diferentes magnitudes, são mostradas nas Figuras 22. A partir das Figuras 22a-c mostram que a espessura e as estruturas superficiais do recobrimento da alumina são relativamente pequenas e não uniformes em relação aos recobrimentos com PTFE-*like* (Figuras 22d-l). As aglomerações e descontinuidades mostradas na Figura 22a-c contribuem para a ancoragem física do recobrimento orgânico de PTFE-*like* sobre a alumina. De acordo com as Figuras 22d-f e 22g-

i, referentes às amostras recobertas com alumina e PTFE depositado por 15 minutos e 30 minutos, respectivamente, a distribuição da camada de PTFE-*like* sobre a superfície foi semelhante e compactada, gerando uma superfície relativamente uniforme, para os dois casos. As Figuras 22j-l, associada à amostra de alumina com PTFE-*like* depositado por 45 minutos, mostram algumas ranhuras devido ao polimento do substrato. Considerando somente as amostras recobertas, o incremento de PTFE sobre a superfície (de 15 minutos para 45 minutos) não alterou significativamente os valores de rugosidades, as quais permaneceram relativamente baixas. De acordo com a equação XV, que trata sobre o regime de Wenzel, a razão entre a área total e a área projetada ficou muito próximo de 1, acarretando ângulos de contato próximos de Young. As Figuras 23 ilustram as imagens da seção transversal das amostras. As Figuras 23a-c, referente à amostra recoberta somente com alumina, mostram algumas aglomerações de estruturas de alumina sobre a superfície e em alguns pontos laterais. As Figuras 23d-f, 23g-i e 23j-l, referentes às amostras recobertas com alumina e PTFE-*like* depositado por 15, 30 e 45 minutos, respectivamente, ilustram laterais recobertas, por efeito barreira. As Figuras 23j-l mostram as imperfeições da superfície provocada pelo polimento, cujo recobrimento acompanha essas imperfeições.

A relativa compactação dos filmes de PTFE-*like*, de acordo com as Figuras 22 e 23, está associada ao tipo de deposição realizada, em múltiplos ângulos. Como o PTFE apresenta um ponto de fusão relativamente baixo (~600K), são ejetadas estruturas compactas e em maior quantidade, de acordo com os parâmetros de deposição, gerando a topologia ilustrada.

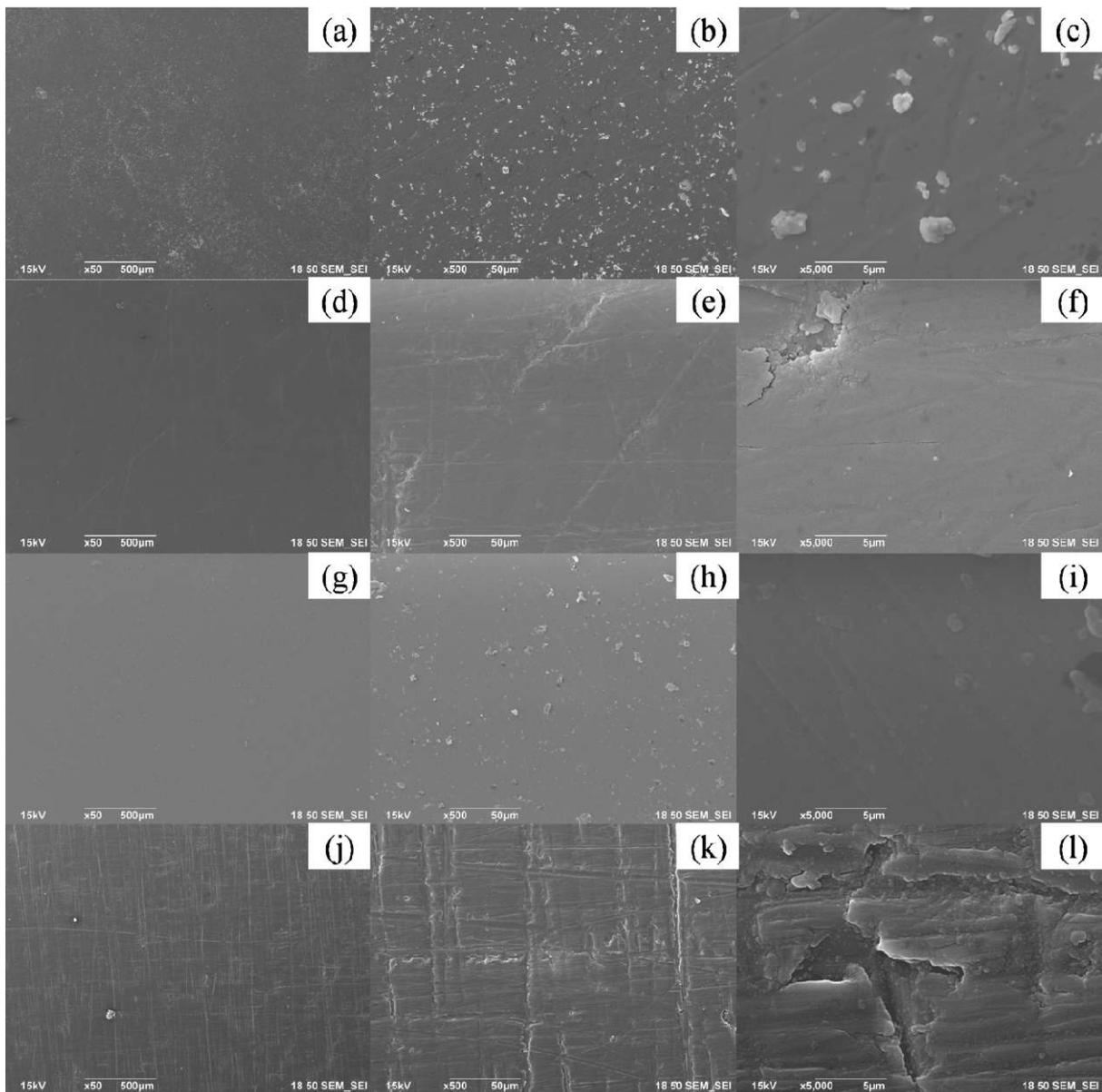


Figura 22 - Imagens de MEV para as amostras de alumina com (a) 50x, (b) 500x; (c) 5000x; PTFE-like depositado sobre alumina durante 15 minutos com (d) 50x, (e) 500x, (f) 5000x; 30 minutos com (g) 50x, (h) 500x, (i) 5000x; e 45 minutos com (j) 50x, (k) 500x, (l) 5000x.

Com o aumento da ampliação, após 5000x, as imagens obtidas ficam desfocadas, pois as estruturas e rugosidades obtidas a partir da técnica de deposição foram relativamente pequenas, de ordem nanométrica.

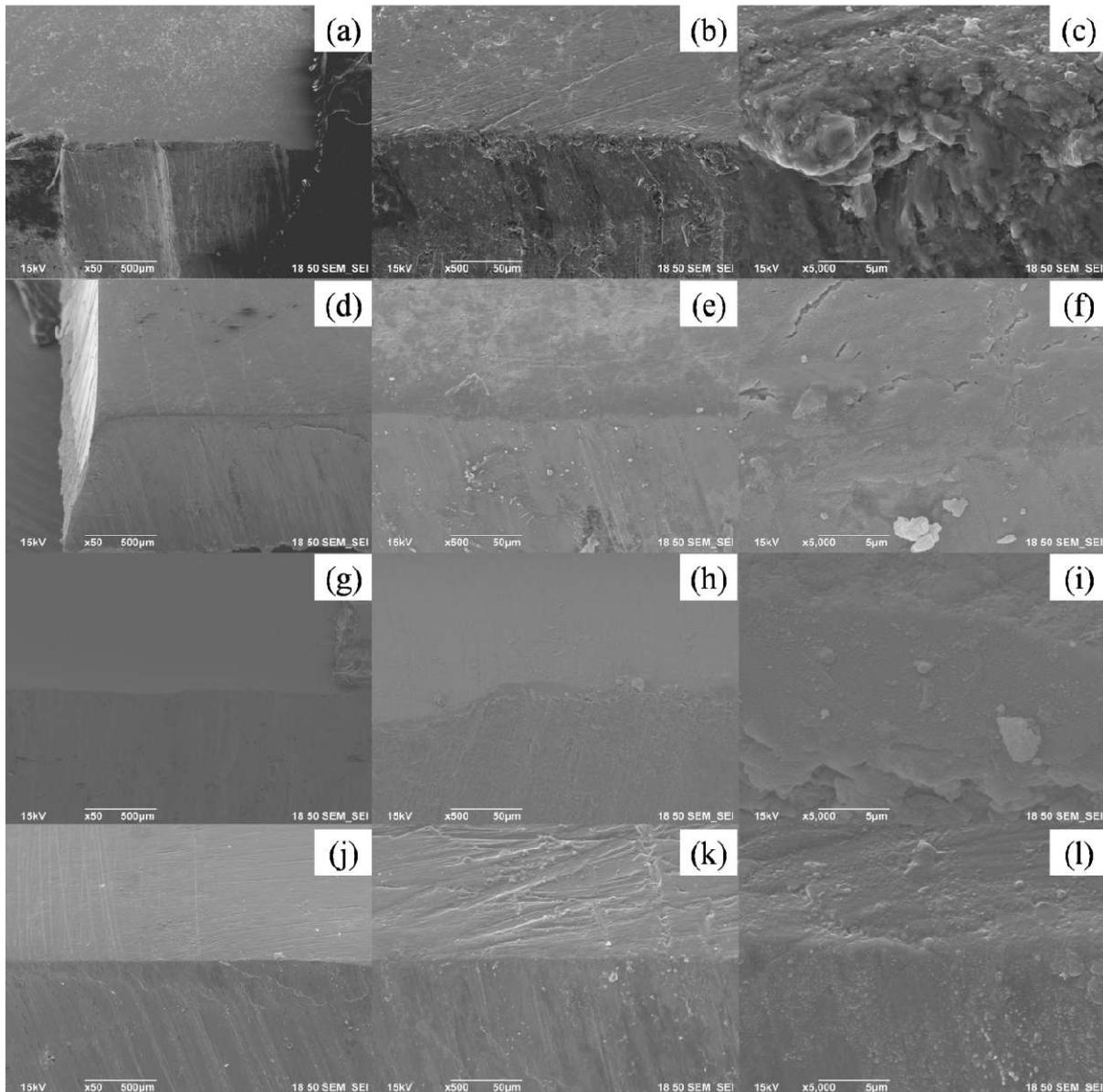


Figura 23 - Imagens de MEV da seção transversal para as amostras de alumina com (a) 50x, (b) 500x; (c) 5000x; alumina com PTFE-like depositado por 15 minutos, com (d) 50x, (e) 500x, (f) 5000x; 30 minutos com (g) 50x, (h) 500x, (i) 5000x; e 45 minutos com (j) 50x, (k) 500x, (l) 5000x.

### 6.3 – RESULTADOS DE MICROSCOPIA DE FORÇA ATÔMICA

As imagens da superfície dos recobrimentos obtidos pela microscopia de força atômica foram obtidas para visualizar como as nanoestruturas se distribuem ao longo do substrato. A Figura 24 ilustra os perfis tridimensionais com os respectivos valores de pico-vale para cada

recobrimento e a Tabela 3 mostra os valores das rugosidades médias quadráticas nanométricas para cada recobrimento.

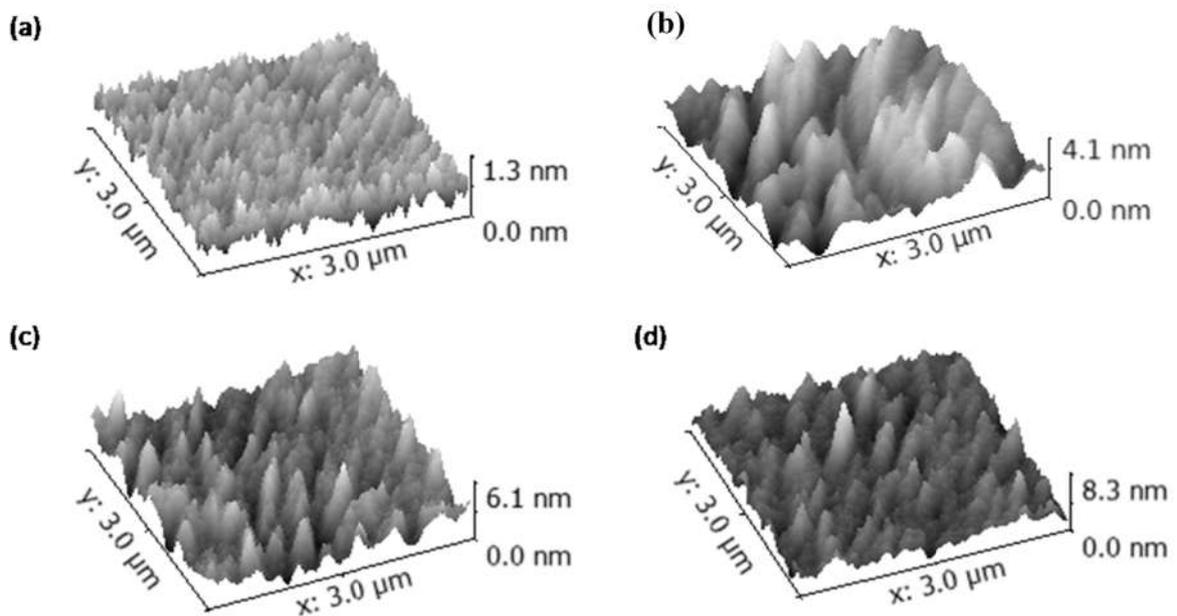


Figura 24 - Imagens MFA em 3D para cada recobrimento. (a) Alumina; PTFE depositado por (b) 15 minutos, (c) 30 minutos e (d) 45 minutos.

Tabela 3 - Rugosidades médias quadráticas para cada tipo de recobrimento.

<b>Amostras</b>	<b>R<sub>q</sub> (nm)</b>
<b>Alumina</b>	0,15±0,04
<b>15 minutos PTFE-like</b>	0,77±0,11
<b>30 minutos PTFE-like</b>	0,80±0,09
<b>45 minutos PTFE-like</b>	0,86±0,08

De acordo com a Tabela 3 e Figura 24a, o recobrimento de alumina apresentou estruturas pequenas e valores relativamente baixos de rugosidade, em comparação aos recobrimentos de PTFE-like. Os parâmetros adotados durante a deposição tais como potência aplicada e taxa de deposição, contribuíram para a nanorugosidade obtida. Além desses parâmetros, a alumina apresenta um ponto de ebulição elevado, em comparação ao PTFE.

Considerando os recobrimentos de PTFE-like, os valores referentes às rugosidades, dispostos na Tabela 3 e topologia mostrada na Figura 24b-d, apresentaram pequeno aumento com o tempo de deposição devido à maior espessura de camada e ao aumento da quantidade de estruturas compostas por cadeias poliméricas principais de PTFE-like depositadas sobre a superfície. O aumento da rugosidade está associado aos parâmetros de deposição adotados, tais como potência aplicada e temperatura do alvo, com o tempo de exposição ao plasma. Como o PTFE apresenta baixo ponto de fusão em relação à alumina, como discutido anteriormente, é esperado que essas estruturas sejam ejetadas mais facilmente e ocorre com diferentes tamanhos, acarretando nas estruturas da Figura 24b-d e nos valores de rugosidade contidos na Tabela 3.

#### 6.4 – RESULTADOS DE ESPECTROSCOPIA DE FOTOELÉTRONS DE RAIOS-X

Os espectros de XPS identificaram as estruturas presentes em cada amostra de revestimento e são apresentados na Figura 25, possibilitando analisar especificamente um pico de interesse. A amostra recoberta com alumina apresentou algumas bandas de energia de ligação características desse material. A banda correspondente ao oxigênio O1s apresentou três intensidades características, de acordo com a deconvolução dos espectros mostrada pela Figura 26a. O pico 1 é referente as hidroxilas do oxihidróxido de alumínio, que é uma fase da alumina. O pico 2 é referente aos átomos do oxigênio ligados aos carbonos do aço e o pico 3 é atribuído aos O<sup>2-</sup> do óxido de alumina Al<sub>x</sub>O<sub>y</sub><sup>152</sup>. A deconvolução do pico C1s, visto na Figura 26b mostrou quatro intensidades atribuídas às ligações entre carbonos C-C e C-H presentes no substrato e ligações com oxigênio nos grupos carboxílicos (O-C=OH)<sup>152,153</sup>. O pico referente à Al 2p, cuja deconvolução está disposta na Figura 26c, apresentou alguns picos característicos. Os picos 2 e 3 estão relacionados com as ligações entre Al-O nas diferentes formas do óxido; o pico 2 representa as ligações entre Al-Al (Al 2p1/2), representada também pela região localizada na energia de 72,5eV, referente ao Al 2p3/2<sup>152,154</sup>. Nesse caso, o recobrimento de alumina, devido às suas fases e aos seus oxigênios, se ligou covalentemente aos oxigênios do óxido de ferro e aos carbonos, pelos grupos carboxílicos, presentes no aço carbono.

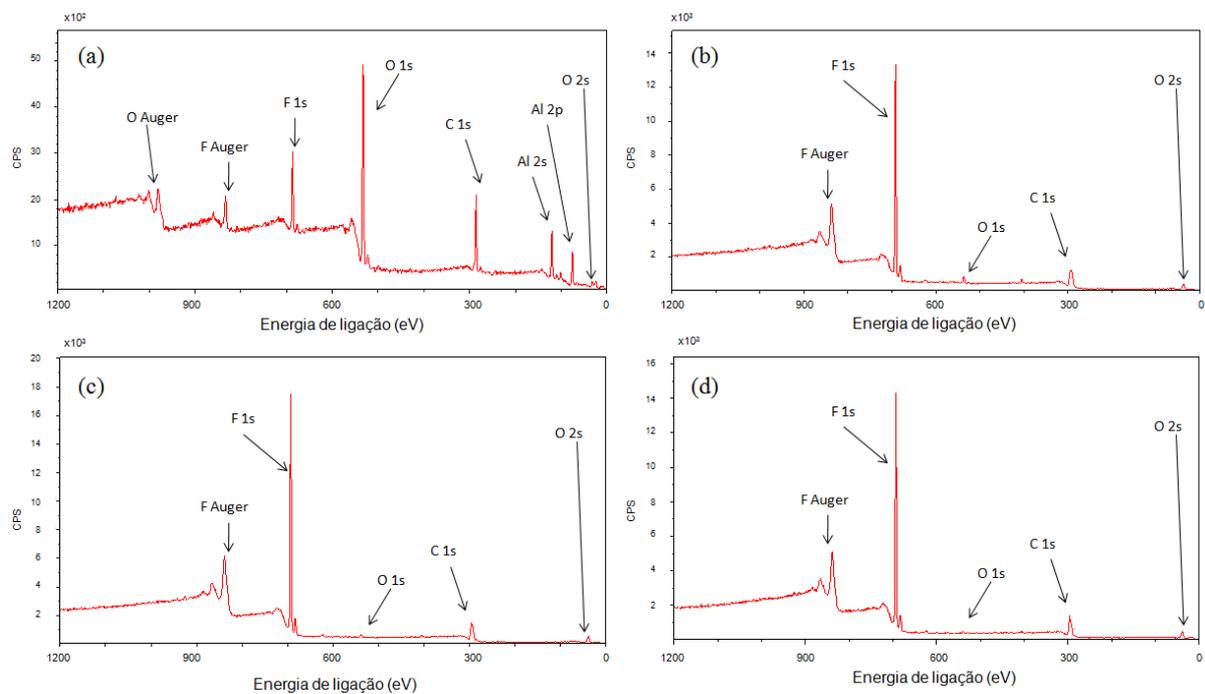


Figura 25 – Espectros de XPS para as amostras recobertas com (a) alumina e recobertas com PTFE-like depositado sobre alumina durante (b) 15 minutos, (c) 30 minutos e (d) 45 minutos.

As amostras recobertas com alumina e PTFE-like não apresentaram energias de ligação detectadas referente à alumina, indicando que essas amostras foram recobertas totalmente com PTFE. De acordo com os espectros da Figura 27 e a Tabela 4, referente ao carbono C1s para as amostras recobertas com alumina e PTFE-like, a quantidade de estruturas CF<sub>3</sub> sobre a superfície apresentaram pouca variação, considerando os três tempos de deposição do PTFE-like. Porém, com o aumento do tempo de exposição, a quantidade de estruturas do tipo CF<sub>3</sub>-CF<sub>2</sub> sobre a superfície aumentou, de acordo com a Figura 27.

De acordo com a bibliografia<sup>147</sup>, a estrutura que contribui diretamente na diminuição da energia de superfície é a CF<sub>3</sub> e compostos fluorados que contém CF<sub>3</sub>. O aumento da quantidade das estruturas CF<sub>3</sub>-CF<sub>2</sub> aliado à diminuição do composto fluorado ligado ao CH<sub>2</sub>, que apresenta maior energia de superfície, provocou a redução da energia de superfície, com o aumento do tempo de deposição. A Figura 28 mostra a região F1s, de acordo com o tempo de deposição. Com o aumento do tempo de deposição, a quantidade de flúor ligante aumentou da amostra recoberta com PTFE-like depositado por 15 minutos em comparação às amostras depositadas por 30 minutos e 45 minutos. Porém, não ocorreram alterações significativas de flúor ligantes F1s entre as amostras recobertas com PTFE-like depositado durante 30 e 45

minutos, acarretando nos valores de  $CF_3$  obtidos<sup>147</sup> e na saturação dessas ligações sobre a superfície.

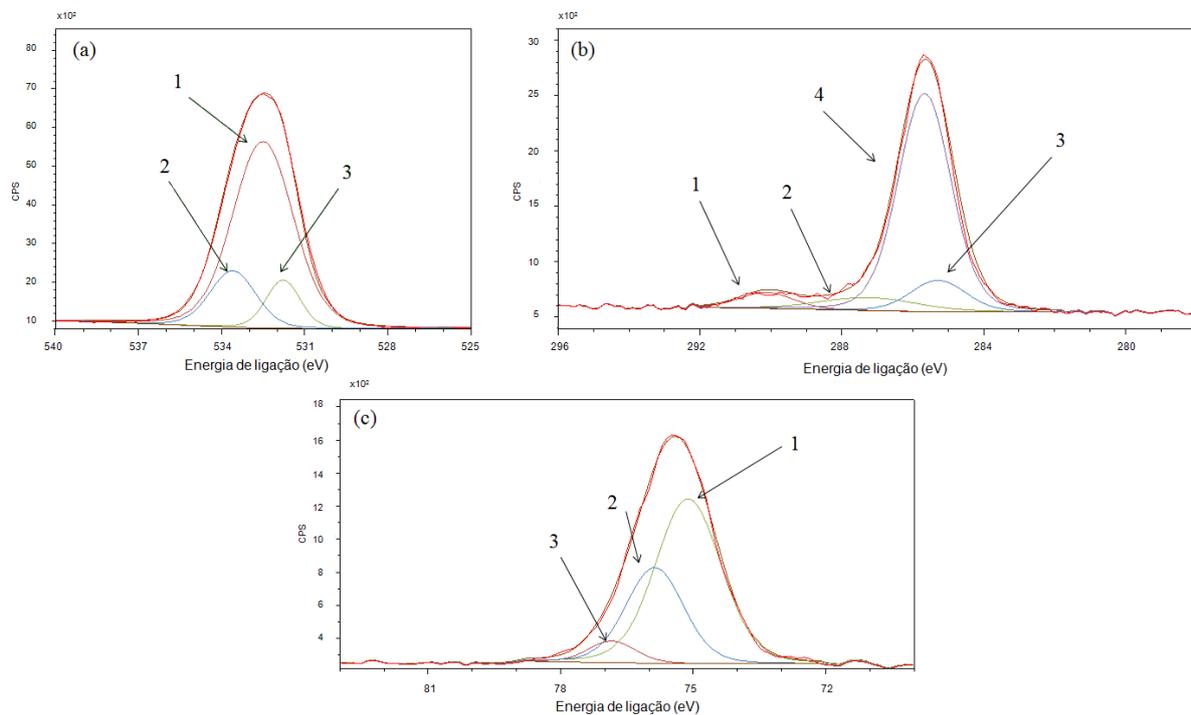


Figura 26 - Picos deconvoluidos do (a) O 1s, (b) C 1s e (c) Al 2p, referentes à amostra recoberta apenas com alumina. Os picos 1, 2, 3 e 4 são explicados no texto.

Esses resultados indicaram o aumento da quantidade de polímero depositada com diferentes tipos de estruturas, em função do aumento do tempo de deposição do PTFE sobre a superfície. As cadeias poliméricas apolares, referentes ao PTFE, propiciaram a diminuição da energia livre de superfície. De acordo com os espectros de XPS do carbono, o aumento da quantidade de estruturas apolares  $CF_3$  e  $CF_2-CF_3$  e a consequente diminuição de  $CF_3-CH_2$  contribuíram diretamente para a diminuição da energia livre de superfície. Os espectros de XPS para o flúor, de acordo com a Figura 28, indicaram o aumento da quantidade de ligações do flúor com o tempo de deposição. Porém, de 30 minutos para 45 minutos de deposição de PTFE-like, foi observada uma saturação dessas ligações, propiciadas pelas ligações flúor-carbono. Com a deposição do PTFE-like sobre o recobrimento de alumina, a ausência do pico característico referente às ligações da alumina foi identificada, indicando o preenchimento completo das cadeias poliméricas sobre a superfície. Ainda, de acordo com a Figura 25, o pico referente ao O1s foi diminuindo com o aumento do tempo de deposição do PTFE-like,

indicando a eliminação dos oxigênios presentes no alvo de PTFE, com a fusão da superfície do alvo exposto ao plasma. Ainda nos espectros XPS, as ligações referentes ao O2s, relacionadas com as ligações duplas entre os oxigênios, estão presentes em intensidades iguais para todos os recobrimentos, devido aos oxigênios presentes na câmara durante a deposição.

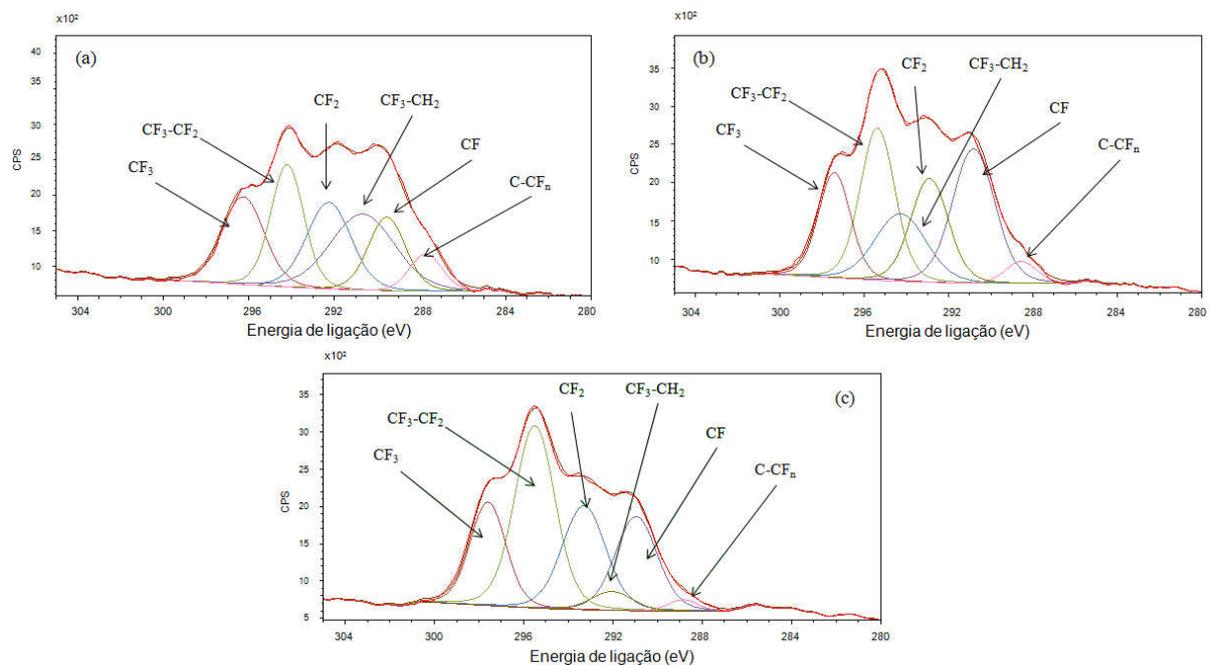


Figura 27 - Deconvolução dos picos referente ao C1s das amostras recobertas com alumina e PTFE-like depositado por (a) 15 minutos, (b) 30 minutos e (c) 45 minutos.

Os picos de XPS (Tabela 4) não indicaram ligações covalentes entre as camadas de PTFE-like e a alumina. Nesse caso, ao menos o PTFE-like ficou ancorado fisicamente nos poros e imperfeições da alumina.

Portanto, o aumento de camada de PTFE-like proporcional ao tempo de deposição, acarretou no aumento de estruturas -CF<sub>2</sub>-CF<sub>3</sub>, redução das estruturas de CH<sub>2</sub>-CF<sub>3</sub> e presença marcante de CF<sub>3</sub> sobre a superfície, proporcionando baixa energia livre de superfície, além da diminuição dos oxigênios presentes nas diferentes fases da alumina. Além disso, com a inserção do recobrimento de PTFE-like, o pico característico da alumina não foi evidenciado. De acordo com os espectros, a alumina se ligou covalentemente aos óxidos e carbono do aço. Porém, devido ao fator polaridade ligado aos dois tipos de recobrimentos, a ancoragem dos

dois tipos de recobrimentos foi dada fisicamente pelas imperfeições, acarretando na limitada adesão entre eles.

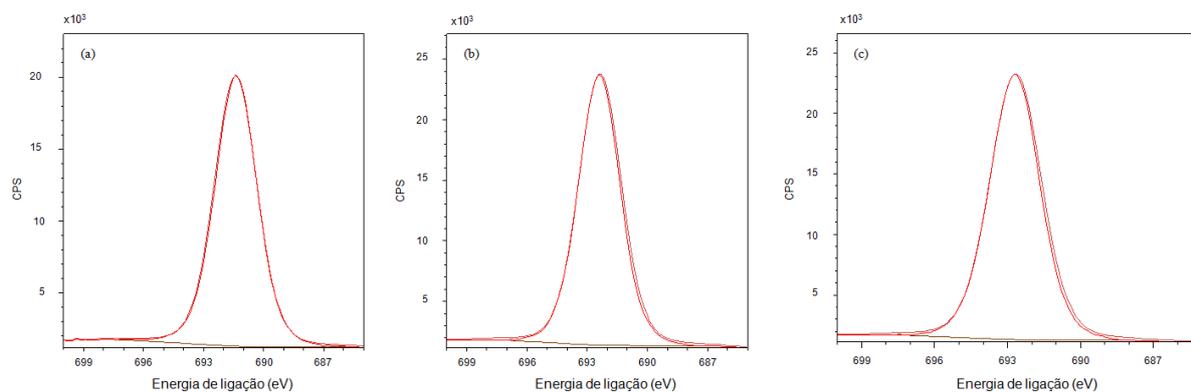


Figura 28 - Picos referentes ao F1s dos recobrimentos de PTFE-like depositados sobre alumina por (a) 15 minutos, (b) 30 minutos e (c) 45 minutos.

Tabela 4 - Tabela referente aos dados obtidos de XPS para as amostras do trabalho.

Amostras	Espectros de ligação analisados	Picos analisados	Área dos picos	FWHM (eV)	% em quantidade no pico
Alumina	O1s	1	14049,6	2,58	72,73
		2	3215,3	1,96	16,64
		3	2052,6	1,45	10,63
	C1s	1	291,6	1,8	5,60
		2	425,6	3,22	8,17
		3	585,5	1,84	11,24
		4	3908,2	1,76	75,00
	Al2p	1	1957,2	1,74	62,26
		2	1002,0	1,53	31,88
		3	184,1	1,25	5,86
Alumina e PTFE-like depositado por 15 minutos	C1s	CF <sub>3</sub>	3232,4	2,31	17,98
		CF <sub>2</sub> -CF <sub>3</sub>	3549,6	1,81	19,74
		CF <sub>2</sub> -	3387,1	2,45	18,84
		CF-	2406,3	2,05	24,08
		CF <sub>3</sub> -CH <sub>2</sub>	4329,7	3,57	13,38
		C-CF <sub>n</sub>	1075,8	1,82	5,98
	F1s	único	53063,1	2,5	100,00
Alumina e PTFE-like depositado por 30 minutos	C1s	CF <sub>3</sub>	2809,0	1,80	15,12
		CF <sub>2</sub> -CF <sub>3</sub>	4372,4	1,94	23,53
		CF <sub>2</sub> -	3249,0	2,11	15,35
		CF-	4715,1	2,37	25,38
		CF <sub>3</sub> -CH <sub>2</sub>	2853,2	2,85	17,48
		C-CF <sub>n</sub>	583,2	1,80	3,14
	F1s	único	63390,8	2,50	100,00
Alumina e PTFE-like depositado por 45 minutos	C1s	CF <sub>3</sub>	2947,4	1,88	17,80
		CF <sub>2</sub> -CF <sub>3</sub>	5922,8	2,14	35,78
		CF <sub>2</sub> -	3626,5	2,30	21,91
		CF-	3166,9	2,22	19,13
		CF <sub>3</sub> -CH <sub>2</sub>	626,6	2,19	3,78
		C-CF <sub>n</sub>	265,0	1,55	1,60
	F1s	único	61976,9	2,5	100,00

## 6.5 – RESULTADOS DE ÂNGULO DE CONTATO E MOLHABILIDADE

Os ângulos de contato para as amostras do trabalho foram obtidos a partir do software *Surftens*. Os resultados das medidas dos ângulos de contato médios são apresentados na Tabela 5. A histerese angular para as amostras não pôde ser obtida devido à baixa rugosidade das superfícies, predominando o regime de Wenzel, em que a água ocupou os vales, por capilaridade, permanecendo ancorada. Mesmo com ângulo de inclinação de superfície de 90°, a gota de água sobre a superfície não se deslocou. A Figura 29 mostra as imagens de perfil das gotas de água para a obtenção do ângulo de contato para cada amostra.

Tabela 5 - Ângulo de contato para as amostras do trabalho para o PTFE-*like* depositado sobre a alumina.

Amostras		Ângulo de contato (°)
Sem recobrimento		90 ± 2
PTFE- <i>like</i> depositado sobre alumina durante	0 minutos	88 ± 2
	15 minutos	112 ± 2
	30 minutos	115 ± 2
	45 minutos	120 ± 2

A amostra recoberta somente com alumina apresentou uma queda no ângulo de contato, em relação à amostra sem recobrimento. Esse resultado indica um aumento da energia livre de superfície decorrente da deposição da alumina devido ao aumento da polaridade da superfície. A alumina é um composto iônico com forte polaridade, acarretando maior interação com a água, e com características hidrofílicas para o recobrimento. A Tabela 5 mostra que a inserção do PTFE-*like* sobre a alumina provocou o aumento do ângulo de contato. Os grupos  $-CF_3$  presentes na fórmula estrutural, bem como a cadeia carbônica central do PTFE têm caráter apolar pela distribuição simétrica da nuvem eletrônica, levando a uma diminuição da energia livre de superfície<sup>155</sup>. O átomo de F, devido ao seu pequeno tamanho e alta eletronegatividade, apresenta baixa polarizabilidade, o que resulta em interações intermoleculares muito fracas quando está ligado a átomos de carbono. Portanto, recobrimetos com essa composição química geram superfícies com baixa energia livre de Gibbs. Como consequência, há um aumento das propriedades hidrofóbicas das coberturas. Os

resultados também mostram que, quanto maior o tempo de deposição e mais espessa é a camada do filme de recobrimento, maior o ângulo de contato e mais hidrofóbica é a superfície da amostra recoberta, levando à redução do trabalho de adesão,  $\tau_a$ . Além do fator energia livre de superfície, a rugosidade, obtida pela técnica de MFA, apresentou um leve aumento com o tempo de deposição de PTFE-like. Esse aumento também contribuiu para a elevação dos valores de ângulo de contato, devido às condições de deposição e pelo aumento da quantidade de cadeias principais poliméricas depositadas sobre a superfície. De acordo com esses parâmetros, o regime de molhabilidade predominante para as amostras do trabalho é o descrito por Wenzel<sup>13</sup>. Portanto, a contribuição da rugosidade, aliada à baixa energia de superfície proporcionada pelo recobrimento apolar de PTFE-like, proporcionou o aumento do ângulo de contato.

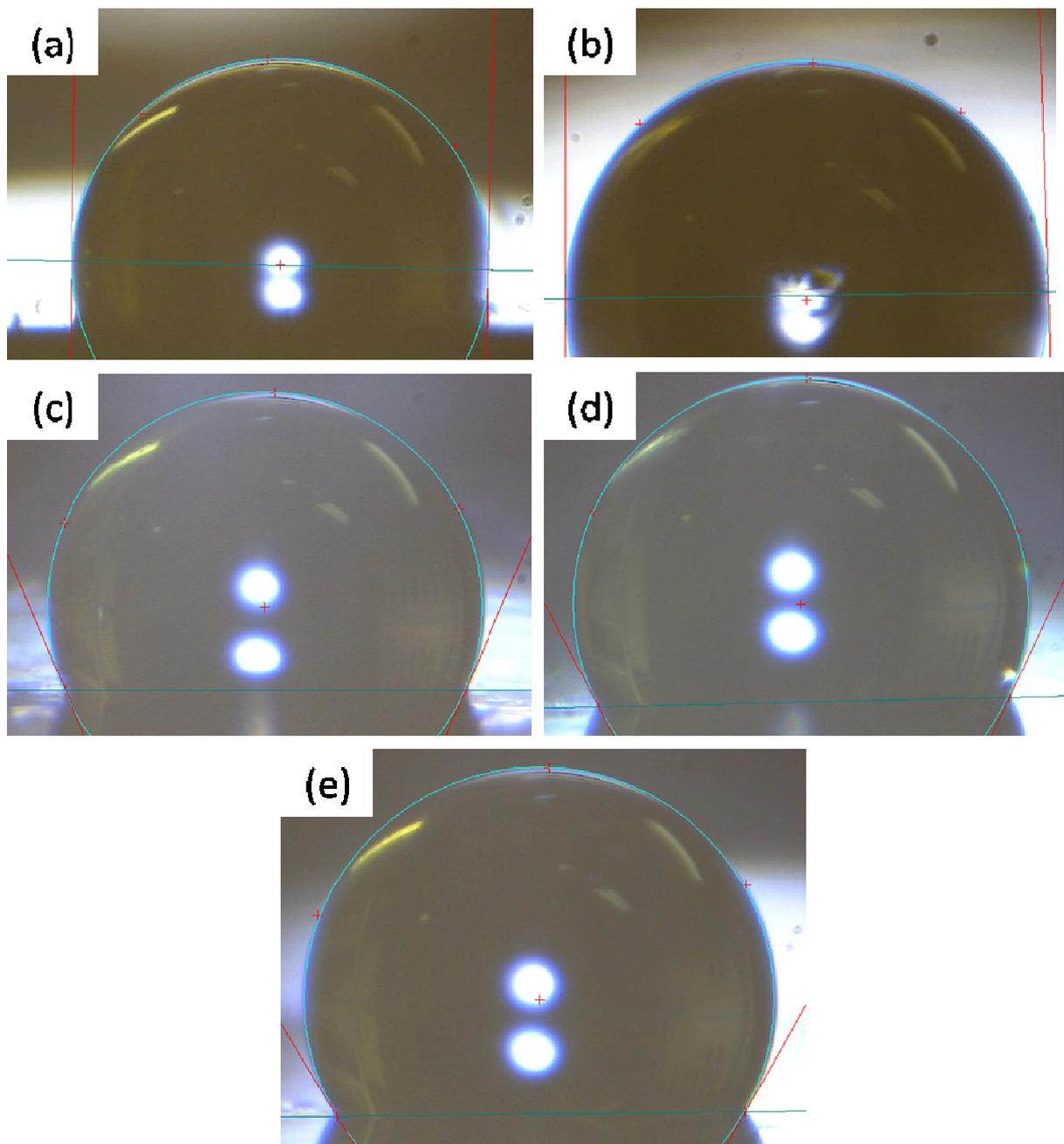


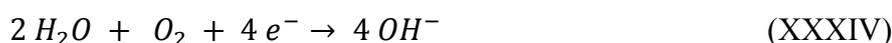
Figura 29 - Imagens de gotas de água sobre as amostras (a) sem recobrimento; recobrimento de PTFE-*like* depositado sobre alumina durante (b) 0 minutos, (c) 15 minutos, (d) 30 minutos e (e) 45 minutos, correspondendo a ângulos de contato de  $90\pm 2^\circ$ ,  $88\pm 2^\circ$ ,  $112\pm 2^\circ$ ,  $115\pm 2^\circ$  e  $120\pm 2^\circ$ , respectivamente.

## 6.6 – RESULTADOS DE CORROSÃO

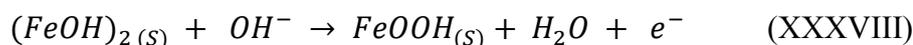
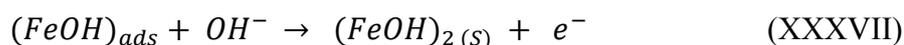
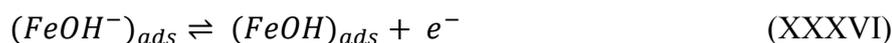
### 6.6.1 – Valores de potencial de circuito aberto (PCA)

O Potencial de Circuito Aberto (PCA) não é um potencial de equilíbrio, mas sim um potencial misto entre as reações de oxidação e de redução que ocorrem sobre a superfície do corpo de prova recoberto com os diferentes recobrimentos, na interface aço e solução, naqueles pontos onde houve delaminação ou no fundo dos poros. Nesse potencial, a taxa das reações anódicas é igual a taxa das reações catódicas. Normalmente, as reações anódicas correspondem à corrosão do metal base, produzindo elétrons que são consumidos pelas reações catódicas, como a redução da água. Os produtos de corrosão gerados incluem óxidos e gases, que contribuem para a delaminação do recobrimento, diminuindo sua eficiência protetiva. Os valores de Potencial de Circuito Aberto foram obtidos em relação ao Eletrodo de Referência de Ag/AgCl, e transformados em relação ao Eletrodo Padrão de Hidrogênio (EPH), somando +197 mV, como mostrado na Tabela 6. A Figura 30 apresenta o Diagrama de Pourbaix para o Fe, que auxilia na interpretação dos valores de PCA, considerando que esta análise é feita sob o ponto de vista termodinâmico, mas não cinético. Para o aço sem recobrimento, no momento da imersão, o valor de PCA é  $-241 \text{ mV}_{\text{EPH}}$  e a solução apresenta pH 8,3. Nesse meio, de acordo com a Figura 30 (a e b), o Fe, principal componente do aço, se encontra passivado devido à presença de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  formado ao ar ou em solução, que atua como uma barreira contra a ação deletéria do cloreto. As possíveis reações para sua formação são<sup>156</sup>:

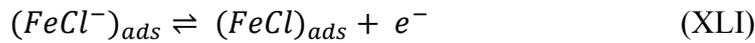
- Reação de Redução da Água em meio neutro ou alcalino:



- Oxidação do Ferro:



Com o tempo de imersão, o íon cloreto compete com o íon OH<sup>-</sup>, podendo ocorrer as reações de oxidação:



Essas reações causadas pela presença de cloreto resultam na dissolução anódica do metal, ocorrendo sua corrosão localizada, que é ainda facilitada pela absorção do CO<sub>2</sub> que acidifica o meio de acordo com:



Portanto, após 168 horas de imersão, o pH da solução diminui para 6,3 e o PCA diminui para -500 mV<sub>EPH</sub> que corresponde, no Diagrama de Pourbaix (Figura 30) à zona de corrosão e dissolução do Fe como Fe<sup>2+</sup>.

Quando a primeira camada de alumina é depositada, o PCA diminui de -241 mV, no momento da imersão, para -270 mV, e a mesma interpretação anterior é válida: inicialmente, o aço está coberto com o óxido passivante, mas a cobertura de alumina não é suficiente para evitar a ação do cloreto, permitindo o ataque da superfície metálica. Provavelmente, o caráter hidrofílico do Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> conduz a uma alta energia livre de Gibbs de superfície, facilitando a ação da água e o consequente ataque do cloreto. Entretanto, com o aumento da espessura de deposição da camada de PTFE-like, o PCA não tem uma diminuição marcante. Com isso, para a deposição de 45 minutos, o valor de PCA permanece na faixa de passividade do metal. Esses resultados indicam que a apolaridade originada pela camada de teflon, aliada à rugosidade em nano e microescala, provoca uma diminuição da energia livre de Gibbs da superfície e da sua tendência a reagir com a água. A hidrofobicidade resultante faz com que essa camada de cobertura atue como uma barreira física, dificultando a penetração do eletrólito através dos seus poros, retardando a corrosão do metal base. Esses resultados estão de acordo com as medidas de ângulo de contato dos recobrimentos, que indicaram hidrofobicidade para o metal sem cobertura e com cobertura de alumina, mas hidrofobicidade

para as coberturas de PTFE-like. Portanto, a composição química das diferentes coberturas indica sua forte influência sobre os valores de energia livre de Gibbs de superfície que, aliada à rugosidade, modificam a tendência da ação do eletrólito e sua penetração através dos poros dos diferentes filmes.

Tabela 6 - Variação do PCA com o tempo de exposição das amostras em meio corrosivo.

Amostras	PCA (mV <sub>EPH</sub> )			
	(0,25 hora)	(1 hora)	(24 horas)	(168 horas)
	pH = 8,3			pH = 6,3
<b>sem recobrimento</b>	-241	-328	-490	-500
<b>PTFE-like</b>	0 minutos	-270	-448	-508
<b>depositado</b>	15 minutos	-242	-321	-429
<b>sobre</b>	30 minutos	-232	-298	-406
<b>alumina por</b>	45 minutos	-207	-292	-333

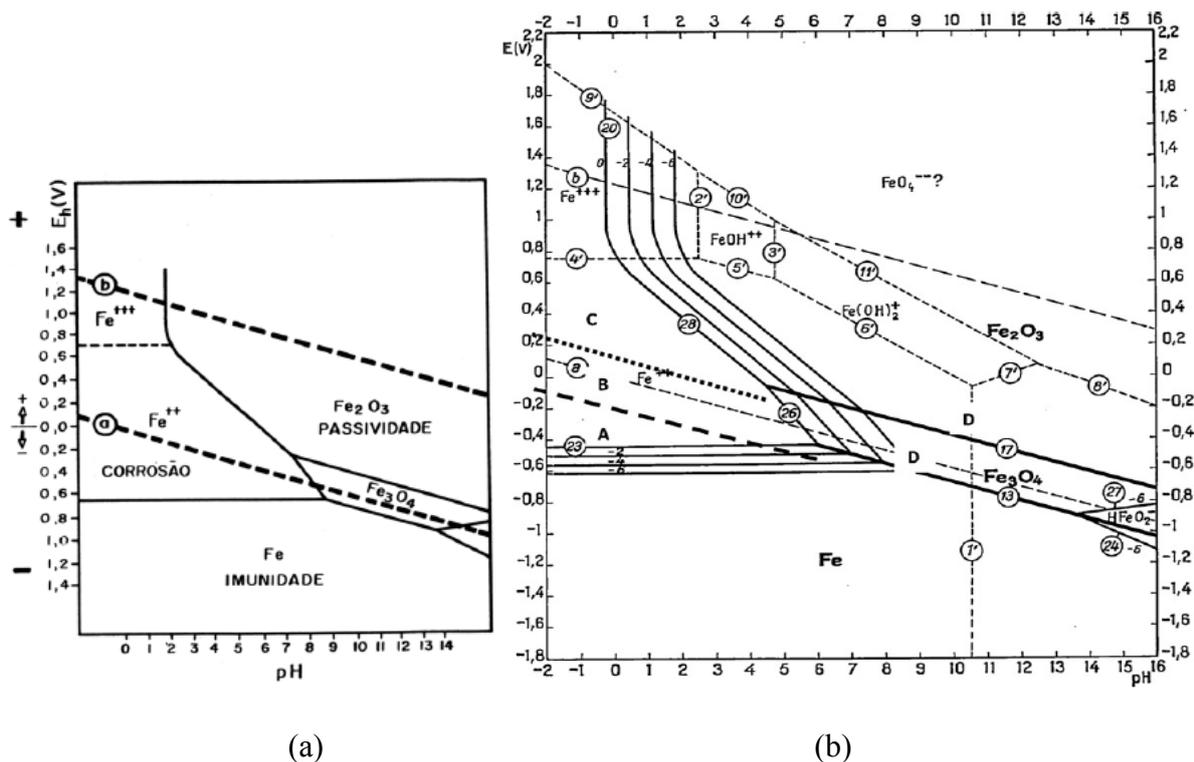


Figura 30 - Diagrama de equilíbrio de Pourbaix (Potencial x pH) para o sistema Fe/H<sub>2</sub>O a 25 °C: (a) de forma simplificada; (b) de forma mais detalhada<sup>157</sup>.

## 6.6.2 – Resultados de EIS

### 6.6.2.1 – Diagramas de Nyquist

Os diagramas de impedância obtidos no PCA para os diferentes filmes de cobertura são apresentados na Figura 31 para todos os tempos de exposição ao eletrólito.

Após 0,25h de imersão, os diagramas de Nyquist apresentaram, para todas as amostras, arcos incompletos na região da baixa frequência. Todos os arcos são achatados, indicando que as diferentes amostras de coberturas possuem um caráter mais resistivo que capacitivo. Esses resultados são decorrentes da heterogeneidade da superfície, onde um único arco pode representar o acoplamento de vários arcos capacitivos com constantes de tempo muito próximas e, portanto, que descrevem o mesmo fenômeno através das interfaces metal/filme/solução. O caráter capacitivo está relacionado com o filme de recobrimento atuando como um dielétrico que separa o aço da solução. Já o caráter resistivo está relacionado com a condutividade iônica através dos vazios, dos poros, ou de locais de pouca reticulação do filme polimérico. O filme de alumina apresenta os menores valores de impedância capacitiva e de impedância resistiva, mostrando um arco indutivo na baixa frequência, o que é um indicativo de corrosão do aço, naquelas regiões não cobertas pelo filme. O metal sem filme apresenta valores um pouco maiores de impedância, tanto capacitiva quanto resistiva, confirmando a presença de um filme de óxido passivante que exerce uma função protetora no início dos testes de imersão. Já quando o filme de PTFE-like é depositado, os valores de impedância aumentam e o achatamento dos arcos capacitivos diminui. Quanto maior o tempo de deposição, mais espesso o filme depositado e maior a impedância desses recobrimentos. Portanto, o recobrimento de PTFE-like atua como uma barreira, aumentando o caráter capacitivo desse filme. Esses resultados comprovam que o maior caráter hidrofóbico resultante de sua composição química dificulta a penetração da água, que leva à corrosão do aço.

Com o aumento do tempo de imersão, a impedância total do sistema, tanto capacitiva quanto resistiva, diminuem de valor. Entretanto, há uma inversão de comportamentos: a amostra sem nenhum tipo de recobrimento apresenta menores valores de impedância do que a amostra recoberta com alumina. Portanto, o óxido passivo inicialmente presente sobre o aço permite o ataque dos íons cloretos, levando à oxidação do ferro e sua solubilização. Já o óxido de alumínio parece ser mais estável à presença de cloreto. Assim, mesmo que a presença de

$\text{Al}_2\text{O}_3$  tenha diminuído o ângulo de contato e aumentado o caráter hidrofílico da superfície, este óxido apresenta uma menor reatividade do que o  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  em relação ao cloreto.

Após 168 horas de imersão em NaCl, todos os filmes de recobrimento apresentam valores semelhantes de impedância, com exceção ao filme de PTFE-*like* depositado por 45 minutos. Esses resultados indicam que a solução penetra através dos poros e regiões menos reticuladas dos recobrimentos, atingindo a superfície metálica e provocando a corrosão. Entretanto, superfícies mais hidrofóbicas e espessas retardam a ação da solução.

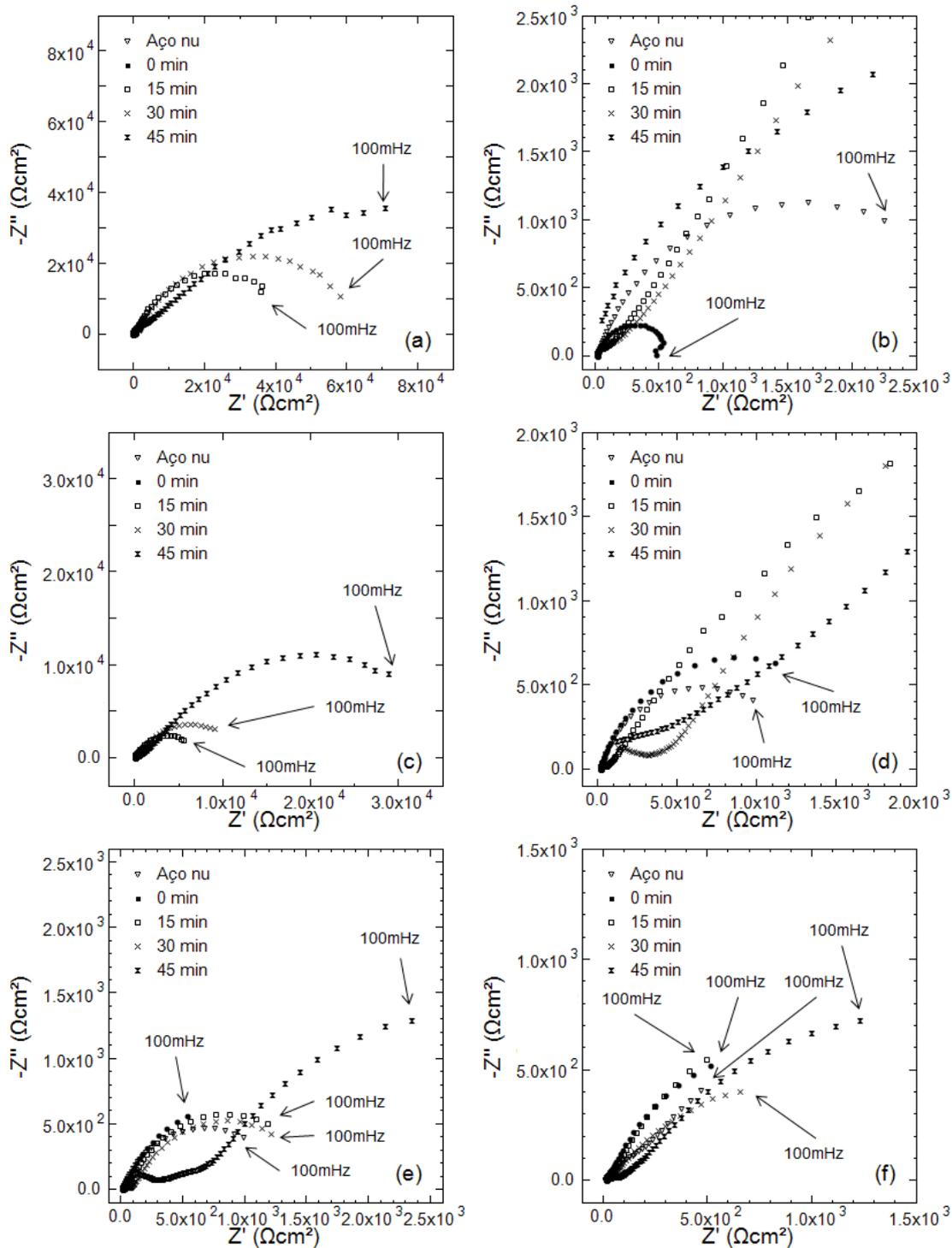


Figura 31 - Diagramas Nyquist para as amostras do presente trabalho, obtidos durante 0,25h (a-b), 1h (c-d), 24h (e) e 168h (f) em contato com eletrólito, no PCA.

### 6.6.2.3 – Diagramas de Bode

#### 6.6.2.3.1 – Diagramas de módulo

Os diagramas de Bode mostrados na Figura 32 mostram  $\log Z$  versus  $\log f$  para o aço sem recobrimento e com recobrimento de alumina e PTFE-like ao longo do tempo de imersão em solução de NaCl. Após 0,25 h de imersão, a amostra recoberta com alumina apresenta um patamar na baixa frequência, relacionado com a resistência da solução, uma reta inclinada na região das frequências médias, relacionada com a capacitância do filme, e outro patamar na baixa frequência, que avalia sua resistência à polarização. Este sistema apresenta os menores valores de impedância total, como já descrito através dos diagramas de Nyquist. A resistência da solução está relacionada com a condutividade da solução de NaCl entre os corpos de prova, que atuam como eletrodo de trabalho, e o eletrodo de referência de Ag/AgCl. A resistência à polarização é um somatório complexo de várias resistências em série, incluindo filme de óxido ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$  e/ou  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ), resistência a processos difusionais através dos poros do filme e resistência à transferência de carga das reações de oxidação do metal e de redução do solvente, na interface aço/solução onde o filme de cobertura não está presente. Para o metal sem recobrimento, no mesmo tempo de imersão, o valor de resistência da solução permanece o mesmo, mas há um aumento da resistência à polarização, confirmando que o óxido de ferro passivante é mais protetor, no início da imersão, que a alumina. Com a deposição de PTFE-like, o patamar referente à resistência à polarização não é evidente, e a reta capacitiva domina a resposta de impedância do sistema. Esses resultados evidenciam que, no momento da imersão, o filme hidrofóbico dificulta a entrada de água, atuando como um dielétrico em um capacitor de placas paralelas, compostas por aço e solução. O grande valor de resistência na alta frequência para as amostras cobertas com PTFE-like indicam claramente que, nesse caso, esse valor não corresponde apenas à resistência da solução, mas também pode estar associada à resistência iônica do filme de cobertura, ou seja, sua capacidade de conduzir íons.

Com o aumento do tempo de imersão, a resistência à polarização da amostra sem cobertura diminui, enquanto da amostra com cobertura de alumina aumenta, e ambas apresentam valores semelhantes e estáveis após 1 hora de imersão. Os resultados mais uma vez comprovam que o cloreto ataca o óxido de ferro, mas o óxido de alumínio se mantém estável. Após 24h de imersão, a impedância total do metal sem cobertura e com alumina se mantém estável, entretanto a impedância das amostras recobertas com PTFE-like diminui de valor. Um fator relacionado a essa queda é a fraca ligação entre os recobrimentos orgânico/inorgânico,

possibilitando a delaminação e conseqüente redução nos valores de impedância. Com 168 horas de imersão, todas as amostras têm sua impedância total diminuída para um valor médio de  $1000 \Omega \text{ cm}^2$ . A resistência na alta frequência também diminui, para as amostras cobertas com PTFE-like, confirmando que o eletrólito penetrou através do filme de recobrimento.

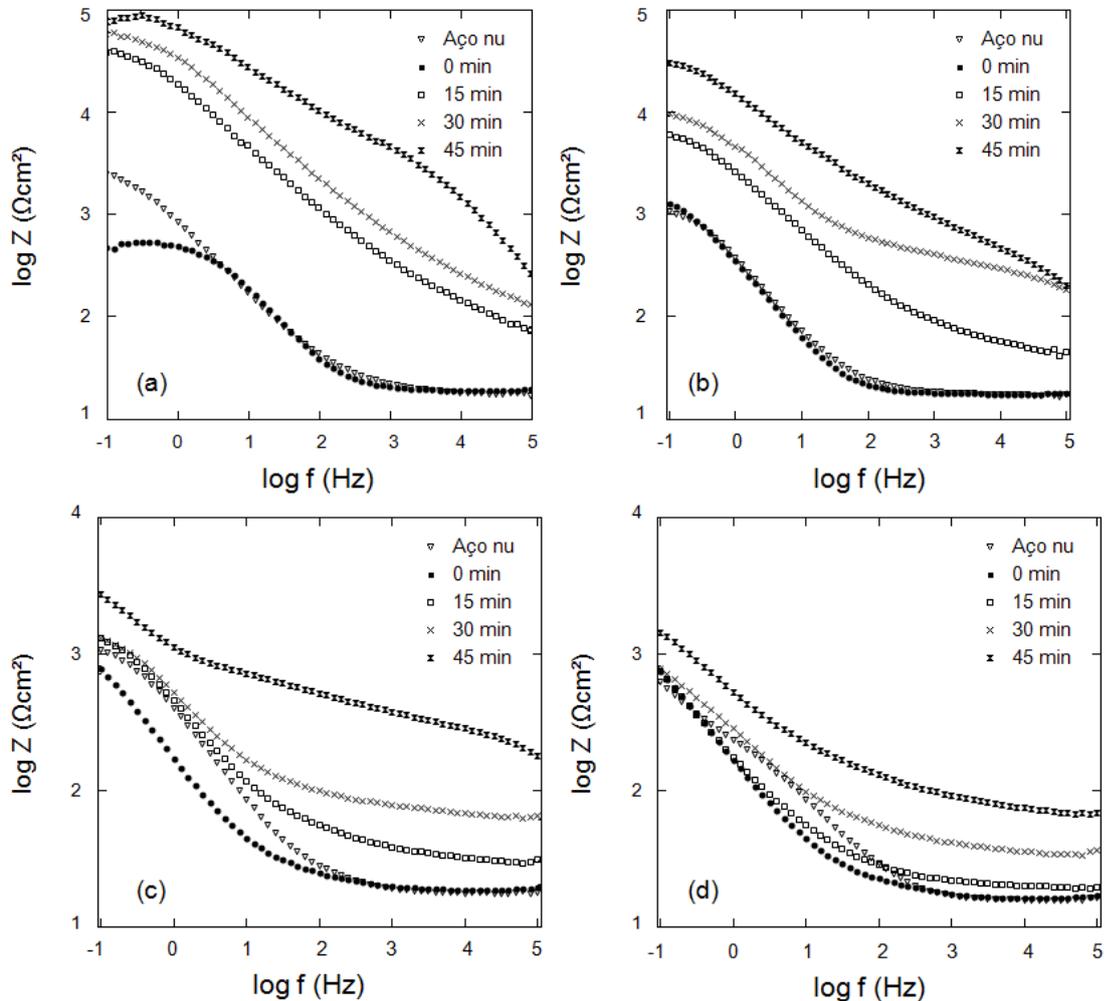


Figura 32 - Diagrama de módulo de impedância de Bode para as amostras do presente trabalho, em contato com eletrólito durante (a) 0,25h, (b) 1h, (c) 24h e (d) 168h, no PCA.

#### 6.6.2.3.2 – Diagrama de ângulo de fase

O ângulo de fase representa a defasagem que ocorre entre a onda de senoidal aplicada (PCA) e a onda senoidal de corrente resposta. No diagrama de Bode ângulo de fase *versus*  $\log f$ , é possível verificar qual o comportamento do recobrimento quando exposto ao meio corrosivo. Um sistema que apresenta um comportamento capacitivo apresentará uma defasagem  $-90^\circ$ . Um sistema indutivo apresentará uma defasagem de  $90^\circ$ . Já um sistema resistivo apresentará

uma defasagem de  $0^\circ$ . Como os recobrimentos nem sempre apresentam comportamentos ideais, a defasagem pode apresentar valores compreendidos entre os intervalos descritos anteriormente.

A Figura 33 apresenta os diagramas de Bode para o ângulo de fase para todos os sistemas constituídos do aço coberto com diferentes filmes, ao longo do tempo de imersão em NaCl.

Para a mostra de aço sem recobrimento, os diagramas de Bode de ângulo de fase apresentam um ângulo de fase de  $60^\circ$  na faixa de frequência entre 1 e 10 Hz, que diminui para  $55^\circ$  e se desloca para 10 Hz com o tempo de imersão. Para 168 h em NaCl, o diagrama mostra o aparecimento de outro ângulo de fase na baixa frequência (0,1 Hz). Assim, tanto em 0,1 quanto em 10 Hz, os ângulos são de  $40^\circ$ . O ângulo de fase em 10 Hz provavelmente está relacionado com a constante de tempo relacionada à  $R_{tc}$  e à  $C_{dc}$ , naqueles pontos onde há falhas do filme passivante. Os ângulos de fase são menores que  $90^\circ$ , indicando a possibilidade de uma soma fasorial entre a reatância capacitiva, que avalia a dupla camada elétrica, e a reatância indutiva, relacionada com a solubilização do Fe como  $Fe^{2+}$ , ocorrendo na mesma faixa de frequência, portanto, com semelhante tempo de relaxação. O resultado final não atinge ressonância (fasores de igual magnitude) porque o processo capacitivo é mais intenso devido ao efeito de cobertura proporcionado pelo óxido passivante. Para 168 h de imersão, a constante de tempo em 0,1 Hz provavelmente está relacionada com o transporte de massa por difusão dos produtos de corrosão, que pode ser a etapa determinante da taxa de corrosão do processo.

Para a amostra recoberta com alumina, os diagramas mostram um único ângulo de fase de  $60^\circ$ , que diminui para  $55^\circ$  e se desloca da faixa de 10 -100 Hz para 1 Hz com o tempo de imersão. Portanto, esta constante de tempo também pode estar relacionada com a  $R_{tc}$  e a  $C_{dc}$  na interface aço/solução nas regiões sem cobertura de alumina ou de óxido de ferro. A diminuição do valor de frequência onde se localiza esse pico indica aumento do tempo de relaxação do processo, provavelmente devido à estabilidade química do filme de  $Al_2O_3$  em relação ao cloreto.

Quando PTFE-like é depositado sobre a alumina, os diagramas apresentam, para 0,25 h de imersão, pelo menos dois ângulos de fase. O primeiro aparece na alta frequência, de  $40^\circ$  para 15 e 30 minutos de deposição do polímero, e de  $80^\circ$ , para 45 minutos de deposição. As constantes de tempo relacionadas a essa diferença de ângulo de fase podem ser atribuídas à  $R_c$  e à  $C_c$ , evidenciando o caráter capacitivo, isso é, de barreira da cobertura, que separa o substrato metálico e a solução. Os resultados mostram que, mesmo com 0,25 h de imersão, há a absorção da solução através do recobrimento, mas filmes mais espessos mantêm sua

integridade. Após 168 h de imersão, os ângulos de fase diminuem para  $20^\circ$  ou menos, mostrando claramente que a solução penetrou no filme, através de poros ou pontos de baixa reticulação polimérica provocados pela baixa adesão do filme de PTFE-like sobre a alumina. Portanto, a capacitância atingiu maiores valores, a reatância capacitiva diminui proporcionalmente e, na soma fasorial, a reatância resistiva apresenta maior módulo, levando a uma diminuição do ângulo de fase para valores que tendem a zero. Nesse caso, os filmes de cobertura apresentam um caráter mais resistivo que capacitivo, ou seja, seu efeito protetor ocorre mais por dificuldade do eletrólito à base de NaCl (em um sentido) ou os produtos de corrosão (no sentido inverso) difundirem através dos filmes, do que um efeito barreira proporcionado pela separação do aço e da solução.

O segundo ângulo de fase, para filmes de recobrimento de PTFE-like, aparece na baixa frequência, entre 1 e 10 Hz. Os ângulos de fase diminuem de  $60^\circ$ , para a deposição de 15 minutos, para  $40^\circ$  para a deposição de 45 minutos, ou seja, quanto mais espesso o filme polimérico depositado, menor o ângulo de fase, maior o tempo de relaxação dos processos interfaciais. Com o tempo de imersão, o ângulo de fase se desloca para mais baixa frequência (0,1 Hz) e para menores valores, indicando um maior caráter resistivo. A constante de tempo relacionada com esse ângulo de fase pode estar relacionada com a  $R_{tc}$  e com a  $C_{dc}$  na interface aço/solução, no fundo do poro ou em áreas delaminadas do filme de recobrimento.

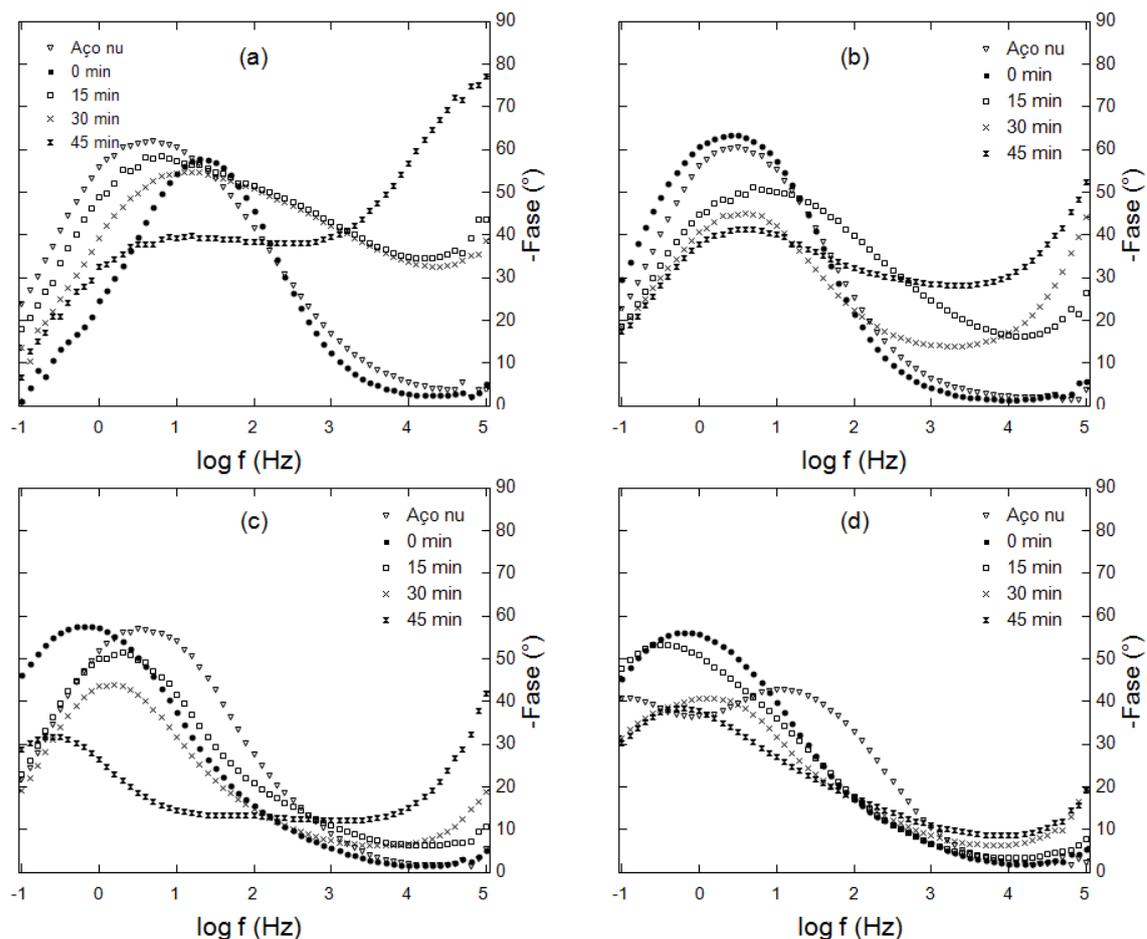


Figura 33 - Diagrama de ângulo de fase de Bode para as amostras do presente trabalho, em contato com eletrólito durante (a) 0,25h, (b) 1h, (c) 24h e (d) 168h, no PCA.

### 6.6.2.1 – Simulação através de circuitos equivalentes

Os resultados de impedância foram analisados através da simulação dos valores obtidos com um circuito elétrico equivalente previamente escolhido. Dessa forma, os elementos de circuito elétrico podem descrever os fenômenos físico-químicos que ocorrem através das interfaces aço/filme e filme/solução.

A Figura 34 apresenta os circuitos elétricos equivalentes que melhor se adequaram à resposta de impedância para o aço sem filme e com filmes de alumina, e de alumina com PTFE-like.

Para o aço sem deposição de filme (Figura 34a), o circuito equivalente apresenta três componentes: na alta frequência,  $R_s$  representa a resistência da solução entre a amostra (eletrodo de trabalho) e o eletrodo de referência; o sub-circuito em paralelo ( $R_{tc}C_{dc}$ ) está associado à resistência à transferência de carga e a capacitância da dupla camada elétrica, na interface aço/solução.

Para o aço com cobertura de alumina e PTFE-like, com deposição durante 15 e 30 minutos, o circuito elétrico equivalente que melhor se adequou aos resultados experimentais de impedância (Figura 34b) apresenta a  $R_s$  em série com dois sub-circuitos paralelos:  $(R_{tc}C_{dc})$  e  $(R_cC_c)$ . O sub-circuito  $(R_{tc}C_{dc})$  descreve a interface aço/solução no fundo do poro ou em áreas descobertas, e representa a resistência às reações de transferência de elétrons entre o metal que se oxida e o solvente que se reduz, bem como a capacitância da dupla camada elétrica que se forma espontaneamente devido à diferença de potencial eletroquímico entre o aço e a solução. O sub-circuito  $(R_cC_c)$  está associado à camada de filme de cobertura, onde sua resistência é uma medida da dificuldade de penetração da solução através de seus poros, e sua capacitância está relacionada com as propriedades do filme como um dielétrico que separa o aço e a solução, tais como sua constante dielétrica, ou capacidade de polarização, sua espessura e sua área (Equação XXIX). Através da simulação, foi obtido o valor de  $Y_o$ , isso é, a admitância desse filme, que foi convertido em  $C_r$  pelo uso da equação XXVII. Portanto, a análise utilizou um elemento de fase constante (CPE) para melhor simular os valores de impedância porque o fenômeno a ele associado possui uma distribuição de tempos de relaxamento muito próximos, inseparáveis e melhor calculados através de valores de admitância em série.

Para o filme de recobrimento mais espesso, com 45 minutos de deposição de PTFE-like, um novo elemento de circuito foi necessário ser inserido para melhor simular os resultados experimentais, em série à  $R_{tc}$  (Figura 34c). Esse elemento é a impedância de Warburg, relacionado ao transporte de massa difusional através do filme de cobertura.

A Figura 35 apresenta um desenho esquemático sobre os diferentes elementos de circuito e sua interpretação física através das interfaces aço/solução, no fundo do poro ou em áreas delaminadas, ou através das interfaces aço/recobrimento/solução, nas áreas onde o filme está intacto e impede o acesso da solução até a superfície metálica. Quanto mais esse filme se degrada com o tempo de imersão, menor será o valor de  $R_r$  e maior será o valor de  $C_r$ . Por outro lado, quanto mais propenso for a superfície do aço ao ataque por cloreto, menor será também  $R_{tc}$ . A  $C_{dc}$  tem um valor médio de  $100 \mu F cm^{-2}$ , para um metal sem nenhum tipo de recobrimento e totalmente exposto a uma solução aquosa. Valores menores que esse podem indicar uma menor área de contato entre o aço e a solução. Valores crescentes  $C_{dc}$  podem estar associados a uma maior área exposta à solução devido ao descolamento do filme, causado provavelmente por produtos gasosos ou menos densos originados nos processos de oxirredução em um fundo de poro.

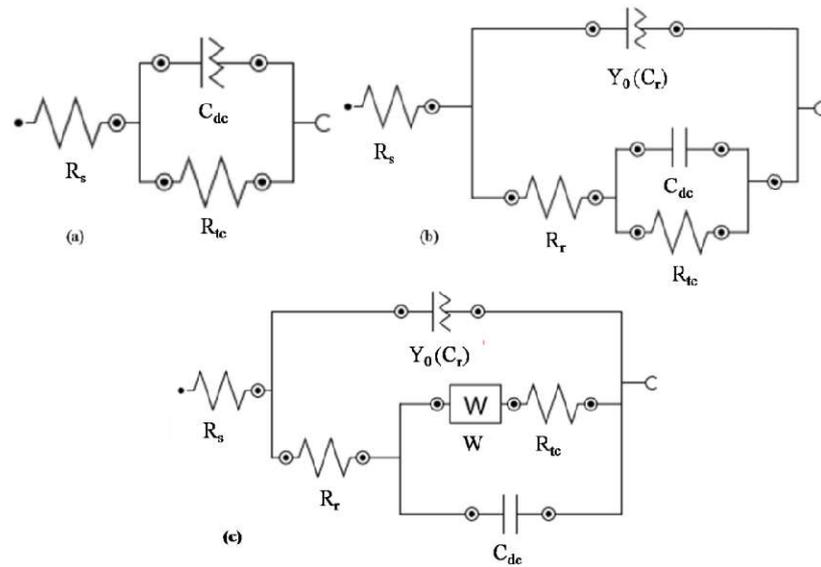


Figura 34 - Circuitos equivalentes utilizados para obtenção dos parâmetros de impedância para as amostras do trabalho. Circuitos utilizados para a amostra (a) sem revestimento, (b) com revestimentos e (c) recoberta com alumina e PTFE-like depositado por 45 minutos.

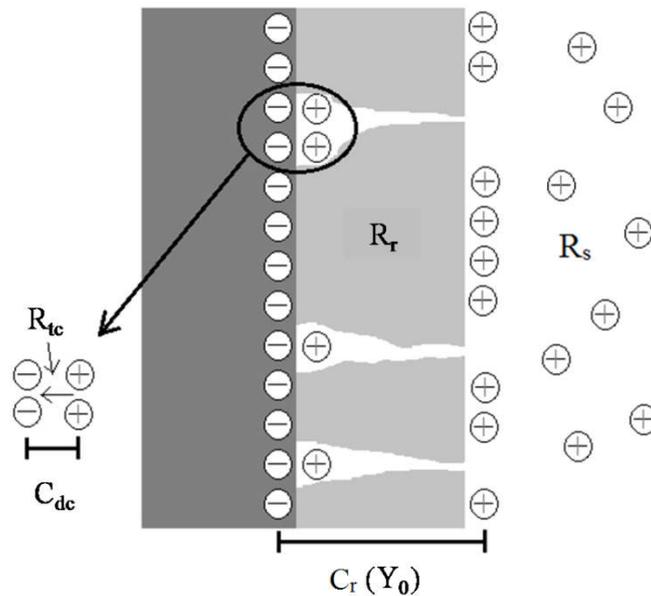


Figura 35 - Esquema ilustrativo da simulação de um circuito elétrico equivalente.

A Tabela 7 apresenta os valores dos elementos de circuito obtidos para todos os revestimentos, ao longo do tempo de imersão na solução de NaCl.

Tabela 7 – Valores dos parâmetros de impedância obtidos por simulação a circuitos elétricos equivalentes para as amostras sem recobrimento e recobertas com alumina e PTFE-like depositado por 0 min, 15 min, 30 min e 45 min, em contato com o eletrólito durante 0,25h, 1h, 24h e 168h.

0,25h								
Amostras		$R_e$ ( $\Omega\text{cm}^2$ )	$R_r$ ( $\text{k}\Omega\text{cm}^2$ )	$R_{tc}$ ( $\text{k}\Omega\text{cm}^2$ )	$C_{dc}$ ( $\mu\text{Fcm}^{-2}$ )	$C_r$ ( $\mu\text{Fcm}^{-2}$ )	n	$\chi^2$
Sem recobrimento		18,8	-	3,12	216	-	0,798	0,09
PTFE-like depositado sobre alumina por	0 min	20,2	0,24	0,33	2,57	330	0,850	0,93
	15 min	90,3	31,3	17,2	1,25	9,57	0,772	0,45
	30 min	149,0	42,6	23,3	1,62	2,29	0,730	0,15
	45 min	73,0	51,4	101,0	1,40	3,02	0,518	0,60
1h								
Sem recobrimento		18,0	-	1,29	470	-	0,817	0,12
PTFE-like depositado sobre alumina por	0 min	16,8	0,90	0,87	18,8	357	0,823	0,15
	15 min	45,0	4,04	3,58	1,26	50,4	0,700	0,23
	30 min	224,0	5,39	6,82	11,70	22,2	0,655	0,51
	45 min	32,1	12,9	28,1	2,72	4,1	0,568	0,42
24h								
Sem recobrimento		17,8	-	1,38	507	-	0,756	0,19
PTFE-like depositado sobre alumina por	0 min	19,2	1,21	0,93	68,7	1712	0,743	0,06
	15 min	30,9	0,91	0,80	56,4	344	0,746	0,27
	30 min	61,0	0,20	1,43	125,0	70	0,618	0,76
	45 min	81,0	1,84	11,41	87,5	136	0,337	1,04
168h								
Sem recobrimento		13,5	0,44	1,02	2339	410	0,659	0,33
PTFE-like depositado sobre alumina por	0 min	16,5	0,50	1,34	275	1146	0,733	0,12
	15 min	19,7	0,79	1,40	499	1440	0,723	0,32
	30 min	33,9	0,50	1,48	69,4	764	0,548	0,41
	45 min	67,1	1,40	2,05	99,6	543	0,534	0,75

A qualidade da simulação em relação aos dados experimentais foi expressa em termos de  $\chi^2$ . Quanto menor o seu valor, melhor a convergência dos dados experimentais ao modelo, isto é,

ao circuito elétrico equivalente escolhido, e melhor o ajuste da simulação aos dados experimentais.

Na alta frequência, a  $R_s$  representa a resistência da solução entre o eletrodo de trabalho (amostras de aço sem ou com os diferentes recobrimentos) e o eletrodo de referência de Ag/AgCl. Para o aço sem recobrimento ou o aço com alumina, os valores de  $R_s$  são baixos e variam ao redor de  $17 \pm 3 \Omega \text{ cm}^2$ , independentemente do tempo de imersão, estando de acordo com a condutividade de soluções iônicas. Entretanto, quando a cobertura de PTFE-like é inserida, os valores aumentam com a espessura da camada do filme, e diminuem com o tempo de imersão. Neste caso,  $R_s$  representa efetivamente uma medida da resistência iônica do filme, já que seus valores são maiores do que para o aço sem recobrimento na mesma solução. Sua diminuição com o tempo de imersão não é um indicativo do grau de degradação do recobrimento, mas sim da absorção de solução através dos poros e sua interação com a superfície metálica.

O sub-circuito em paralelo ( $R_{tc}C_{dc}$ ) surge na baixa frequência e está relacionado com a resistência à transferência de carga e com a capacitância da dupla camada elétrica na interface aço/solução, para a amostra sem cobertura, ou no fundo de poros ou áreas delaminadas, para amostras com cobertura. Para o aço sem recobrimento, o valor inicial de  $R_{tc}$  é  $3,12 \text{ k}\Omega \text{ cm}^2$  e diminui para  $1,02 \text{ k}\Omega \text{ cm}^2$  após 168 h de imersão em NaCl. Esse resultado comprova que o aço está passivado por um filme de óxido de ferro no início dos experimentos, que se solubiliza devido ao ataque concorrente dos íons cloreto. Para a mostra com alumina,  $R_{tc}$  apresenta inicialmente o valor de  $0,33 \text{ k}\Omega \text{ cm}^2$  que, de forma inversa, aumenta para  $1,34 \text{ k}\Omega \text{ cm}^2$  após 168 h de imersão. Portanto, inicialmente o filme de alumina é mais reativo ao eletrólito devido a sua maior hidroflicidade, comprovada pelas medidas dos ângulos de contato. Entretanto, ele também é mais estável ao ataque pelo cloreto, e mantém um maior valor de  $R_{tc}$  em relação ao aço sem cobertura. Quando o recobrimento de PTFE-like é inserido sobre a alumina, a  $R_{tc}$  aumenta com o tempo de deposição e diminui com o tempo de imersão, até valores da mesma ordem de grandeza daqueles para as amostra sem recobrimento ou com alumina. Esses resultados indicam que, mesmo com maior caráter hidrofóbico, o polímero permite a absorção da solução e as reações oxirredução na interface aço/solução. Como a razão entre a  $R_{tc}$  para as amostras com cobertura e a  $R_{tc}$  para as amostras sem cobertura diminuem com o tempo de imersão, pode ser concluído que a área delaminada aumenta ao longo da imersão, por descolamento devido ao volume dos produtos de corrosão produzidos na interface aço/solução. A Figura 36a mostra a variação do valor da  $R_{tc}$  com o tempo de imersão para o aço coberto com os diferentes filmes, evidenciando que a taxa de diminuição

dessa resistência com o tempo de imersão é marcadamente menor para o filme de PTFE-*like* com 45 minutos de deposição.

A capacitância da dupla camada elétrica,  $C_{dc}$ , na amostra de aço sem cobertura, aumenta de  $216 \mu\text{Fcm}^{-2}$  para  $2339 \mu\text{Fcm}^{-2}$ . Esse alto valor é um indicativo que, ao longo da imersão, o corpo de prova tem sua área superficial aumentada, provavelmente devido ao ataque localizado do cloreto, produzindo pites. Para a amostra recoberta com alumina,  $C_{dc}$  apresenta um baixo valor, igual a  $2,57 \mu\text{Fcm}^{-2}$ , o que mostra pequena área exposta no início da imersão. Após 168 horas, seu valor aumenta para  $275 \mu\text{Fcm}^{-2}$ . Quando os filmes de PTFE-*like* são depositados, os valores de  $C_{dc}$  são baixos. Após 0,25 h de imersão o baixo valor desta capacitância independe do tempo de deposição e, portanto, da espessura do filme de polímero. Com o aumento de tempo de imersão,  $C_{dc}$  apresenta maiores valores para menores tempos de deposição, indicando que filmes mais finos são delaminados com maior facilidade, sendo menos protetores. Por outro lado, a  $C_{dc}$  é mais uma medida da área eletroativa do que da área delaminada porque depende do estado eletroquímico da superfície, isto é, se o metal está no estado ativo ou passivo, devido à presença de um óxido passivante que pode se formar durante os processos de oxirredução. Portanto, óxidos formados ou produtos de corrosão gerados no fundo do poro ou em uma área delaminada podem bloquear a superfície do metal em contato com a solução e não levar a um aumento da  $C_{dc}$  sem, contudo, ser um indicativo da eficiência protetora da cobertura.

O sub-circuito em paralelo ( $R_r C_r$ ), na alta frequência, está relacionado com a resistência e com a capacitância do filme de recobrimento, e constituem parâmetros que podem descrever seu grau de degradação com o tempo de imersão. O metal sem cobertura não apresenta a constante de tempo relacionada com esse sub-circuito. Provavelmente, o óxido passivante inicialmente presente sobre o aço é bastante poroso e não leva a uma proteção efetiva. Quando a alumina é depositada,  $R_r$  apresenta um baixo valor que aumenta com tempo de até 24h de imersão, e então diminui novamente. Esses resultados mostram que a alumina oferece algum grau de proteção contra o ataque de cloreto, mas, devido ao caráter hidrofílico do  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , a água penetra através do óxido, permitindo o ataque corrosivo. Os filmes de recobrimento com PTFE-*like* apresentaram alta resistência inicial, que foi função do tempo de deposição, iniciando com  $31,3 \text{ k}\Omega \text{ cm}^2$  para 15 minutos, até  $51,4 \text{ k}\Omega \text{ cm}^2$  para 45 minutos de deposição.  $R_r$  diminuiu com o tempo de imersão, mas filmes mais espessos foram mais protetores até o fim dos testes. A resistência do recobrimento,  $R_r$ , pode ser interpretada como a resistência dos seus poros à entrada de eletrólito<sup>113,137,140</sup>. Os poros podem ser reais ou regiões do polímero, para o caso de filmes orgânicos, com baixa reticulação e, portanto, alto

transporte de massa.  $R_r$  pode estar relacionado com o número de poros ou canais de capilaridade perpendiculares à superfície do substrato metálico, através dos quais o eletrólito atinge a superfície metálica. Como o número de poros estimado para polímeros orgânicos não é alto<sup>140,142</sup>, pode ser concluído que o eletrólito alcança a interface com o metal através de poucos poros e ocasiona uma rápida delaminação por espalhamento ao longo da superfície. A limitada adesão do filme orgânico sobre o recobrimento de alumina, associado ao fator polaridade, contribuiu para esse resultado. Então, a magnitude de  $R_r$  é um indicativo do estado de degradação do recobrimento causado pelo ingresso de solução via caminhos pouco densos do filme. Entretanto, a resistência também depende da condutividade da solução. Amirundi e Thierry<sup>113</sup> mostraram uma relação linear entre  $R_r$  e a condutividade de soluções de NaCl de diferentes concentrações. A Figura 36b mostra a variação de  $R_r$  com o tempo de imersão para as diferentes amostras de recobrimento. Na primeira hora de imersão,  $R_r$  diminui rapidamente, depois mais lentamente até 24 h, e então atinge um patamar. As duas primeiras regiões de diminuição de  $R_r$  são atribuídas<sup>111</sup> a diferentes modos de permeação de eletrólito, onde a primeira, mais acentuada, resulta da penetração de eletrólito via poros microscópicos, e a segunda, mais tênue, da penetração via regiões menos densas da matriz polimérica, isto é, de menor grau de reticulação. A terceira região, onde o gráfico apresenta um patamar, é devido à delaminação e corrosão.

A capacitância do recobrimento,  $C_r$ , para a amostra com alumina, apresenta um alto valor ( $330 \mu\text{Fcm}^{-2}$ ) que aumenta para  $410 \mu\text{Fcm}^{-2}$ . Para filme de recobrimento com PTFE-like, os valores são mais baixos, no início do tempo de imersão. Essa capacitância é interpretada<sup>113,137,140,141,142</sup> como resultado da polarizabilidade do filme de recobrimento, que atua como um dielétrico entre o metal e a solução. Quanto menos polarizável for o material que constitui o recobrimento, menor a sua resposta a um campo elétrico alternado, e menor sua capacitância. A polarizabilidade de um composto químico é avaliada pela sua permissividade, que determina então a capacitância, de acordo com a equação XXIX. A capacitância  $C_r$  aumenta com o tempo de imersão para todas as amostras. Uma das interpretações para isso é que a permissividade do recobrimento altera de valor devido à absorção de água e, nesse sentido, há uma modificação da composição química do material que constitui o dielétrico. A desvantagem dessa interpretação<sup>113</sup> é que não é um indicativo nem do grau de deterioração do filme, nem da taxa de corrosão do substrato metálico, mas apenas da permeabilidade da água e fornece, então, uma informação indireta do estado do recobrimento e o risco de corrosão. Portanto, filmes com PTFE-like são mais hidrofóbicos devido ao seu caráter apolar, menos propenso à absorção de água e, portanto, apresentam

menor capacitância, no início do tempo de imersão. Além disso, um valor constante ou reprodutível de  $C_r$  é muito difícil porque, devido aos diferentes caminhos de molhamento, o filme de recobrimento não se comporta como um dielétrico ideal. Então é melhor trocar a capacitância por um CPE e avaliar sua admitância, onde seu aumento contínuo com o tempo aliado ao valor do fator  $n$  pode ser usado para avaliar a degradação do recobrimento. A Figura 37 mostra que o valor de  $n$  é característico do tipo de cobertura: tende a "1" para a alumina, e diminui com o aumento da espessura da camada do PTFE-like, até 0,5, não recebendo uma influência marcante do tempo de imersão. Portanto,  $C_r$  parece estar medindo principalmente o grau de absorção de água do recobrimento, mais do que refletindo seu grau de degradação ou delaminação.

Para o recobrimento de alumina e PTFE-like depositado durante 45 minutos, o circuito equivalente que melhor simula os resultados experimentais apresenta também o elemento de impedância de Warburg. Seu valor é de  $48,5 \text{ k}\Omega \text{ cm}^2$  após 168 h de imersão, indicando que os processos de corrosão que ocorrem na interface aço/solução, no fundo de poros ou áreas delaminadas, têm como etapa determinante o transporte de massa através do filme de recobrimento.

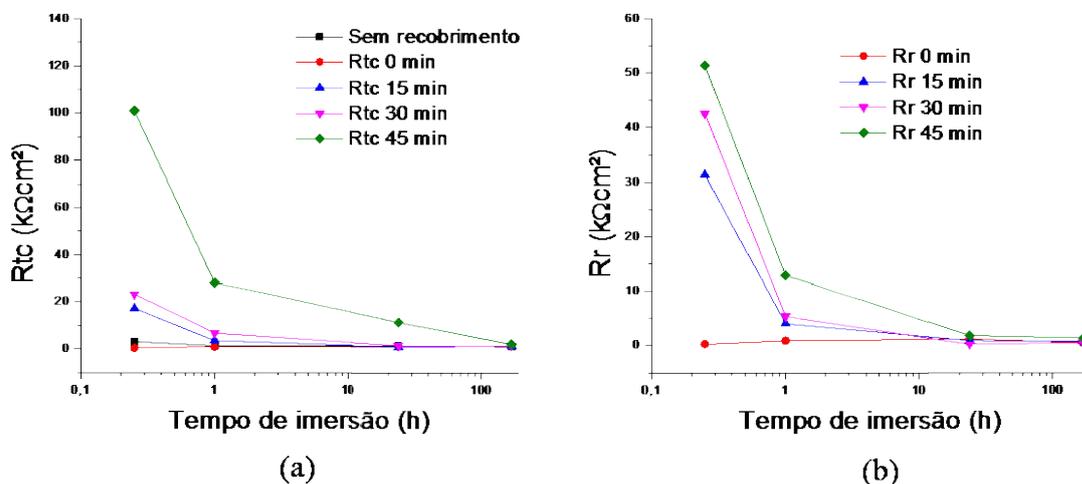


Figura 36 - Resistências de (a) transferência de carga e (b) de recobrimento para as amostras recobertas com PTFE-like depositado sobre alumina durante 0, 15, 30 e 45 minutos.

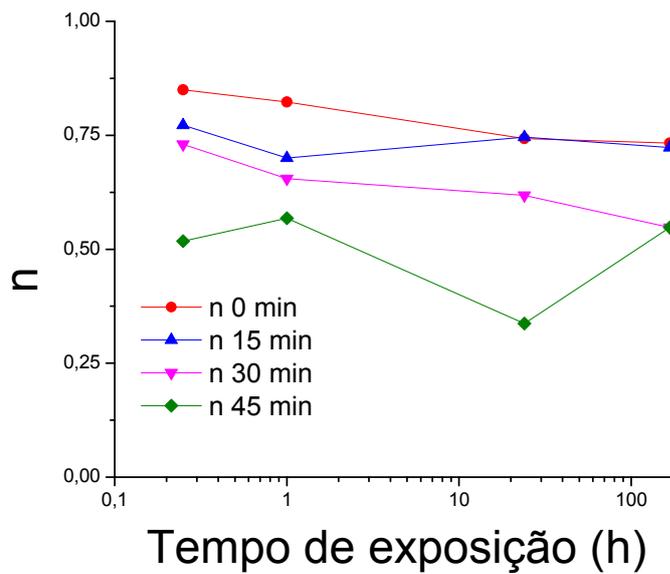


Figura 37 - Parâmetro exponencial  $n$  relacionado ao CPE dos recobrimentos de PTFE-like depositado sobre alumina por 0, 15, 30 e 45 minutos, em função do tempo de exposição ao eletrólito.

### 6.6.3 – Resistências dos recobrimentos relativa à espessura e comparação com a literatura

As espessuras dos recobrimentos obtidos, de acordo com os resultados referentes à elipsometria, são apresentadas na Tabela 2. Os valores de resistência do filme de recobrimento ( $R_r$ ) para todas as amostras de recobrimento, obtidos por simulação dos dados experimentais de impedância eletroquímica, foram normalizados em função da espessura (Equação XXVIII) e comparados com a resistência de outros filmes de cobertura, encontrados na literatura. Esse tipo de comparação pressupõe que os filmes sejam homogêneos ao longo da espessura, o que de fato não ocorre, sofrendo influência principalmente da absorção do eletrólito. Por exemplo, considerando a amostra recoberta com alumina e PTFE-like depositado por 45 minutos, a  $R_r$  de  $51,4 \text{ k}\Omega\text{cm}^2$  após 0,25 h de imersão e uma espessura de 619nm, foi obtida uma  $R_{rR}$  relativa de  $83,0 \text{ }\Omega\text{cm}^2\text{nm}^{-1}$ . As resistências de  $R_{rR}$ , das amostras são apresentadas na Tabela 8.

De acordo com a literatura<sup>158</sup>, amostras de aço carbono laminados a frio foram recobertas com diferentes concentrações do silano  $\gamma$ -GPS ( $\gamma$ -glicidoxipropiltrimetoxisilano) com 2% de nitrato de cério, a fim de avaliar a resistência à corrosão desses recobrimentos. As medidas

eletroquímicas realizadas nessas amostras, imersas durante 24 h em solução aquosa de NaCl 3,5% em massa, mostraram uma  $R_r$  de  $4021\Omega\text{cm}^2$  para uma espessura de recobrimento de aproximadamente  $60\mu\text{m}$ , o que equivale a  $0,067\Omega\text{cm}^2\text{nm}^{-1}$ , um baixo valor em comparação aos recobrimentos obtidos no presente trabalho, levando em conta o mesmo tempo de imersão.

Tabela 8 - Resistências  $R_{rR}$  para as amostras do trabalho, de acordo com o tempo de exposição ao meio corrosivo.

Amostras		$R_{rR} (\Omega\text{cm}^2\text{nm}^{-1})$			
		0,25h	1h	24h	168h
PTFE-like depositado sobre alumina por	0 min	6,4	23,7	31,8	12,8
	15 min	79,6	10,3	2,3	2,0
	30 min	84,7	13,6	0,5	1,0
	45 min	83,0	20,8	2,9	2,3

Outro exemplo<sup>159</sup> é a aplicação de um recobrimento de  $100\mu\text{m}$  de uma liga com 60% de níquel (Ni60) por *sputtering* sobre um substrato de aço carbono Q235, seguida de um depósito de  $300\mu\text{m}$  de  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Após 6h de exposição em NaCl 3,5 % em massa, esse recobrimento apresentou uma  $R_r$  de  $1076\Omega\text{cm}^2$ . Consequentemente, a resistência relativa desse recobrimento é igual a  $0,0027\Omega\text{cm}^2\text{nm}^{-1}$ , um valor bem menor do que os obtidos por qualquer tipo de recobrimento testados no presente trabalho, para 168h de imersão.

Wang<sup>160</sup> estudou a proteção contra a corrosão de substratos de aço carbono Q235 recobertas com cerâmica de  $\text{FeAl}_2\text{O}_4\text{-Fe}_3\text{O}_4$ , depositadas pela técnica de oxidação eletrolítica por plasma (PEO), obtendo uma espessura de aproximadamente  $100\mu\text{m}$ . Análise eletroquímica por EIE foi realizada em corpos de prova recobertos e imersos em solução de NaCl 3,5% em massa durante 8h. A resistência de recobrimento apresentou um valor de  $93,56\Omega\text{cm}^2$ , o que corresponde a uma resistência relativa de  $0,094\Omega\text{cm}^2\text{nm}^{-1}$ . Comparando com os dados da Tabela 8 referente ao presente trabalho, a amostra recoberta com alumina e PTFE-like depositado por 45min apresenta uma resistência de recobrimento relativa de  $2,9\Omega\text{cm}^2\text{nm}^{-1}$ , para um tempo de exposição ao eletrólito de 24h. Esses resultados indicam que o recobrimento de alumina e PTFE-like, mesmo com um tempo maior de imersão na solução, apresenta uma resistência de recobrimento relativa maior, em comparação ao recobrimento de  $\text{FeAl}_2\text{O}_4\text{-Fe}_3\text{O}_4$ .

A fim de verificar a eficácia contra a corrosão de recobrimentos de  $\text{CrAlSi}_x\text{N}$ , com  $x = 11,5\%$ , depositadas por *RF-Sputtering*, Lin e Duh<sup>161</sup> realizaram estudos de impedância eletroquímica desses recobrimentos sobre aço carbono, cuja espessura de recobrimento foi de aproximadamente  $1,2\mu\text{m}$ . Com tempo de imersão de 1h em solução aquosa de 3,5% em massa de NaCl, e a partir das simulações por circuito equivalente, obtiveram uma resistência de recobrimento de  $70,41\Omega\text{cm}^2$ , correspondendo a uma resistência de recobrimento relativa de  $0,059\ \Omega\text{cm}^2\text{nm}^{-1}$ . Comparando esse resultado com o mostrado na Tabela 8 referente ao presente trabalho, para 1h em contato com o eletrólito, as amostras apresentaram resistência de recobrimento relativa acima de  $10\ \Omega\text{cm}^2\text{nm}^{-1}$ , indicando melhor proteção. Mesmo com menor espessura, os filmes de alumina e PTFE apresentam maior resistência.

Alibakhshi<sup>162</sup> recobriu substratos de aço carbono 1019 com filmes híbridos de TEOS (Tetraetilortossilicato) e TMOMS (Trimetoximetilsilano) depositados por sol-gel e hidrolisados por 24h para avaliar as propriedades anticorrosivas em solução aquosa de NaCl a 3,5% em massa durante 1h. Os recobrimentos apresentaram espessura de aproximadamente  $7,6\mu\text{m}$ . A partir dos estudos de EIE, a resistência de recobrimento obtida pela simulação por circuito equivalente foi de  $48,5\Omega\text{cm}^2$ , o que corresponde a uma  $R_{\text{TR}}$  de  $0,0064\ \Omega\text{cm}^2\text{nm}^{-1}$ , quatro ordens de grandeza menor que as amostras do presente trabalho, destacando a eficiência dos recobrimentos de alumina e PTFE-like.

Os resultados apresentados mostram que os valores de resistência por unidade de espessura dos recobrimentos do presente trabalho são maiores que os reportados na literatura, mesmo com absorção do eletrólito pelo recobrimento e apresentando menor espessura. Com resistências relativas até três ordens de grandeza maiores, a alumina e PTFE se tornam bons recobrimentos para a proteção contra a corrosão do aço comum, além de serem mais baratos e fáceis de serem aplicados, em comparação aos outros tipos de recobrimentos.

## **6.7 – RELAÇÃO ENTRE MOLHABILIDADE E PROPRIEDADES ANTICORROSIVAS**

De acordo com os resultados obtidos de molhabilidade e propriedades anticorrosivas, através das medidas de ângulo de contato e análises por EIE, o papel dos filmes de alumina e PTFE podem ser destacados. A polaridade da alumina, devido a sua ligação iônica, faz com que esse material apresente uma alta interatividade com a água. O caráter hidrofílico da alumina é comprovado por valores de ângulo de contato menores que  $90^\circ$ . A maior interação entre a

solução aquosa e a alumina resulta em uma menor resistência de recobrimento. A Tabela 9 mostra que o ângulo de contato ( $88^\circ$ ) para a amostra recoberta apenas com alumina é menor do que para o metal nu, que está recoberto provavelmente com  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , comprovando o maior caráter hidrofílico deste material.

Devido à estrutura compactada obtida pelo método de deposição usado e as unidades estruturais presentes na superfície, o ângulo de contato das amostras recobertas com PTFE-*like* foi influenciado diretamente pela baixa energia livre de superfície presente, pela pequena variação da rugosidade e pelo tempo de deposição. O caráter apolar das unidades  $\text{CF}_3$  do polímero leva a uma baixa energia livre de superfície, o que torna o PTFE pouco interativo com a água, resultando em um comportamento hidrofóbico. Quanto maior o número de estruturas  $\text{CF}_3$  presentes no polímero depositado, menor a energia livre de superfície e, como consequência, maior hidrofobidade, resultando em um maior ângulo de contato. Portanto, como relatado anteriormente, o aumento da quantidade de estruturas  $\text{CF}_3$  e da rugosidade, com o aumento do tempo de deposição resulta em um aumento do ângulo de contato de  $112 \pm 2^\circ$  para  $120 \pm 2^\circ$ , reduzindo a molhabilidade. A Figura 38 mostra a relação entre a resistência do recobrimento e ângulo de contato, em função do tempo de deposição do PTFE-*like* sobre a alumina. Quanto maior o tempo de deposição de deposição do PTFE-*like*, maior o ângulo de contato, mais hidrofóbica é a cobertura e maior é a sua resistência. A Tabela 9 mostra os resultados obtidos para ângulo de contato, rugosidade dos diferentes recobrimentos e parâmetros eletroquímicos de resistência e capacitância do filme de recobrimento.

Considerando o aumento do tempo de deposição de PTFE-*like*, a maior espessura de recobrimento resultou na elevação da rugosidade. Esse fator está associado ao aumento da temperatura com o tempo de exposição do alvo ao plasma, além da potência aplicada, levando à obtenção de quantidades maiores de unidades estruturais  $-\text{CF}_2-\text{CF}_3$ . Como consequência, a rugosidade aumenta. Isso resulta em uma superfície com baixa energia livre de superfície e, como consequência, mais hidrofóbica, com o aumento do tempo de deposição.

O aumento da espessura e da rugosidade do recobrimento com o tempo de deposição contribuiu diretamente nas propriedades anticorrosivas. De acordo com a Figura 38 e Tabela 9, a resistência de recobrimento aumentou e capacitância diminuiu com o aumento da espessura e rugosidade, principalmente devido à composição química com grupamentos fluorados, que leva a uma superfície apolar e, portanto, hidrofóbica. Nesse caso, os parâmetros físicos e químicos de superfície contribuíram para o aumento da resistência e diminuição da capacitância do recobrimento, dificultando a absorção do eletrólito.

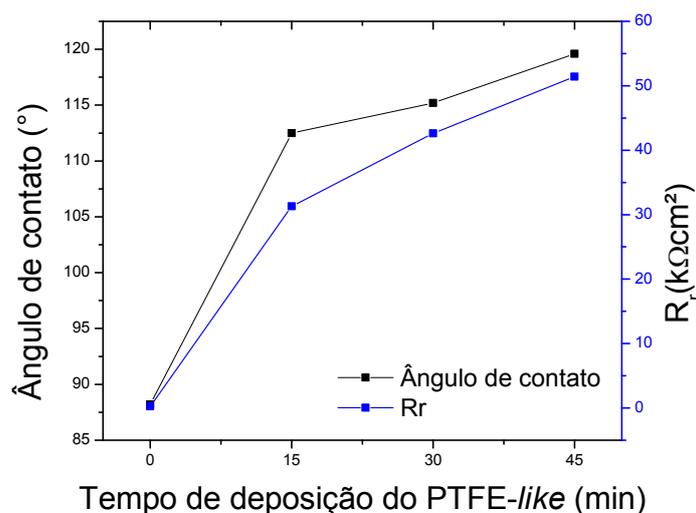


Figura 38 - Comparação entre o ângulo de contato e resistência de recobrimento em função do tempo de deposição para as amostras de alumina recobertas com PTFE-like, considerando o tempo de contato com eletrólito durante 0,25h.

Tabela 9 - Resultados comparativos entre molhabilidade, rugosidade de superfície, resistência à corrosão e capacitância para as amostras do trabalho.

Amostras	Ângulo de contato (°)	Rugosidade (nm)	R <sub>r</sub> (kΩcm <sup>2</sup> ) (0,25h)	C <sub>r</sub> (μFcm <sup>-2</sup> ) (0,25h)
Sem recobrimento	90±2	90,2±5,1*	-	-
<b>PTFE-like depositado sobre alumina por</b>				
<b>0 min</b>	888±2	0,15±0,02	0,24	330
<b>15min</b>	112±2	0,77±0,11	31,3	9,57
<b>30min</b>	115±2	0,80±0,09	42,6	2,29
<b>45min</b>	120±2	0,86±0,08	51,4	3,02

\*A rugosidade da amostra sem recobrimento foi obtida por um perfilômetro óptico *Contour GT-K*, da Bruker, localizado no Instituto de Química da UFRGS.

Ao mesmo tempo, o aumento da espessura decorrente do tempo de deposição, pelo aumento da rugosidade e do número de estruturas apolares CF<sub>3</sub> sobre a superfície, ocasionou a redução da energia livre de superfície, tornando a superfície mais hidrofóbica. Nesse contexto, as propriedades de molhabilidade influenciaram inicialmente no valor da resistência do

recobrimento contra a penetração do eletrólito. Após um determinado período, o eletrólito foi absorvido pelo recobrimento, como indicado pelo aumento do valor da sua capacitância.

Os resultados obtidos indicam que a camada prévia de alumina, depositada diretamente sobre a superfície do aço carbono, colabora pela adesão do filme de recobrimento, de modo mais efetivo do que o PTFE-*like*, através de interações de natureza química e física. As interações são devido à atração eletrostática entre a alumina e o metal, à interação entre os elétrons não ligantes do oxigênio da alumina com o metal e a uma combinação desses dois tipos de interação. A interação química pode ser explicada pela ação “doador-receptor” entre os elétrons não ligantes de átomos doadores, como o O da alumina, e orbitais *d* vacantes da superfície do ferro, para formar ligações covalentes coordenadas. Além disso, quando o corpo de prova de aço está sendo preparado para os ensaios, com polimento e enxágues, uma fina camada de óxido também pode ser formar. O óxido férrico possui defeitos formados principalmente por vacâncias de oxigênio. Essas vacâncias permitem a adsorção química de átomos de O da alumina através de seus pares de elétrons não ligantes. O oxigênio ligado ionicamente à alumina forma, portanto, pontos de adesão via adsorção química entre a alumina e o substrato metálico, seja por ligação direta à rede de ferro metálico, seja através das vacâncias de oxigênio de um filme de óxido pré-existente. Sobre a alumina é depositado o polímero apolar PTFE-*like*, que se adere através dos poros da alumina, por interações de Van der Waals do tipo Debye (dipolo-dipolo induzido). A camada externa de PTFE-*like*, como indicam os resultados, apresenta uma hidrofobicidade que aumenta com o tempo de deposição, em função do maior número de grupamentos fluorados depositados, e que retarda a absorção de solução aquosa e seu efeito corrosivo na interface metal/filme de recobrimento.

## CAPÍTULO 7 - CONCLUSÃO

Com o estudo realizado sobre as amostras de aço 1020 recobertas com alumina e PTFE-*like* via *RF-Sputtering* foi constatado que os filmes de recobrimento apresentaram proteção contra a corrosão, associado a uma baixa molhabilidade. A alumina foi de fundamental importância para a proteção à corrosão, pois apresentou ligação covalente com o substrato, a partir das suas diferentes fases oxidas com o ferro constituinte do aço, e possibilitou uma ancoragem física do recobrimento orgânico de PTFE pelos poros e imperfeições. A deposição física do PTFE-*like* sobre a alumina, além da facilidade de aplicação e baixo custo material, possibilita obter o recobrimento final em menor tempo que pelos métodos antes relatados. Porém, a simples deposição de um recobrimento orgânico sobre um inorgânico, devido à limitada adesão por ancoragem, compromete as propriedades anticorrosivas devido à delaminação das camadas depositadas.

Os resultados mostram que a alumina apresentou uma camada fina com baixa rugosidade ( $0,15 \pm 0,04 \text{ nm}$ ), além de estrutura porosa e irregular decorrente das condições de deposição, como tempo, pressão na câmara e potência aplicada. A estrutura física de camada do PTFE-*like* apresentou relativa uniformidade superficial, com algumas imperfeições, mostrados pela MEV, porém com aumento da rugosidade e espessura em relação ao tempo de deposição. Os parâmetros de deposição, citados anteriormente, provavelmente também influenciaram na morfologia dos recobrimentos obtidos.

A amostra de aço 1020 sem recobrimento apresentou ângulo de contato de  $90 \pm 2^\circ$ . A inserção da alumina diminuiu o ângulo de contato para  $88^\circ$ , tornando a superfície mais hidrofílica. O filme de PTFE-*like* contribuiu para o aumento do ângulo de contato das amostras. Para uma deposição de 15 minutos de PTFE-*like* sobre a alumina, o ângulo de contato obtido foi de  $112 \pm 2^\circ$ , que aumentou para  $120 \pm 2^\circ$  para um tempo de deposição de 45 minutos. Esse aumento está associado a alguns fatores: aumento da rugosidade, o aumento de estruturas fluoradas  $-\text{CF}_3$  nos compostos apolares  $\text{CF}_2\text{-CF}_3$ , acarretando na redução da energia livre de superfície e aumento da hidrofobicidade.

As propriedades anticorrosivas dos recobrimentos foram avaliadas por EIE no potencial de circuito aberto, em solução aquosa de NaCl 3,5% em massa, ao longo de 7 dias de imersão. O potencial de circuito aberto diminuiu para a alumina, devido à sua hidrofílicidade, e aumentou para os recobrimentos de PTFE-*like*, mantendo-se na região de passividade do aço. Esses resultados indicaram que o PTFE-*like* atuou como uma barreira física contra a ação deletéria do cloreto. Os diagramas de Nyquist apresentaram formato de semicírculos achatados e

incompletos, resultando em comportamentos mais resistivos que capacitivos, indicando a passagem iônica de solução pelos poros e vazios do recobrimento. A inserção da camada de alumina sobre o aço levou à queda nos valores de resistência à transferência de carga em relação ao aço nu, de  $3,12\text{k}\Omega\text{cm}^2$  para  $0,33\text{k}\Omega\text{cm}^2$ . Com a inserção da camada de PTFE-like, as resistências de transferência de carga e do filme de recobrimento aumentaram com o tempo de deposição do recobrimento orgânico, de  $17,2\text{k}\Omega\text{cm}^2$  (alumina/PTFE-like 15 minutos) para  $101\text{k}\Omega\text{cm}^2$  (alumina/PTFE-like 45 minutos) e de  $31,3\text{k}\Omega\text{cm}^2$  (alumina/PTFE-like 15 minutos) para  $51,4\text{k}\Omega\text{cm}^2$  (alumina/PTFE-like 45 minutos), respectivamente. Com o tempo de exposição, essas resistências diminuíram devido à absorção de eletrólito pelo recobrimento. As capacitâncias  $C_{dc}$  e  $C_r$  permitiram interpretações distintas. A capacitância  $C_{dc}$  para os corpos de prova recobertos, diminuiu duas ordens de grandeza em relação ao aço nu, indicando a redução do contato entre eletrólito e substrato, o que é esperado. Com o aumento do tempo de imersão ocorreu a absorção do eletrólito, o que causou a delaminação do recobrimento devido ao maior volume dos produtos de corrosão no fundo dos poros, aumentando as áreas de contato e, como consequência, a capacitância  $C_{dc}$ . A capacitância dos recobrimentos  $C_r$  é um parâmetro mais relacionado à absorção da água pelos recobrimentos do que o estado de degradação desses recobrimentos. Com o tempo de imersão, o valor dessa capacitância aumentou de acordo com a absorção do eletrólito. Portanto, os recobrimentos utilizados contribuíram para a proteção à corrosão, através de uma barreira física que retardou a difusão do eletrólito.

Considerando sua eficiência contra a corrosão, foi feita uma comparação de resistência relativa (por unidade de espessura) das resistências dos recobrimentos das amostras testadas com trabalhos semelhantes da literatura, submetidos a tempos semelhantes de exposição e eletrólito. Os recobrimentos de alumina e PTFE-like apresentaram valores de resistência de recobrimento relativa de duas a três ordens de grandeza maiores que os relatados na literatura. Adicionalmente, foi possível obter evidência da correlação entre as propriedades anticorrosivas e a molhabilidade, determinadas pela variação de ângulo de contato com as resistências e capacitâncias simuladas.

O presente estudo comprovou que as amostras contendo alumina e PTFE conferiram proteção contra a corrosão do aço 1020, além de baixa molhabilidade e facilidade de deposição. Adicionalmente, os custos materiais para a produção desses revestimentos são relativamente baixos e sua obtenção requer curto espaço de tempo. Esses resultados indicam que filmes em camadas de alumina e PTFE constituem promissores revestimentos anticorrosivos para o aço 1020.

## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] Sun, T., Feng, L., Gao, X., Jyang, L.; Bioinspired Surfaces with Special Wettability. *Acc. Chem. Res.* **2005**, 38, 644-652.
- [2] Li, X., Reinhoudt, D., Crego-Calama, M.; What do We Need for a Superhydrophobic Surface? A review on the recent progress in the preparation of superhydrophobic surfaces. *Chem. Soc. Rev.* **2007**, 36, 1350-1368.
- [3] Qu, M., Zhang, B., Song, S., Chen, L., et.al; Fabrication of Superhydrophobic Surfaces on Engineering Materials by a Solution-Immersion Process. *Adv. Funct. Mater.* **2007**, 17, 593-596.
- [4] Liu, X., Jiang, Z., Li, J., Zhang, Z., et.al; Super-Hydrophobic Property of Nano-Sized Cupric Oxide Films. *Surf. Coat. Tech.* **2010**, 204(20), 3200-3204.
- [5] Zhang, X., Shi, F., Niu, J., Jiang, Y., et.al; Superhydrophobic Surfaces: From Structural Control to Functional Application. *J. Mater. Chem.* **2008**, 18, 621-633.
- [6] Zhao, Q. Liu, Y., Wang, C.; Development and Evaluation of Electroless Ag-PTFE Composite Coatings with Anti-Microbial and Anti-Corrosion Properties. *Appl. Surf. Sci.* **2005**, 252, 1620-1627.
- [7] Nakajima, A., Hashimoto, K., Watanabe, T.; Recent Studies on Super-Hydrophobic Films. *Monatsh. Chem.* **2001**, 132, 31-41.
- [8] Strauss, J.A., Soave, P.A., Ribeiro, R.S., Horowitz, F.; Absorber and Self-Cleaning Surfaces on Modified Polymer Plates for Solar Harvesting in the Humid (Sub)Tropics. *Sol. Energy.* **2015**, 122, 579-586.
- [9] Yan, Y.Y., Gao, N., Barthlott, W.; Mimicking Natural Superhydrophobic Surfaces and Grasping the Wetting Process: a Review on Recent Progress in Preparing Superhydrophobic Surfaces. *Adv. Colloid. Interfac.* **2011**, 169, 80-105.
- [10] Toshev, B.V., Platikanov, D.; Wetting: Gibbs' Superficial Tension Revisited. *Colloid. Surf. A.* **2006**, 291, 177-180.
- [11] Takata, Y., Hidaka, S., Masuda, M., Ito, T.; Pool Boiling on a Superhydrophilic Surface. *Int. J. Energy Res.* **2003**, 27, 111-119.

- [12] Wenzel, R.N.; Resistance of Solids Surfaces to Wetting by Water. *Ind. Eng. Chem.* **1936**, 28(8), 988-994.
- [13] Cassie, A.B.D.; Contact Angles. *Discuss. Faraday Soc.* **1948**, 3, 11.
- [14] Burkarter, E., Saul, C.K., Thomazi, F., Cruz, N.C., et.al; Superhydrophobic Electrospayed PTFE. *Surf. Coat. Tech.* **2007**, 202, 194-198.
- [15] Cardoso, M.R., Tribuzi, V., Balogh, D.T., Misoguti, L., et.al; Laser Microstructuring for Fabricating Superhydrophobic Polymeric Surfaces. *Appl. Surf. Sci.* **2011**, 257, 3281-3284.
- [16] Ou, J., Liu, M., Li, W., Wang, F., et.al; Corrosion Behavior of Superhydrophobic Surfaces of Ti Alloys in Nacl Solutions. *App. Surf. Sci.* **2012**, 258, 4724-4728.
- [18] Manca, M., Cannavale, A., De Marco, L., Aricò, A.S., et. al.; Durable Superhydrophobic and Antireflective Surfaces by Trimethylsilanized Sílica Nanoparticles-Based Sol-Gel Processing. *Langmuir.* **2009**, 25(11), 6357-6362.
- [19] Song, H.J., Zhang, Z.Z., Men, X.H.; Superhydrophobic PEEK/PTFE Composite Coatings. *Appl. Phys. A.* **2008**, 91, 73-76.
- [20] Zhai, L., Cebeci F.C., Cohen, R.E, Rubner M.F.; Stable Superhydrophobic Coatings from Polyelectrolyte Multilayers. *Nano Lett.* **2004**, 4, 1349-1353.
- [21] Zhao, Q., Liu, Y., Abel, E.W.; Effect of Cu Content in Electroless Ni-Cu-P-PTFE Composite Coatings on their Anti-Corrosion Properties. *Mater. Chem. Phys.* **2004**, 87, 332-335.
- [22] Zhao, Q., Liu, Y., Müller-Steinhagen, H., Liu, G.; Graded Ni-P-PTFE Coatings and their Potential Applications. *Surf. Coat. Tech.* **2002**, 155, 279-284.
- [23] Srivastava, M., Basu, B.B.J., Rajam, K.S.; Improving the Hydrophobicity of ZnO by PTFE Incorporation. *J. Nanotech.* **2011**, 2011, 392754.
- [24] Zhang, Y.Y., Ge, Q., Yang, L.L., Shi, X.J., et.al.; Durable Superhydrophobic PTFE Films Through the Introduction of Micro- and Nanostructured Pores. *Appl. Surf. Sci.* **2015**, 339, 151-157.
- [25] Sun, T., Wang, G.J., Liu, H., Feng, L., Jiang, L. et.al.; Control Over the Wettability of an Aligned Carbon Nanotube Film. *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, 125, 14996.

- [26] Sarkar, D.K., Farzaneh, M., Paynter, R.W.; Superhydrophobic Properties of Ultrathin RF-Sputtered Teflon Films Coated Etched Aluminium Surfaces. *Mater. Letts.* **2008**, 62, 1226-1229.
- [27] Chatterjee, M.B., Pruneau, C., Rangacharyulu, C., ST-Pierre, C.; Self-Supporting Carbon Targets by E-gun Evaporation. *Nucl. Instrum. Methods.* **1984**, 227, 15-18.
- [28] Hosono, E., Fujihara, S., Honma, I., Zhou, H.S.; Superhydrophobic Perpendicular Nanopin Film by the Bottom-up Process. *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, 127, 13458-13459.
- [29] Zhang, Y., Yang, G.H., Kang, E.T.; Neoh, K.G.; Deposition of Fluoropolymer Films on Si (100) Surfaces by RF Magnetron Sputtering of Poly(tetrafluoroethylene). *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, 18, 6373-6380.
- [30] Khoo, H.S., Tseng, F.G.; Engineering the 3D Architecture and Hydrophobicity of Methyltrichlorosilane Nanostructures. *Nanotechnology.* **2008**, 19, 345603.
- [31] Roach, P., Shirtcliffe, N.J., Newton M.I.; Progress in Superhydrophobic Surface Development. *Soft Matter.* **2008**, 4, 224-240.
- [32] Celia, E., Darmanin, T., Givenchy, E.T., Amigoni, S., et.al.; Recent Advances in Designing Superhydrophobic Surface. *J. Colloid. Interf. Sci.* **2013**, 402, 1-18.
- [33] Jeevahan, J., Chandrasekaran, M., Joseph, G.B., Durairaj, R.B., et.al.; Superhydrophobic Surfaces: a Review on Fundamentals, Applications and Challenges. *J. Coat. Technol. Res.* **2018**, 15(2), 231-250.
- [34] Yao, L., He, J.; Recent Progress in Antireflection and Self-cleaning Technology – from Surface Engineering to Functional Surfaces. *Prog. Mater. Sci.* **2014**, 61, 94-143.
- [35] Camargo, K.C., Michels, A.F., Rodembusch, F.S., Horowitz, F.; Multi-Scale Structured, Superhydrophobic and Wide-Angle, Antireflective Coating in the Near-Infrared Region. *Chem. Commun.* **2012**, 48, 4992-4994.
- [36] Wei, Y., Hongtao, L., Wei, Z.; Preparation of Anti-corrosion Superhydrophobic Coatings by a Fe-based Micro/Nano Composite Electro-brush Plating and Blackening Process. *RSC Adv.* **2015**, 5, 103000-103012.

- [37] Ejenstam, L., Ovaskainen, L., Rodriguez-Meizoso, I., Wagberg, L., et.al.; The Effect of Superhydrophobic Wetting State on Corrosion Protection – The AKD Example. *J. Colloid Interfac. Sci.* **2013**, 412, 56-64.
- [38] Sun, Z., Liao, T., Liu, K., Jiang, L.; Fly-eye Inspired Superhydrophobic Anti-fogging Inorganic Nanostructures. *Small.* **2014**, 10(15), 3001-3006.
- [39] Feng, X.J., Jiang, L.; Design and Creation of Superwetting/Antiwetting Surfaces. *Adv. Mater.* **2006**, 18, 3063-3078.
- [40] Yang, H., Pi, P., Cai, ZQ., Wen, X., et. al.; Facile Preparation of Super-Hydrophobic and Super-Oleophilic Silica Film on Stainless Steel Mesh Via Sol-Gel Process. *Appl. Surf. Sci.* **2010**, 256, 4095-4102.
- [41] Cheng, Y.T., Rodak, D.E., Wong, C.A., Hayden, C.A.; Effects of Micro- and Nano-Structures on the Self-cleaning Behavior of Lotus Leaves. *Nanotechnology.* **2006**, 17, 1359-1362.
- [42] Bhushan, B., Jung, Y.C.; Wetting, Adhesion and Friction of Superhydrophobic and Hydrophilic Leaves and Fabricated Micro/Nanopatterned Surfaces. *J. Phys-Condens. Mat.* **2008**, 20, 225010.
- [43] Brassard, J.D., Sarkar, D.K., Perron, J., Audibert-Hayet, A., et.al.; Nano-micro Structured Superhydrophobic Zinc Coating on Steel for Prevention of Corrosion and Ice Adhesion. *J. Colloid Interfac. Sci.* **2015**, 447, 240-247.
- [44] Boinovich, L.B., Gnedekov, S.V., Alpysbaeva, D.A., Egorkin, V.S., et.al.; Corrosion Resistance of Composite Coatings on Low Carbon-Steel Containing Hydrophobic and Superhydrophobic Layers in Combination with Oxide Layers. *Corros. Sci.* **2012**, 55, 238-245.
- [45] Tadros, A.B., Abd el Nabey, B.A.; Marine Anti-Corrosion Paints Based on Thiouracil Compounds. *Anti-Corros. Methods. Mater.* **2000**, 47(4), 211-214.
- [46] Panossian, Z., de Almeida, N.L., de Souza, R.M.F., Pimenta, G.S., et.al.; Corrosion of Carbon Steel Pipes and Tanks by Concentrated Sulfuric Acid: a Review. *Corros. Sci.* **2012**, 58, 1-11.

- [47] Phan, T.T., Bentiss, F., Jama, C.; Effects of Sol-Gel Process Parameters on the Anticorrosive Performance of Phosphosilicate Hybrid Coatings for Carbon Steel: Structural and Electrochemical Studies. *New J. Chem.* **2018**, 42, 13442-13452.
- [48] Santos, F.C., Harb, S.V., Menv, M.J., Turq, V., et.al.; On the Structure of High Performance Anticorrosive PMMA-Siloxane-Silica Hybrid Coatings. *RSC Adv.* **2015**, 5, 106754-106763.
- [49] Sorensen, P.A., Kiil, S., Dam-Johansen, K., Weinell, C.E.; Anticorrosive Coatings: a Review. *J. Coat. Technol. Res.* **2009**, 6(2), 135-176.
- [50] Nie, X., Meletis, E.I., Jiang, J.C., Leyland, A., et.al.; Abrasive Wear/Corrosion Properties and TEM Analyses of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Coatings Fabricated Using Plasma Electrolysis. *Surf. Coat. Tech.* **2002**, 149, 245-251.
- [51] Sherebrennikova, I., Lee, S., White, H.S.; Visualization and Characterization of Electroactive Defects in the Native Oxide Film on Aluminium. *Faraday Discuss.* **2002**, 121, 199-210.
- [52] Adbulagatov, A.I., Yan, Y., Cooper, J.R., Zhang, Y., et.al.; Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and TiO<sub>2</sub> Atomic Layer Deposition on Copper for Water Corrosion Resistance. *Appl. Mater. Interfaces.* **2011**, 3, 4593-4601.
- [53] Redon, R., Vázquez-Olmos, A., Mata-Zamora, M.E., Ordóñez-Medrano, A., et.al.; Contact Angle Studies on Anodic Porous Alumina. *J. Colloid. Interfac. Sci.* **2005**, 287, 664-670.
- [54] Cassie, A.B.D., Baxter, S.; Wettability of Porous Surfaces. *Trans. Faraday Soc.* **1944**, 40, 546-551.
- [55] Pease, D.C.; The Significance of the Contact Angle in Relation to the Solid Surface. *J. Phys. Chem.* **1945**, 49(2), 107-110.
- [56] Johnson, R.E., Dettre, R.H.; Contact Angle Hysteresis. *J. Phys. Chem.* **1964**, 68(7), 1744-1750.
- [57] Barthlott, W., Ehler, N.; Raster-Elektronenmikroskopie der Epidermis-Oberflächen von Spermatophyten. *Tropische und subtropische Pflanzenwelt (Akad. Wiss. Lit. Mainz)*, **1977**, 19, 110.

- [58] Wang, T., Chang, L., Zhuang, L., Yang, S., et.al.; A Hierarchical and Superhydrophobic ZnO/C Surface Derived from a Rice-Leaf Template. *Monatsh Chem.* **2014**, 145, 65-69.
- [59] Feng, X.J., Jiang, L.; Design and Creation of Superwetting/Antiwetting Surfaces. *Adv. Mater.* **2006**, 18, 3063-3078.
- [60] Wenzel, R.N.; Surface Roughness and Contact Angle. *J. Phys. Colloid Chem.* **1949**, 53(9), 1466-1467.
- [61] Bayer, I.S., Fragouli, D., Martorana, P.J., Martiradonna, L., et.al. Solvent Resistant Superhydrophobic Films from Self-Emulsifying Carnuba Wax-Alcohol Emulsions. *Soft Matter.* **2011**, 7, 7939-7943.
- [62] Feng, L., Li, S., Li, Y., Li, H., et.al; Super-Hydrophobic Surfaces: from Natural to Artificial. *Adv. Mater.* **2002**, 14(24), 1857-1860.
- [63] Luz, A.P., Ribeiro, S., Pandolfelli, V.C.; Uso da Molhabilidade na Investigação do Comportamento de Corrosão de Materiais Refratários. *Cerâmica.* **2008**, 54, 174-179.
- [64] Chidambaram, P.R., Edwards, G.R., Olson, D.L.; Thermodynamic Criterion to Predict Wettability at Metal-Alumina Interfaces. *Metal. Trans. B.* **1992**, 23B, 215-220.
- [65] Gindl, M.; A comparison of different methods to calculate the surface free energy of wood using contact angle measurements, *Colloid. Surface A.* **2001**, 181, 279-287.
- [66] Motta, F.V., Balestra, R.M., Ribeiro, S., Taguchi, S.P.; Wetting Behavior of SiC Ceramics. Part I  $E_2O_3/Al_2O_3$  Additive System. *Mater. Lett.* **2004**, 58, 2805-2809.
- [67] Nascimento, R.M., Martinelli, A.E., Buschinelli, A.J.A.; Review Article: Recent Advances in Metal-Ceramic Brazing. *Cerâmica.* **2003**, 49, 178-198.
- [68] Hadian, A.M., Drew, A.L.; Thermodynamic Modeling of Wetting at Silicon Nitride/Ni-Cr-Si Alloy Interfaces. *Mater. Sci. Eng.* **1994**, A189, 209-217.
- [69] Nowok, J.W.; Mass Transport Phenomena at the Liquid Metal/Substrate (Metal Carbide). *Mater. Sci. Eng. A.* **1997**, 232(1-2), 157-162.
- [70] Ramezanzadeh, B., Raeisi, E., Madahvian, M.; Studying Various Mixtures of 3-Aminopropyltriethoxysilane (APS) and Tetraethylorthosilicate (TEOS) Silanes on the

Corrosion Resistance of Mild Steel and Adhesion Properties of Epoxy Coating. *Int. J. Adhes. Adhes.* **2015**, 63, 166-176.

[71] Aneziris, C.G., Homola, F.; *High Temperature Wettability of Refractories in Contact with Melts*, Handbook, German Ceram. Soc., Technical Ceramic Materials: Kriegesmann, **2005**, p1-32.

[72] Jeevahan, J., Chandrasekaran, M., Britto Joseph, G., Durairaj, R.B., et.al.; Superhydrophobic Surfaces: a Review on Fundamentals, Applications and Challenges. *J. Coat. Technol. Res.* **2018**, 15(2), 231-250.

[73] Hönes, R., Rühle, J.; Extending The Lotus Effect: Repairing Superhydrophobic Surfaces After Contamination or Damage by Chic Chemistry. *Langmuir.* **2018**, 34(29), 8661.

[74] Blondiaux, N., Scolan, E., Popa, A.M., Gavillet, J., et.al; Fabrication of Superhydrophobic Surfaces with Controlled Topography and Chemistry. *Appl. Surf. Sci.* **2009**, 256S, S46-S53.

[75] Liu, M., Yang, D., Qu, Y.; Preparation of Super Hydrophobic Silica Aerogel and Study on this Fractal Structure. *J. Non-cryst. Solids.* **2008**, 354, 4927-4931.

[76] Weibel, D.E., Michels, A.F., Feil, A.F., Amaral, L., et.al; Adjustable Hydrophobicity of Al Substrates by Chemical Surface Functionalization of Nano/Microstructures. *J. Phys. Chem. C.* **2010**, 114, 13219-13225.

[77] Sas, I., Gorga, R.E., Joines, J.A., Thoney, K.A.; Literature Review on Superhydrophobic Self-Cleaning Surfaces Produced by Electrospinning. *J. Polym. Sci. Pol. Phys.* **2012**, 50, 824-845.

[78] Michels, A. F., Weibel, D. E., Jardim, P.L.G., Horowitz, F.; *Filmes Superhidrofóbicos*. In: A.R. Pohlmann; C.O. Petter; N.M. Balzarette; S.S. Guterres. (Org.). Tópicos em Nanociência e Nanotecnologia. P. Alegre, **2008**, v. 1, 67-78.

[79] Chen, Y., Zhang, Y., Shi, L., Li, J., et.al.; Transparent Superhydrophobic/Superhydrophilic Coatings for Self-cleaning and Anti-fogging. *Appl. Phys. Lett.* **2012**, 101, 033701.

[80] Gao, L., MacCarthy, T.J.; The “Lotus Effect” Explained: Two Reasons Why Two Length Scales of Topography Are Important. *Langmuir.* **2006**, 22, 2966-2967.

- [81] Zanchetta, M., Michels, A.F., Weibel, D.E., Horowitz, F.; *A nanoestrutura e a Dinâmica da Superhidrofobicidade*. In: N.M. Balzaretti. (Org.). Tópicos em Nanociência e Nanotecnologia. Porto Alegre, **2011**, v. 2, p. 113-124.
- [82] Furmidge, C.G.L.J.; The Sliding of Liquid Drops on Solid Surfaces and a Theory for Spray Retention. *J. Colloid Sci.* **1962**, 17, 309-324.
- [83] Peters, A.M., Pirat, C., Sbragaglia, M., Borkent, B.M., et.al.; Cassie-Baxter to Wenzel State Wetting Transition: Scaling of the Front Velocity. *Eur. Phys. J.* **2009**, E29, 391-397.
- [84] Balani, K., Batista, R.G., Lahiri, D., Agarwal, A.; The Hydrophobicity of a Lotus Leaf: a Nanomechanical and Computational Approach. *Nanotechnology*. **2009**, 20, 305707.
- [85] Barthlott, W., Neinhuis, C.; Purity of Sacred Lotus or Escape from Contamination in Biological Surfaces. *Planta*. **1997**, 202, 1-7.
- [86] Giljean, S., Bigerelle, M., Anselme, K., Haidara, H.; New Insights on Contact Angle/Roughness Dependence on High Surface Energy Materials. *Appl. Surf. Sci.* **2011**, 257, 9631-9638.
- [87] Voronov, R.S., Papavassiliou, D.V., Lee, L.L.; Review of Fluid Slip Over Superhydrophobic Surfaces and its Dependence on the Contact Angle. *Ind. Eng. Chem. Res.* **2008**, 47, 2455-2477.
- [88] Grundke, K., Pöschel, K., Synytska, A., Frenzel, R., et.al.; Experimental Studies of Contact Angle Hysteresis Phenomena on Polymer Surfaces – Towards the Understanding and Control Wettability for Different Applications. *Adv. Colloid. Interfac. Sci.* **2015**, 222, 350-376.
- [89] ISO 9226. *International Standards Organization*, Geneve, **1998**.
- [90] Pistorius, P.C., Burstein, G.T.; Metastable Pitting Corrosion of Stainless Steel and the Transition to Stability. *Philos. T. Roy. Soc. A.* **1992**, 341, 531.
- [91] Appleman, B.; Survey of Accelerated Test Methods for Anti-Corrosive Coating Performance. *J. Coat. Technol.* **1990**, 62, 57.

- [92] Knudsen, O.O., Steinsmo, U., Bjordal, M., Nijjer, S.; Accelerated Testing: Correlation Between Four Accelerated Test and Five Years of Offshore Field Testing. *J. Protect. Coat. Linings*. **2001**, 52.
- [93] Jones, D.A.; *Principles and Prevention of Corrosion*; Prentice Hall: Upper Saddle River, **1992**, p.1.
- [94] Wroblowa, H., Qaderi, S.; Mechanism and Kinetics of Oxygen Reduction on Steel. *J. Electroanal. Chem.* **1990**, 279, 231-233.
- [95] Lide, D.R.; *Handbook of Chemistry and Physics*; Taylor and Francis: Boca Raton, **2007**, p.1.
- [96] Kjernsmo, D., Kleven, K., Scheie, J.; *Corrosion Protection*; Bording A/S: Copenhagen, **2003**, p.1.
- [97] Zhang, R., Chen, H., Cao, H., Huang, C.M., et.al.; Degradation of Polymer Coating Systems Studied by Positron Annihilation Spectroscopy. IV. Oxygen Effect of UV Irradiation. *J. Polym. Sci.* **2001**, 39, 2035-2037.
- [98] Pospisil, J., Nespurek, S.; Photostabilization of Coatings: Mechanisms and Performance. *Prog. Polym. Sci.* **2000**, 25, 1261.
- [99] Thomas, N.L.; The Barrier Properties of Paint Coatings. *Prog. Org. Coat.* **1991**, 19, 101-102.
- [100] Vilche, J.R., Bucharsky, E.C., Guidice, C.; Application of EIS and SEM to Evaluate the Influence of Pigment Shape and Content in ZRP Formulation on the Corrosion Prevention of Naval Steel. *Corros. Sci.* **2002**, 44, 1287.
- [101] Hare, C., Steele, M., Collins, S.P.; Zinc Loadings, Cathodic Protection, and Post-Cathodic Protective Mechanisms in Organic Zinc-Rich Metal Primers. *J. Protect. Coat. Linings*, **2001**, 54.
- [102] Stammitti-Scarpone, A., Costa, E.J.; Solid-Liquid-Liquid Wettability and its Prediction with Surface Free Energy Models. *Adv. Colloid Interface Sci.* **2019**, 264, 28.
- [103] Su, Q., Chang, S., Zhao, Y., Zheng, H., et.al.; A Review of Loop Heat Pipes for Aircraft Anti-Icing Applications. *Appl. Therm. Eng.* **2018**, 130, 528.

- [104] Durán, I.R., Laroche, G.; Water Drop-Surface Interactions as the Basis for the Design of Anti-Fogging Surfaces: Theory, Practice and Applications Trends. *Adv. Colloid Interface Sci.* **2019**, 263, 68.
- [105] Seok, S.I., Kim, J.H., Choi, K.H., Hwang, Y.Y.; Preparation of Corrosion Protective Coatings on Galvanized Iron from Aqueous Inorganic–Organic Hybrid Sols by Sol–Gel Method. *Surf. Coat. Technol.* **2006**, 200, 3467-3468.
- [106] Ballard, R.L., Williams, J.P., Njus, J.M., Kiland, B.R., et.al.; Inorganic-Organic Hybrid Coatings with Mixed Metal Oxides. *Eur. Polym. J.* **2001**, 37, 381.
- [107] Schottner, G.; Hybrid Sol–Gel-Derived Polymers: Applications of Multifunctional Materials. *Chem. Mater.* **2001**, 342213, 3422.
- [108] Guglielmi, M.; Sol–Gel Coatings on Metals. *J. Sol–Gel Sci. Technol.* **1997**, 8, 443-444.
- [109] Voevodin, N.N., Grebasch, N.T., Soto, W.S., Kasten, L.S., et.al.; An Organically Modified Zirconate Film as a Corrosion Resistant Treatment for Aluminum 2024-T3. *Prog. Org. Coat.* **2001**, 41, 287.
- [110] Barton, K.; *Protection Against Atmospheric Corrosion*; John Wiley: New York, **1976**, p. 106.
- [111] Morgans, W.M.; *Outlines of Paint Technology Vol. 2 – 2nd edition*; Charles Griffen: USA, **1984**, p.1.
- [112] Banfield, T.A.; *Marine Finishes*, OCCA Monograph No 1, Oil and Colour Chemists Association, **1980**, p.1.
- [113] Amirudin, A., Thierry, D.; Application of Electrochemical Impedance Spectroscopy to Study the Degradation of Polymer-Coated Metals. *Prog. Org. Coat.* **1995**, 26, 1-28.
- [114] Bacon, R.C., Smith, J.J., Rugg, F.M.; Electrolytic Resistance in Evaluating Protective Merit of Coatings on Metals. *Ind. Eng. Chem.* **1948**, 40, 161.
- [115] Mayne, J.E.O., Mills, D.J.; Effect of Substrate on Electrical Resistance of Polymer Films, *J. Oil. Colour Chem. Assoc.* **1975**, 58, 155.

- [116] Schmidt, H., Jonschker, G., Goedicke, S., Menning, M.; The Sol–Gel Process as a Basic Technology for Nanoparticle Dispersed Inorganic-Organic Composites. *J. Sol–Gel Sci. Technol.* **2000**, 19, 39-41.
- [117] Hofacker, S., Metchel, M., Mager, M., Kraus, H.; Sol–Gel: A New Tool for Coatings Chemistry. *Prog. Org. Coat.* **2002**, 45, 159.
- [118] Nguyen, T., Hubbard, J.B., McFadden, G.B.; Mathematical Model for the Cathodic Blistering of Organic Coatings on Steel Immersed in Electrolytes. *J. Protect. Coat. Linings.* **1991**, 63, 43.
- [119] Funke, W.; Towards Environmentally Acceptable Corrosion Protection by Organic Coating Problems and Realization. *J. Coat. Technol.* **1983**, 55, 31.
- [120] van Laar, J.A.; Blistering of Painted Steel. *Paint Varnish Prod.* **1961**, 51, 31.
- [121] Mirhashemihaghighi, S., Swiatowska, J., Maurice, V., Seyeux, A., et.al.; Corrosion Protection of Aluminium by Ultra-Thin Atomic Layer Deposited Alumina Coatings. *Corros. Sci.* **2016**, 106, 16-24.
- [122] Zaraveh, M.A., Sarhan, A.A.D.M., Karimzadeh, R., Kuldip Singh, R.S.A.; Analysis of Corrosion Protection Behavior of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-TiO<sub>2</sub> Oxide Ceramic Coating on Carbon Steel Pipes for Petroleum Industry. *Ceram. Int.* **2018**, 44 (6), 5967-5975.
- [123] Wan, Y., Yu, Y., Cao, L., Zhang, M., et.al.; Corrosion and Tribological Performance of PTFE-Coated Electroless Nickel Boron Coatings. *Surf. Coat. Tech.* **2016**, 307, 316-323.
- [124] Wu, H., Qasim, A.M., Xiao, S., Huang, Q., et.al.; Magnetron-Sputtered Fluorocarbon Polymeric Film on Magnesium for Corrosion Protection. *Surf. Coat. Tech.* **2018**, 352, 437-444.
- [125] Sidebottom, M.A., Pitenis, A.A., Junk, C.P., Kasprzak, D.J., et.al.; Ultralow Wear Perfluoroalkoxy (PFA) and Alumina Composites. *Wear.* **2016**, 362-363, 179-185.
- [126] Pitenis, A.A., Harris, K.L., Junk, C.P., Blackman, G.S., et.al.; Ultralow Wear PTFE and Alumina Composites: it is All About Tribochemistry. *Tribol. Lett.* **2015**, 57(4), 1-8.
- [127] Oladoye, A.M., Carton, J.G., Baroutaji, A., Obeidi, M., et.al.; Corrosion and Wear Resistance of PTFE-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Coatings Deposited on Aluminium Alloy by a Microblasting

Process. In: *The Minerals, Metals & Materials Series (eds) TMS 2019 148th Annual Meeting & Exhibition Supplemental Proceedings. The Minerals, Metals & Materials Series. Springer, Cham. 2019, 755-762.*

[128] Kelly, R.G., Scully, J.R., Shoesmith, D.W., Buchheit, R.G.; *Electrochemical Techniques in Corrosion Science and Engineering*; Marcel Dekker, Inc: New York, **2003**, 426p.

[129] Gentil, V.; *Corrosão*; LTC Editora: Rio de Janeiro, **2003**, 341p.

[130] Niya, S.M.R., Hoorfar, M.; On a Possible Physical Origin of the Constant Phase Element. *Electrochim. Acta.* **2016**, 188, 98.

[131] Roberge, P.R.; *Handbook of Corrosion Engineering*; McGrall-Hill: New York, **2000**, p.14-16.

[132] Shoar Abouzari, M.R., Berkemeier, F., Schimitz, G., Wilmer, D.; On the Physical Interpretation of Constant Phase Element. *Solid. State Ionics.* **2009**, 180, 922.

[133] Hirschorn, B., Orazem, M.E., Tribollet, B., Vivier, V., et.al.; Determination of Effective Capacitance and Film Thickness from Constant Phase Element Parameters. *Electrochim. Acta.* **2010**, 55, 6218.

[134] Hsu, C.H., Mansfeld, F.; Concerning the Conversion of the Constant Phase Element Parameter  $Y_0$  into a Capacitance. *Corrosion*, **2001**, 57, 747.

[135] Brasher, D.M., Kingsbury, A.H.; Electrical Measurements in the Study of Immersed Paint Coatings on Metal. I. Comparison between Capacitance and Gravimetric Methods of Estimating Water-Uptake. *J. Appl. Chem.* **1954**, 4, 62.

[136] Scully, J.R.; Electrochemical Impedance of Organic-Coated Steel: Correlation of Impedance Parameters with Long-Term Coating Deterioration. *J. Electrochem. Soc.* **1989**, 136, 979.

[137] Walter, G.W.; The Application of Impedance Methods to Study the Effects of Water Uptake and Chloride Ion Concentration on the Degradation of Paint Films – I. Attached Films. *Corros. Sci.* **1991**, 32, 1059-1075.

- [138] Frechete, E., Compere, C., Ghali, E.; Evaluation of the Corrosion Resistance of Painted Steels by Impedance Measurements. *Corros. Sci.* **1992**, 33, 1067.
- [139] Mischczyk, A.; *Progress in the Understanding and Prevention of Corrosion*; The Institute of Materials, London: UK, **1993**, p. 273.
- [140] Walter, G.W.; A Review of Impedance Plot Methods Used for Corrosion Performance Analysis of Painted Metals. *Corros. Sci.* **1986**, 26, 681-690.
- [141] Armstrong, R.D., Wright, J.D.; Impedance Studies of Poly Ethylmethacrylate Coatings Formed Upon Tin-Free Steel. *Corros. Sci.* **1992**, 33, 1529.
- [142] Walter G.W.; Application of Impedance Measurements to Study Performance of Painted Metals in Aggressive Solutions. *J. Electroanal. Chem.* **1981**, 118, 259.
- [143] Kendig, M.W., Leidheiser H.; The Electrical Properties of Protective Polymer Coatings as Related to Corrosion of the Substrate. *J. Electrochem. Soc.* **1976**, 123, 982.
- [144] Fastrup, B., Saarnak, A.; AC Impedance of Painted and Scribed Steel Panels under Atmospheric Exposure. *Prog. Org. Coat.* **1988**, 16, 277.
- [145] Dawson, J.L., John, D.G.; Diffusion Impedance – an Extended General Analysis. *J. Electroanal. Chem.* **1980**, 110, 37.
- [146] Huang, J., Liu, Y., Yuan, J., Li, H.; Al/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Composite Coating Deposited by Flame Spraying for Marine Applications: Alumina Skeleton Enhances Anti-corrosion and Wear Performances. *J. Therm. Spray Techn.* **2014**, 23(4), 676-683.
- [147] Michels, A.F., Soave, P.A., Nardi, J.A., Jardim, P.L.G., et.al. Adjustable, (Super)Hydrophobicity by E-beam Deposition of Nanostructured PTFE on Texturized Silicon Surfaces. *J. Mater. Sci.* **2016**, 51, 1316-1323.
- [148] Yildirim Erbil, H.; Evaporation of Pure Liquid Sessile and Spherical Suspended Drops: a Review. *Adv. Colloid. Interfac. Sci.* **2012**, 170, 67-86.
- [149] Camargo, K.C.; *Filmes superhidrofóbicos e Antirrefletores em Largo Espectro*. Tese (Doutorado em Física) – Instituto de Física, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, **2012**, 97f.

- [150] Mannheimer, W.A.; *Microscopia dos Materiais*; Sociedade Brasileira de Microscopia e Microanálise, E-papers Serviços Editoriais, **2002**.
- [151] Agilent Technologies 5500 Scanning Probe Microscopy User's guide. Agilent Technologies Inc. **2008**. p22.
- [152] Ben Amor, S., Baud, G., Jacquet, M., Nancé, G., et.al.; XPS Characterization of Plasma-Treated and Alumina-Coated PMMA. *Appl. Surf. Sci.* **2000**, 153, 172-180.
- [153] Dablemont, C., Lang, P., Mangeney, C., Piquemal, J.Y., et.al.; FTIR and XPS Study of Pt Nanoparticle Functionalization and Interaction with Alumina. *Langmuir.* **2008**, 24, 5832.
- [154] Liu, B., Jiang, B.Y., Fu, Y., Cheng, D.J., et.al.; Alumina, Aluminium Nitride and Aluminium Composite Coating on 0.45% C Steel by Using a Plasma Source Ion Implantation And Deposition (PSII&D) System. *Thin solid film.* **1999**, 349, 110-112.
- [155] Chen, J.R., Wakida, T.; Studies on the Surface Free Energy and Surface Structure of PTFE Film Treated with Low Temperature Plasma. *J. Appl. Polym. Sci.* **1997**, 63, 1733-1739.
- [156] Valcarce, M.B.; Vázquez, M.; Carbon Steel Passivity Examined in Alkaline Solutions: The Effect of Chloride and Nitrite Ions. *Electrochim. Acta.* **2008**, 53, 5007-5015.
- [157] Obota, I.B., Macdonald, D.D., Gasema, Z.M.; Density Functional Theory (DFT) as a Powerful Tool for Designing New Organic Corrosion Inhibitors. Part 1: An Overview. *Corros. Sci.* **2015**, 99, 1-30.
- [158] Zaferani, S.H., Zaarei, D., Danaee, I., Mehrabian, N.; The Effect of Organosilane on Corrosion Resistance of Epoxy Coating Containing Cerium Nitrate. *J. Adhes. Sci. Technol.* **2013**, 28(2), 151-160.
- [159] Liu, Z., Chu, Z., Chen, X., Dong, Y., et.al.; Electrochemical Impedance Studies on Tribocorrosion Behavior of Plasma-Sprayed Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Coatings. *J. Therm. Spray. Techn.* **2015**, 24(5), 878-884.
- [160] Wang, Y., Jiang, Z., Yao, Z., Tang H.; Microstructure and Corrosion Resistance of Ceramic Coating on Carbon Steel Prepared by Plasma Electrolytic Oxidation. *Surf. Coat. Tech.* **2010**, 204, 1685-1688.

[161] Lin, C.H., Duh, J.G.; Electrochemical Impedance Spectroscopy (EIS) Study on Corrosion Performance of CrAlSiIn Coated Steels in 3.5%Wt NaCl Solution. *Surf. Coat. Tech.* **2009**, 204, 784-787.

[162] Alibakhshi, E., Akbarian, M., Ramezanzadeh, M., Ramezanzadeh, B., et.al.; Evaluation of the Corrosion Protection Performance of Mild Steel Coated with Hybrid Sol-Gel Silane Coating in 3.5%wt NaCl Solution. *Prog. Org. Coat.* **2018**, 123, 190-200.

## ANEXO A – CIRCUITOS EQUIVALENTES REFERENTES AO AJUSTE NOS DIAGRAMAS NYQUIST

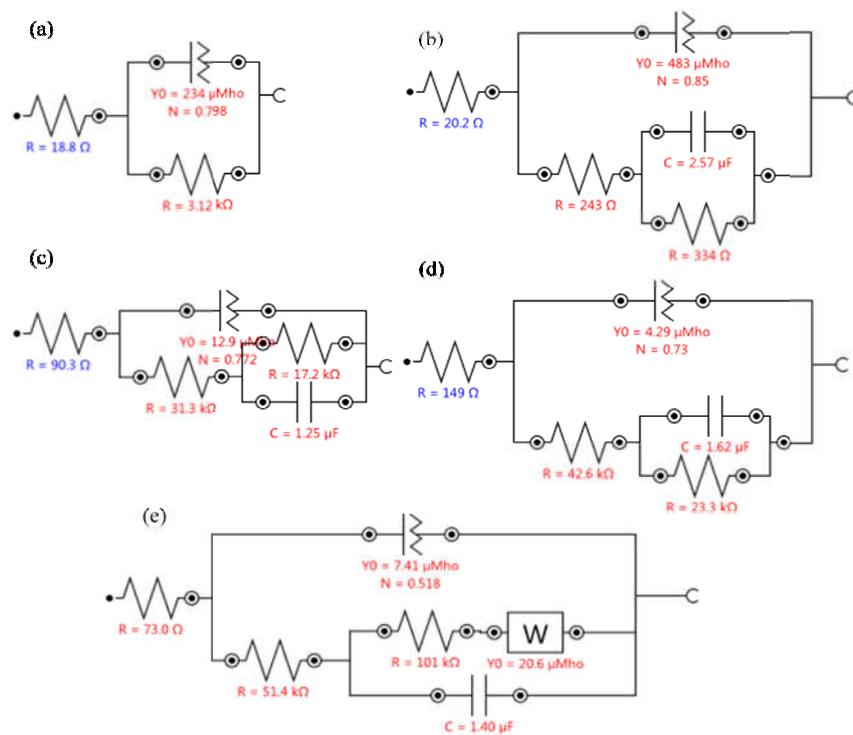


Figura 39 - Circuitos elétricos equivalentes para as amostras (a) sem recobrimento; recobertas com (b) alumina e PTFE-like depositado por (c) 15 minutos, (d) 30 minutos e (e) 45 minutos, para 0,25h em contato com o eletrólito.

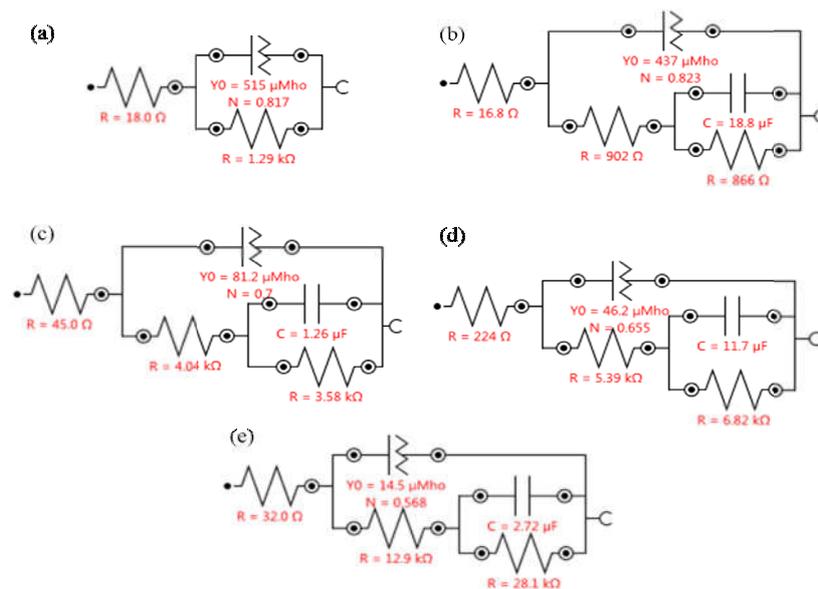


Figura 40 - Circuitos elétricos equivalentes para as amostras (a) sem recobrimento; recobertas com (b) alumina e PTFE-like depositado por (c) 15 minutos, (d) 30 minutos e (e) 45 minutos, para 1h em contato com o eletrólito.

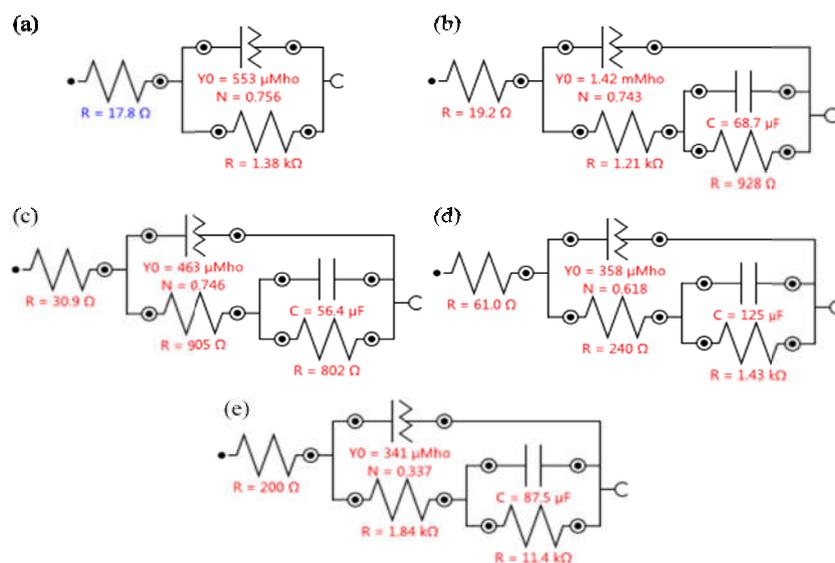


Figura 41 - Circuitos elétricos equivalentes para as amostras (a) sem recobrimento; recobertas com (b) alumina e PTFE-like depositado por (c) 15 minutos, (d) 30 minutos e (e) 45 minutos, para 24h em contato com o eletrólito.

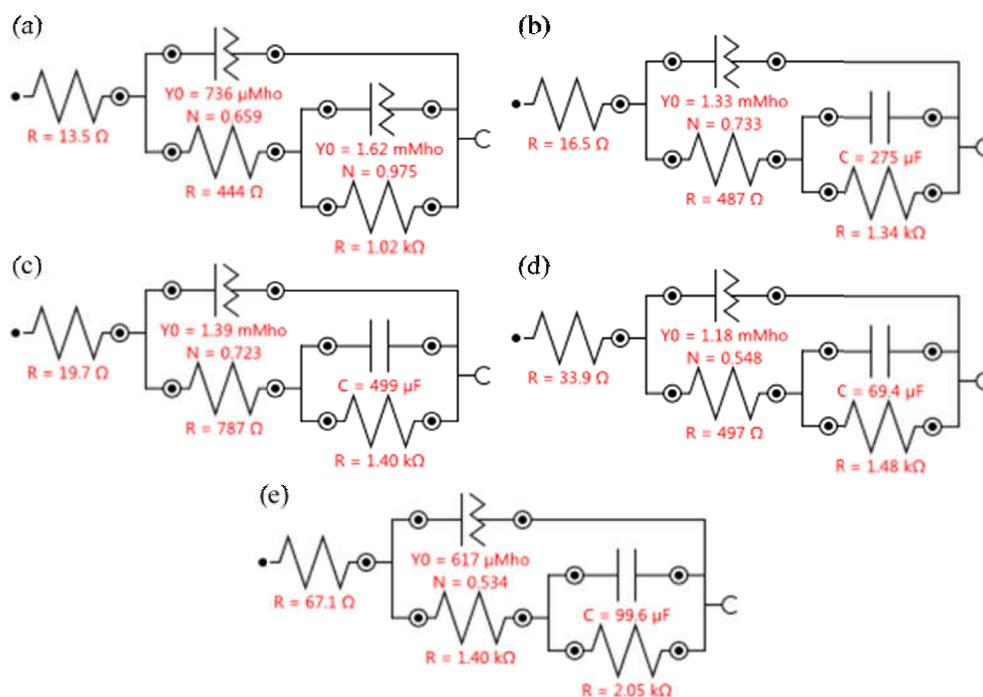


Figura 42 - Circuitos elétricos equivalentes para as amostras (a) sem recobrimento; recobertas com (b) alumina e PTFE-like depositado por (c) 15 minutos, (d) 30 minutos e (e) 45 minutos, para 168h em contato com o eletrólito.

## ANEXO B – DIAGRAMAS COMPLEMENTARES REFERENTES AOS PARÂMETROS OBTIDOS PELA TÉCNICA EIE

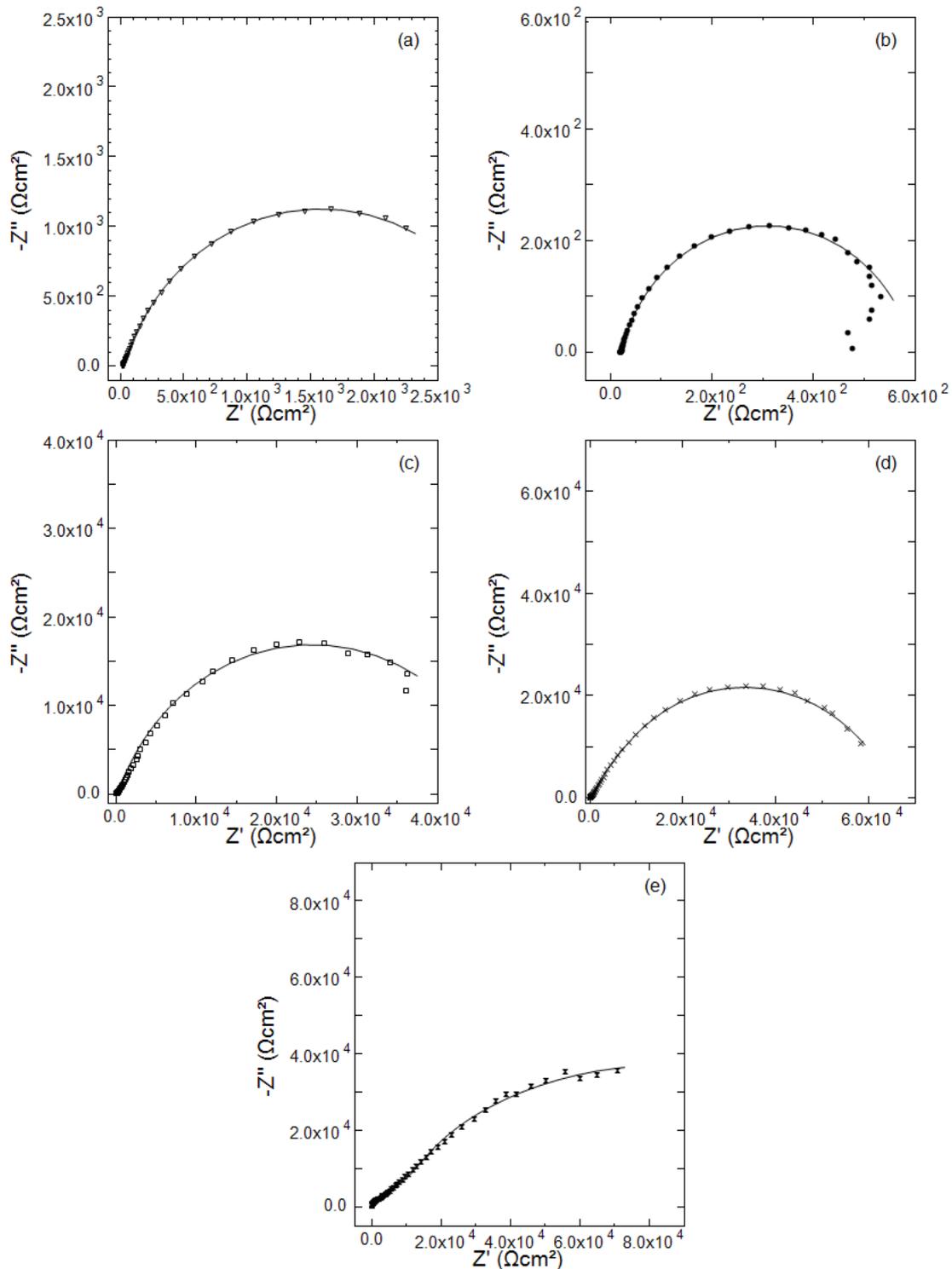


Figura 43 - Diagramas Nyquist com ajustes do circuito elétrico equivalente para as amostras (a) sem recobrimento e recobertas com PTFE-like depositado sobre alumina por (b) 0 minuto, (c) 15 minutos, (d) 30 minutos e (e) 45 minutos, em contato com eletrólito por 0,25h.

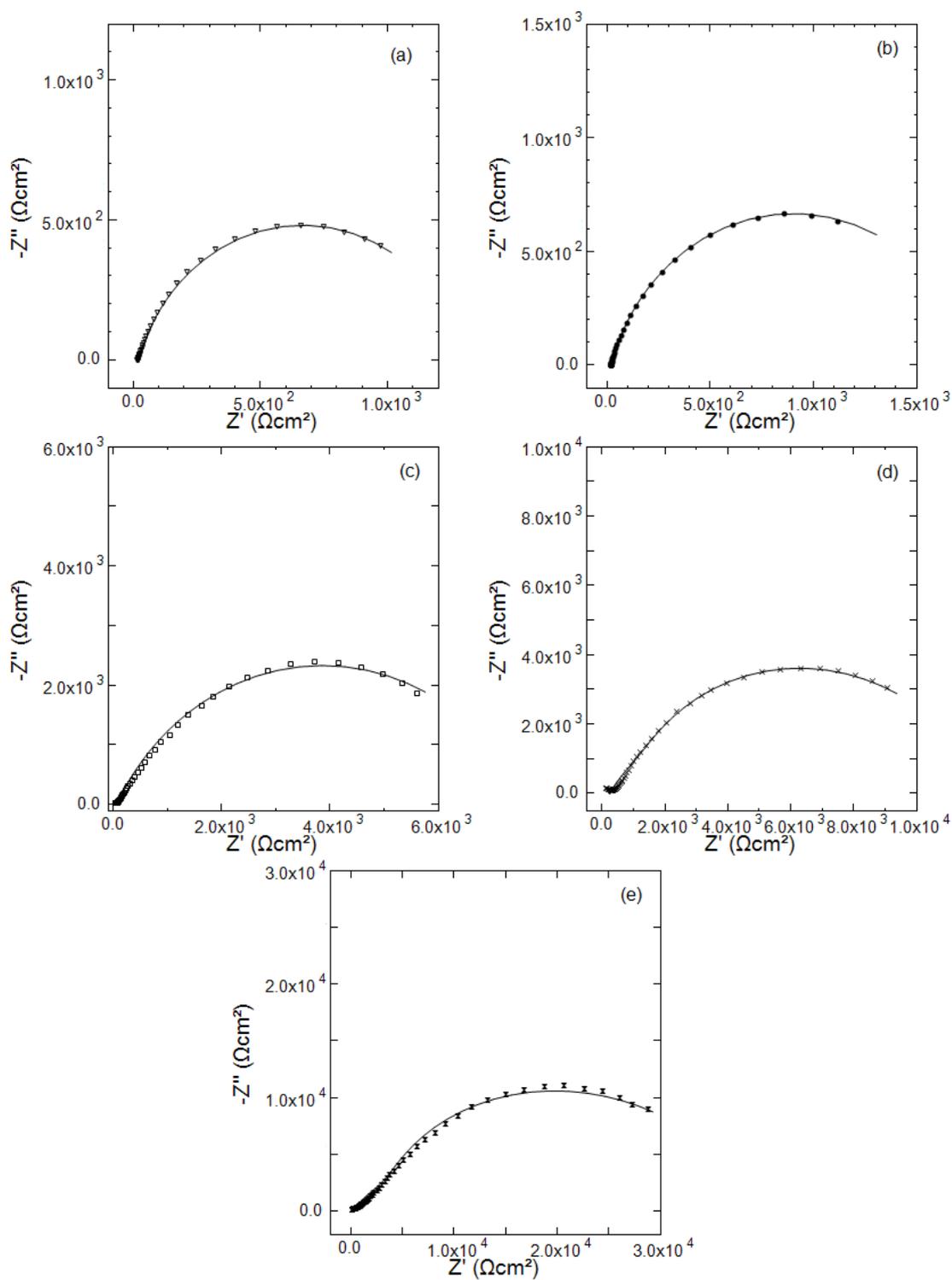


Figura 44 - Diagramas Nyquist com ajustes do circuito elétrico equivalente para as amostras (a) sem recobrimento e recobertas com PTFE-like depositado sobre alumina por (b) 0 minuto, (c) 15 minutos, (d) 30 minutos e (e) 45 minutos, em contato com eletrólito por 1h.

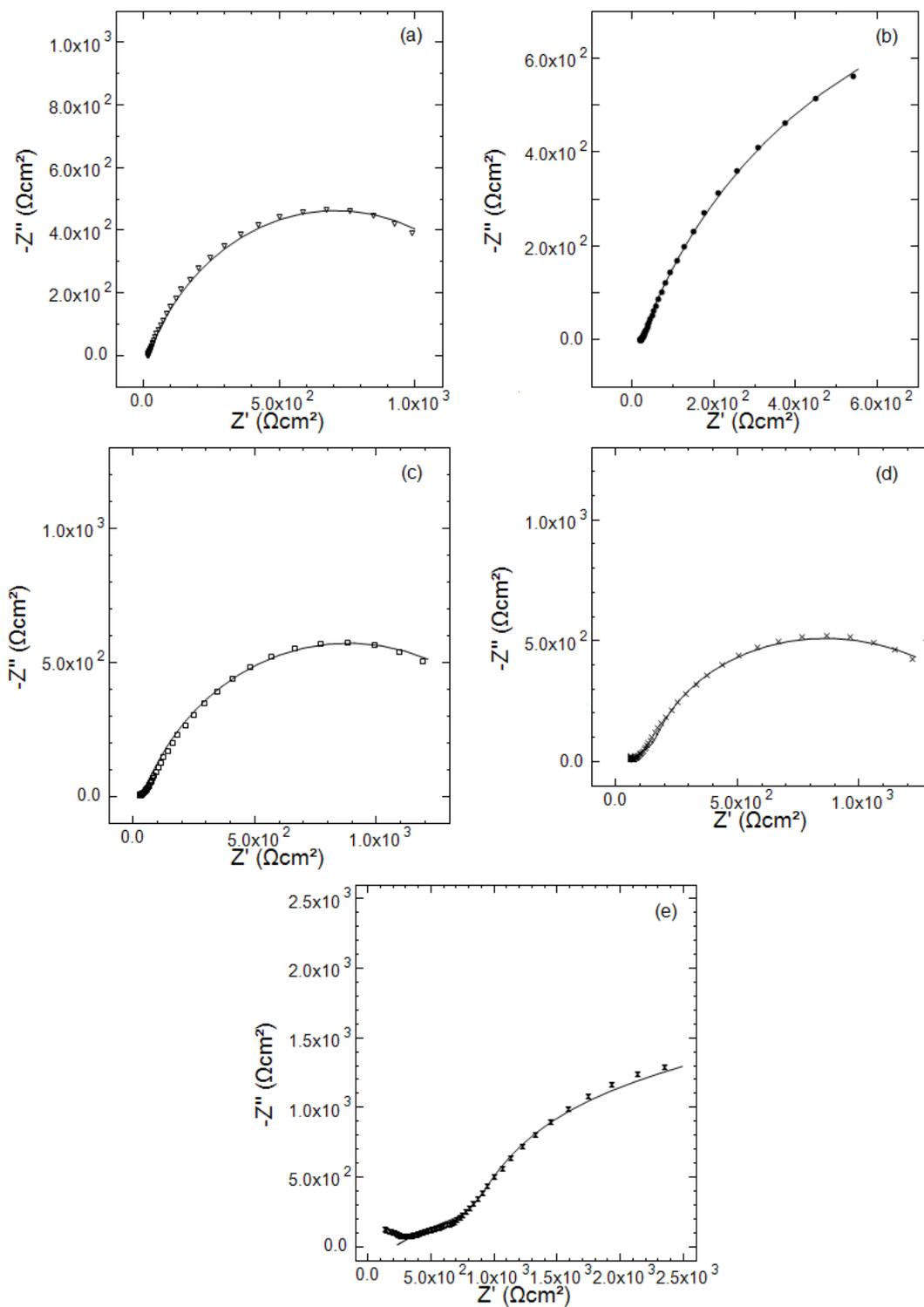


Figura 45 - Diagramas Nyquist com ajustes do circuito elétrico equivalente para as amostras (a) sem recobrimento e recobertas com PTFE-like depositado sobre alumina por (b) 0 minuto, (c) 15 minutos, (d) 30 minutos e (e) 45 minutos, em contato com eletrólito por 24h.

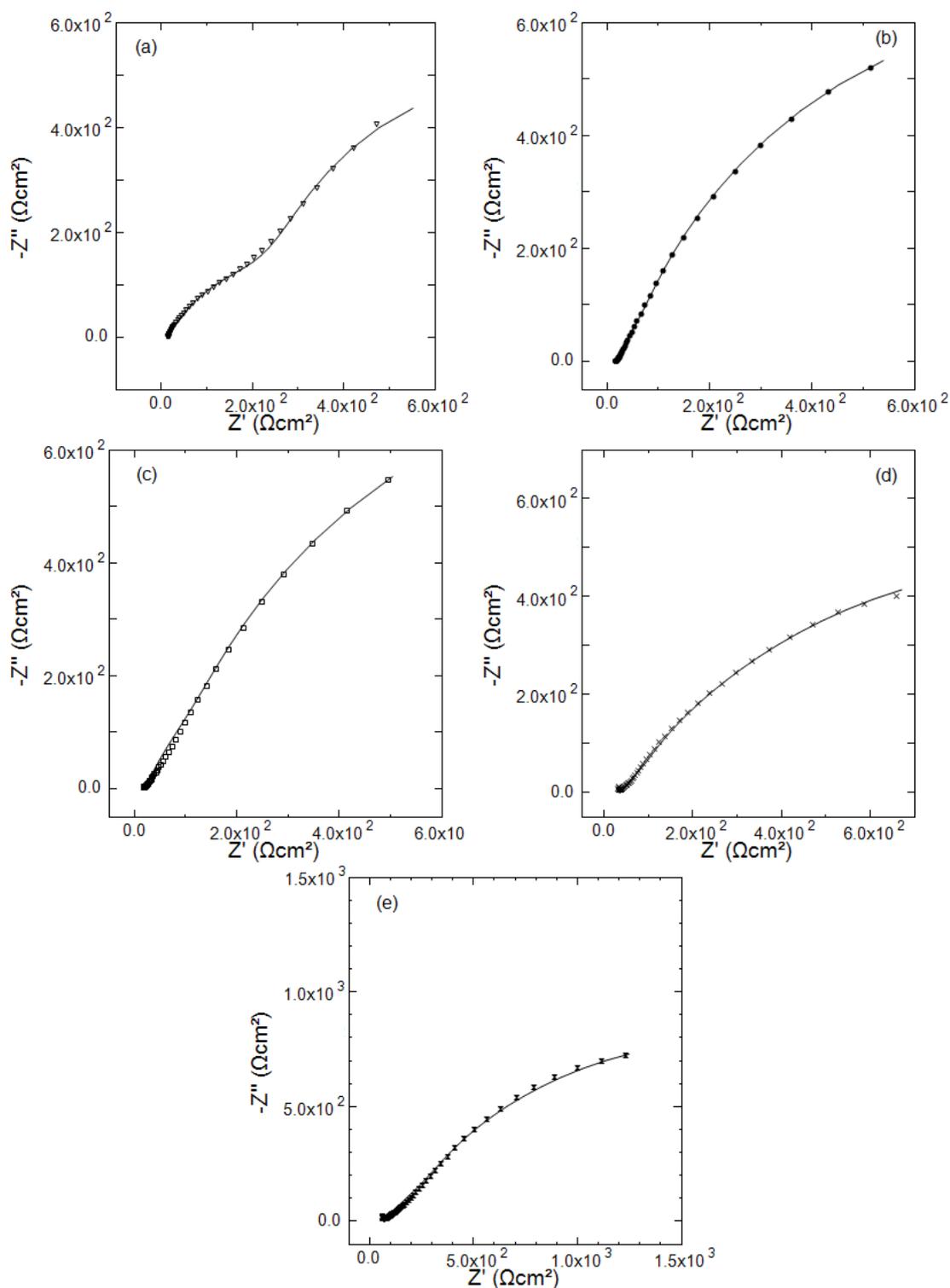


Figura 46 - Diagramas Nyquist com ajustes do circuito elétrico equivalente para as amostras (a) sem recobrimento e recobertas com PTFE-like depositado sobre alumina por (b) 0 minuto, (c) 15 minutos, (d) 30 minutos e (e) 45 minutos, em contato com eletrólito por 168h.

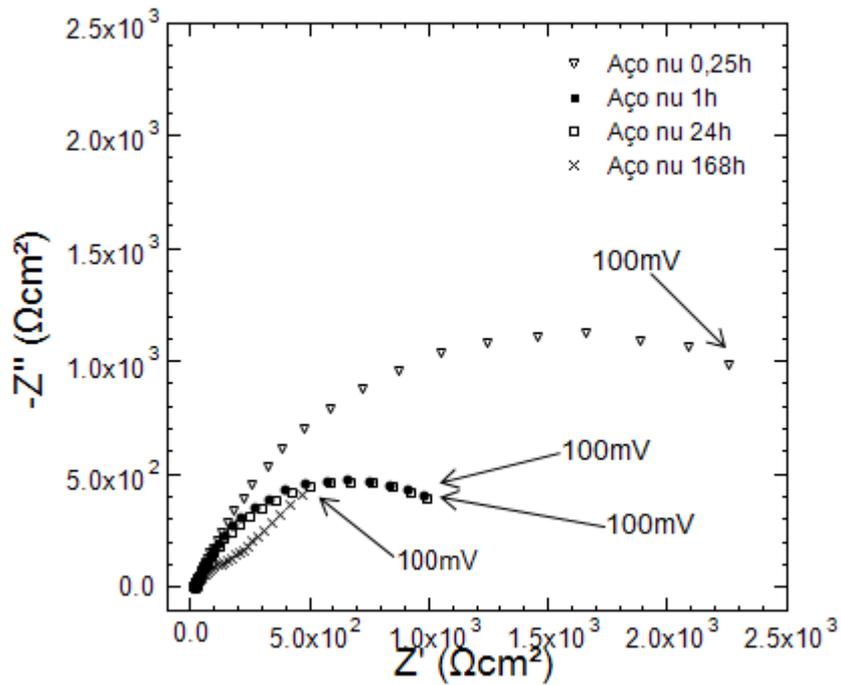


Figura 47 - Diagramas de Nyquist da amostra sem recobrimento, para os diferentes tempos de exposição ao eletrólito, em PCA.

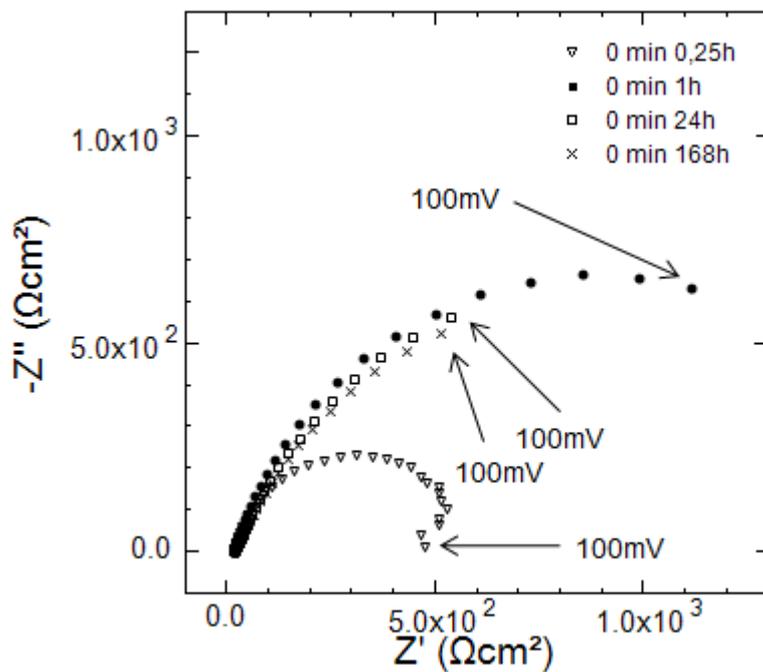


Figura 48 – Diagramas de Nyquist da amostra recoberta com alumina (0 min de deposição de PTFE-like), para os diferentes tempos de exposição ao eletrólito, em PCA.

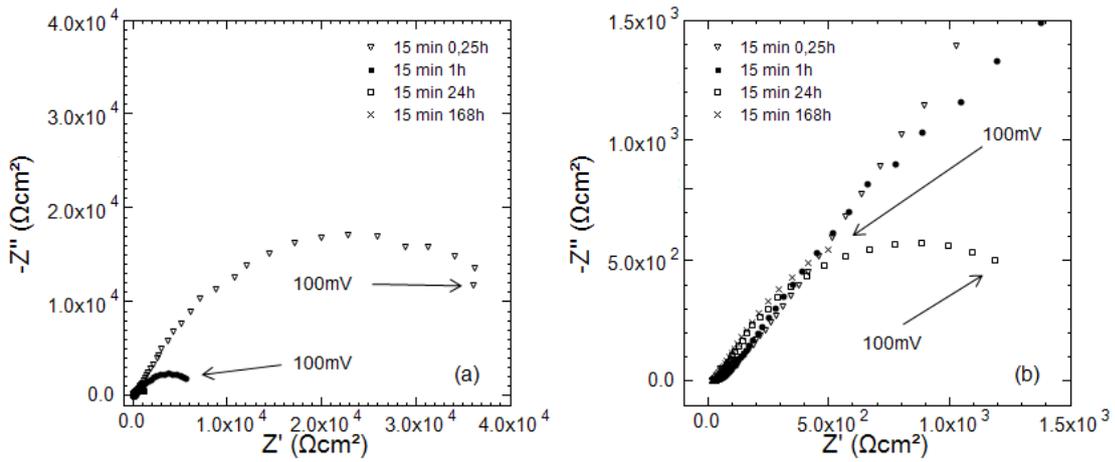


Figura 49 - Diagramas de Nyquist da amostra recoberta com alumina e PTFE-like depositado por 15 minutos, para os diferentes tempos de exposição ao eletrólito, em PCA. (a) Visão geral; (b) Visão ampliada de (a).

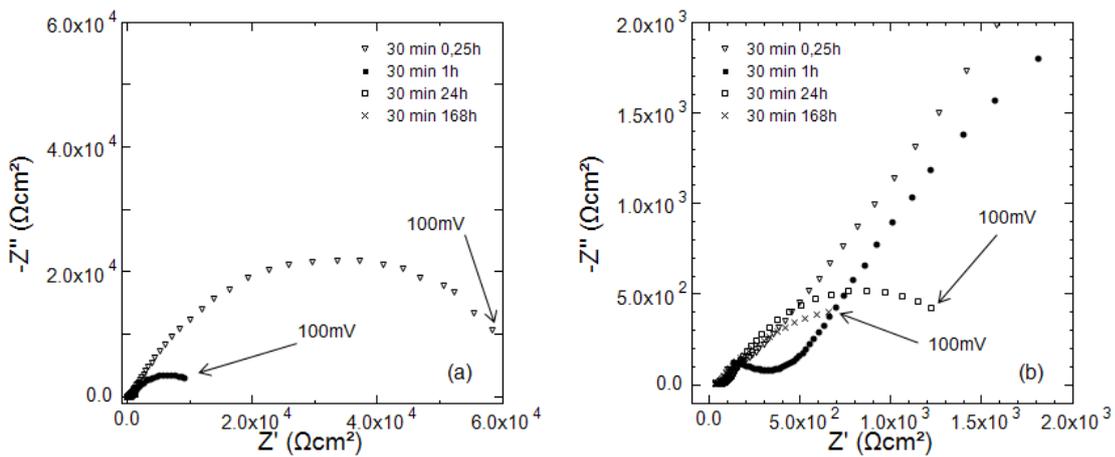


Figura 50 - Diagramas de Nyquist da amostra recoberta com alumina e PTFE-like depositado por 30 minutos, para os diferentes tempos de exposição ao eletrólito, em PCA. (a) Visão geral; (b) Visão ampliada de (a).

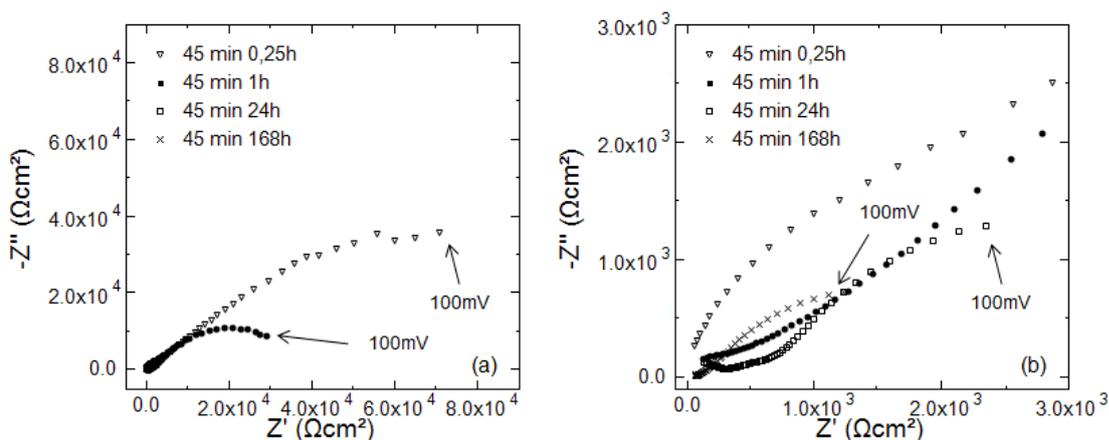


Figura 51 - Diagramas de Nyquist da amostra recoberta com alumina e PTFE-like depositado por 45 minutos, para os diferentes tempos de exposição ao eletrólito, em PCA. (a) Visão geral; (b) Visão ampliada de (a).

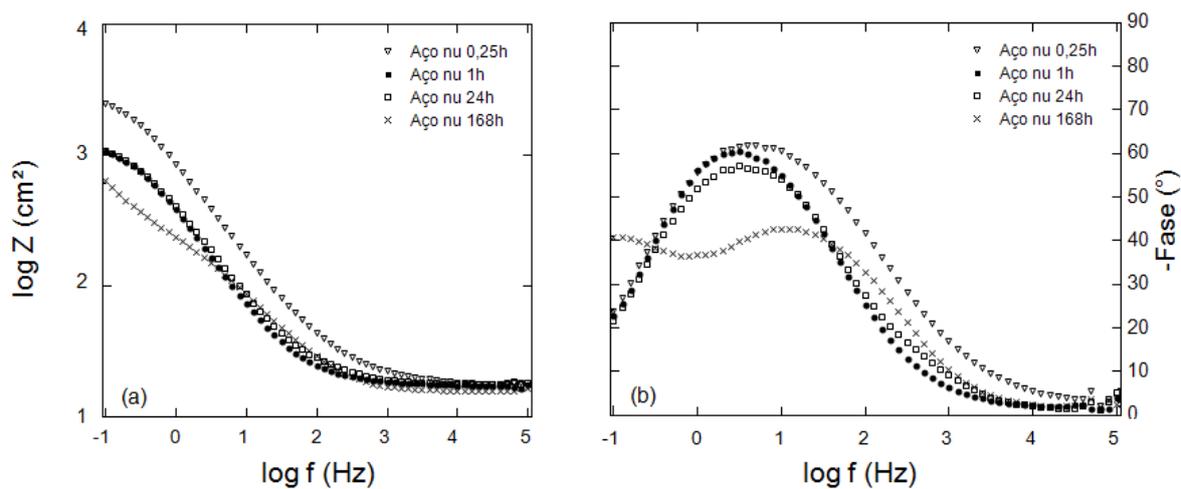


Figura 52 - Diagramas de Bode da amostra sem recobrimento para os diferentes tempos de exposição ao eletrólito, em PCA. (a) Diagrama de Módulo. (b) Diagrama de ângulo de fase.

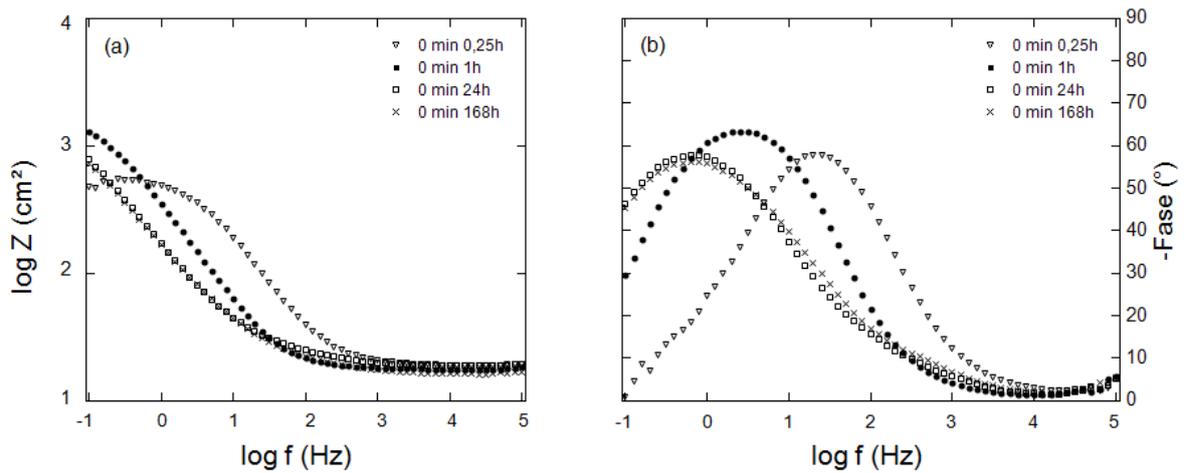


Figura 53 - Diagramas de Bode da amostra recoberta com alumina (0 min de deposição de PTFE-like) para os diferentes tempos de exposição ao eletrólito, em PCA. (a) Diagrama de Módulo. (b) Diagrama de ângulo de fase.

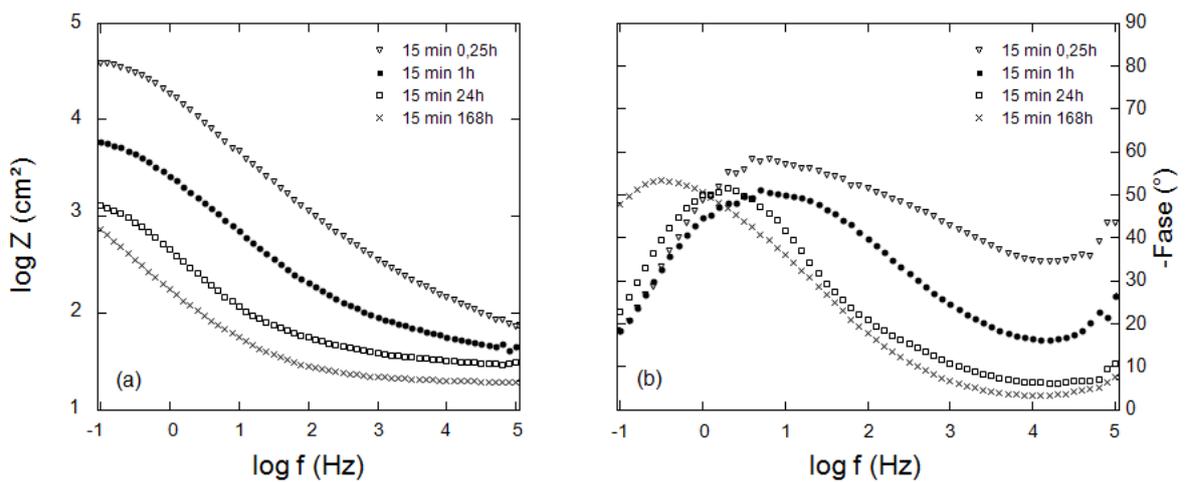


Figura 54 - Diagramas de Bode da amostra recoberta com alumina e PTFE-like depositado por 15 minutos, para os diferentes tempos de exposição ao eletrólito, em PCA. (a) Diagrama de Módulo. (b) Diagrama de ângulo de fase.

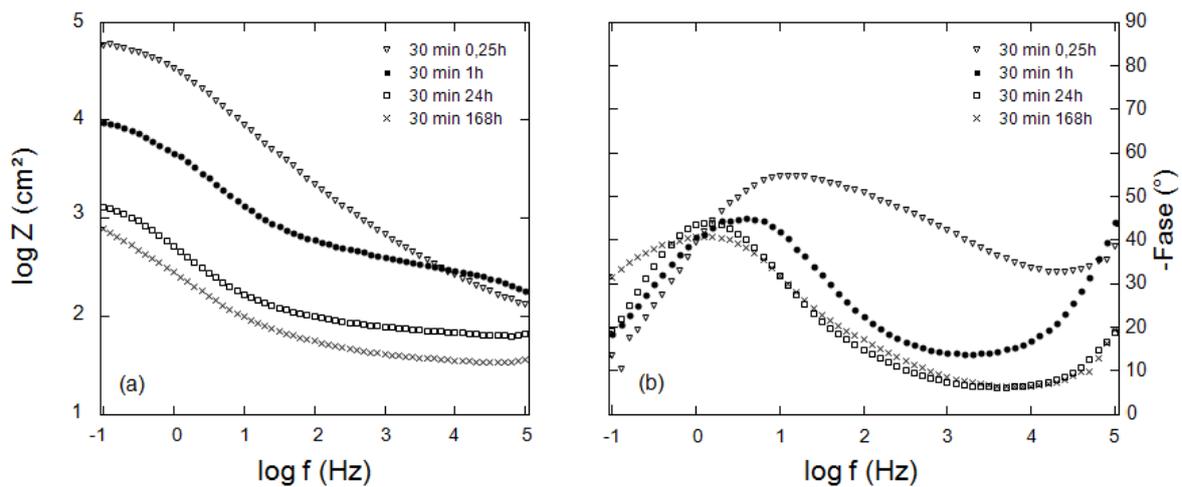


Figura 55 - Diagramas de Bode da amostra recoberta com alumina e PTFE-like depositado por 30 minutos, para os diferentes tempos de exposição ao eletrólito, em PCA. (a) Diagrama de Módulo. (b) Diagrama de ângulo de fase.

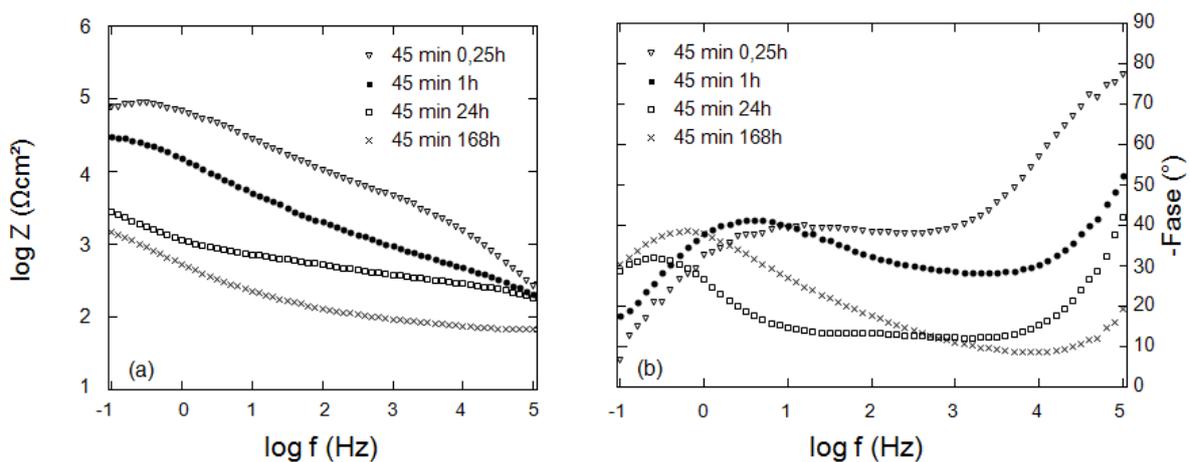


Figura 56 - Diagramas de Bode da amostra recoberta com alumina e PTFE-like depositado por 45 minutos, para os diferentes tempos de exposição ao eletrólito, em PCA. (a) Diagrama de Módulo. (b) Diagrama de ângulo de fase.