

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO DE JANEIRO

GABRIEL BATALHA LEONI

PRODUÇÃO E AVALIAÇÃO DE REVESTIMENTOS SUPERHIDROFÓBICOS À BASE
DE SILANOS POR MEIO DE ELETRODEPOSIÇÃO ACOPLADA AO PROCESSO
SOL-GEL

RIO DE JANEIRO

ABRIL DE 2020

CIP - Catalogação na Publicação

BL585p Batalha Leoni, Gabriel
PRODUÇÃO E AVALIAÇÃO DE REVESTIMENTOS
SUPERHIDROFÓBICOS À BASE DE SILANOS POR MEIO DE
ELETRODEPOSIÇÃO ACOPLADA AO PROCESSO SOL-GEL /
Gabriel Batalha Leoni. -- Rio de Janeiro, 2020.
137 f.

Orientadora: Simone Louise Delarue Cezar Brasil.
Coorientador: José Antônio da Cunha Ponciano
Gomes.

Tese (doutorado) - Universidade Federal do Rio
de Janeiro, Escola de Química, Programa de Pós
Graduação em Engenharia de Processos Químicos e
Bioquímicos, 2020.

1. Corrosão. 2. Sol-Gel. 3. Eletrodeposição. 4.
Revestimentos. 5. Superhidrofobicidade. I. Louise
Delarue Cezar Brasil, Simone, orient. II. da Cunha
Ponciano Gomes, José Antônio, coorient. III. Título.

Elaborado pelo Sistema de Geração Automática da UFRJ com os dados fornecidos
pelo(a) autor(a), sob a responsabilidade de Miguel Romeu Amorim Neto - CRB-7/6283.

GABRIEL BATALHA LEONI

PRODUÇÃO E AVALIAÇÃO DE REVESTIMENTOS SUPERHIDROFÓBICOS À BASE DE SILANOS POR MEIO DE ELETRODEPOSIÇÃO ACOPLADA AO PROCESSO SOL-GEL

Tese de doutorado apresentada ao Programa de Engenharia de Processos Químicos e Bioquímicos (EPQB) da Escola de Química da Universidade Federal do Rio de Janeiro.

Área de concentração: Engenharia Química

Orientadores: Simone Louise Delarue Cezar Brasil, D.Sc.; Dr. José Antônio da Cunha Ponciano Gomes, D.Sc.; Denise Souza de Freitas, Ph.D.

RIO DE JANEIRO

ABRIL DE 2020

GABRIEL BATALHA LEONI**PRODUÇÃO E AVALIAÇÃO DE REVESTIMENTOS SUPERHIDROFÓBICOS A BASE
DE SILANOS POR MEIO DE ELETRODEPOSIÇÃO ACOPLADA AO PROCESSO
SOL-GEL**

Tese de doutorado apresentada ao Programa de Engenharia de Processos Químicos e Bioquímicos (EPQB) da Escola de Química da Universidade Federal do Rio de Janeiro.

Aprovado em:

Orientado por:

Simone Louise Delarue Cezar Brasil, D.Sc.

José Antônio da Cunha Ponciano Gomes, D.Sc.

Denise Souza de Freitas, Ph.D.

Membros da banca:

Armando Lucas Cherem da Cunha, D.Sc.

Dalva Cristina Baptista do Lago, D.Sc.

Janaína Cardozo da Rocha, D.Sc.

Rodrigo de Siqueira Melo, D.Sc.

RIO DE JANEIRO

ABRIL DE 2020

AGRADECIMENTOS

Aos meus pais, por me fazerem quem eu sou hoje, através de seus ensinamentos, amor, incentivo, erros e acertos. Amo vocês.

Aos meus orientadores José Antônio Ponciano e Denise de Freitas, pelos conselhos, disponibilidade em me ajudar e por cederem seus laboratórios.

Um agradecimento especial para a professora Simone Brasil, a qual executou um papel muito além de orientadora. Essa, pacientemente, me ouviu reclamar da vida, me tranquilizou em momentos de angústia e utilizou toda sua experiência e sabedoria para me guiar ao longo desse doutorado, de forma que seus conselhos seguirão para toda a vida acadêmica.

A Tales, Carina e Guilherme por dividirem suas vidas comigo, de forma que nem a distância, empregos e pós-graduações conseguiram nos afastar.

A Felipe, Marselle, Carol, Rafael e Sara por esses 12 anos de amizade, por serem o tipo de amigos que discute ciência em mesa de bar e por terem o coração sempre aberto para me ajudar.

Aos meus amigos de laboratório Ana Laura, Caroline, Larissa, Michael e Victor pela parceria, revisões de texto, discussões científicas e por terem evitado ao máximo pegar as coisas do meu armário.

Aos técnicos do Labcorr pelo preparo de corpos de prova e eletrodos.

A Camila Reis pelas análises de microscopia confocal.

Ao núcleo de microscopia da METALMAT/COPPE/UFRJ pelas análises de MEV/EDS.

Ao CNPq pelo auxílio financeiro prestado.

“O aumento do conhecimento é como uma esfera dilatando-se no espaço: quanto maior a nossa compreensão, maior o nosso contato com o desconhecido”

Blaise Pascal

RESUMO

Buscando-se desenvolver revestimentos com elevada capacidade de proteger metais contra corrosão e que apresentem cada vez menos impactos para o meio ambiente, a comunidade científica tem se voltado para os revestimentos funcionalizados produzidos a partir do processamento sol-gel. Destaque pode ser dado para aqueles formados a partir de silanos organofuncionalizados, os quais são capazes de produzir revestimentos com baixa interação com a água, e, através do controle da rugosidade da superfície, atingir a superhidrofobicidade. Apesar de haver diversas técnicas para deposição de tais revestimentos, a eletrodeposição acoplada ao processamento sol-gel surgiu de forma a permitir maior controlabilidade de parâmetros como rugosidade, porosidade, espessura e uniformidade. Por ser um campo um tanto específico e relativamente novo, a quantidade de conhecimento gerado sobre a influência das variáveis na fabricação de revestimentos superhidrofóbicos produzidos através de eletrodeposição acoplada ao processamento sol-gel ainda é muito pequena. Dessa forma, utilizando-se tetraetoxisilano (TEOS) e octiltriatoxisilano (OTES) como precursores, o presente trabalho buscou avaliar a influência de 11 variáveis sobre o grau de hidrofobicidade, espessura e proteção contra a corrosão dos revestimentos formados sobre o aço carbono 1020, caracterizando-se como o trabalho mais completo dessa área, até o presente momento. Medições de ângulo de contato estático, microscopia ótica e espectroscopia de impedância eletroquímica (EIE) foram utilizados para quantificar as variáveis de resposta em função das 11 variáveis independentes em planejamentos experimentais do tipo Plackett-Burman e planejamento composto central. Ensaios de imersão prolongados em NaCl 3,5% (m/v) testaram o efeito da percolação do eletrólito no revestimento sobre o ângulo de contato e módulo de impedância. Os resultados apontaram o pH e a concentração de OTES como as variáveis que mais influenciaram o ângulo de contato, enquanto o pH e a porcentagem volumétrica de água na solução de hidrólise foram as que mais influenciaram na formação de revestimentos espessos. A melhor condição dentro da região de validade do modelo apontou ângulo de contato e espessura iguais a 157° e $70,58 \mu\text{m}$, sendo essa última muito maior que as encontradas na literatura para o mesmo processo. Por sua vez, ensaios de imersão prolongada mostraram que apesar da perda da superhidrofobicidade, o módulo de impedância se manteve constante e superior a $6,0 \times 10^6 \text{ Ohm.cm}^2$, indicando elevado grau de proteção do revestimento frente a um meio altamente agressivo para o aço carbono 1020, como NaCl 3,5% (m/v).

Palavras-chave: Corrosão. Sol-gel. Eletrodeposição. Revestimentos. Superhidrofobicidade.

ABSTRACT

Aiming to develop coatings presenting high barrier protection against corrosion and lesser impacts to the environment, more and more researchers are focusing their efforts on the production of sol-gel silane based coatings with superhydrophobic properties. The vast range of commercially available silane precursors embodying different functional groups yield coatings with different physical and chemical properties, including water repellence, which improves the barrier effect. Furthermore, the technique allows the usage of non-toxic solvents, for instance water/ethanol mixtures, and provides different methods for film deposition. In such matter, the electrodeposition coupled with the sol-gel processing surfaced as a promising technique to deposit such films, due to its ease of operation and noteworthy controllability regarding porosity and thickness. Bearing in mind that the electrodeposition of sol-gel superhydrophobic coatings is a relatively new and quite specific field, very little has been reported about the influence of the whole set of variables that influence the process. Thus, by employing tetraethoxysilane (TEOS) and octyltriethoxysilane (OTES) as sol-gel precursors, the present work sought to evaluate the influence and relative relevance of 11 variables over the degree of hydrophobicity, thickness and protection against corrosion provided by the coatings deposited on carbon steel 1020, representing the most thorough report up to now. Static water contact angle measurements, optical microscopy and electrochemical impedance spectroscopy (EIS), were used to evaluate such variables in a Plackett-Burman experimental design (PB), followed by a central composite design (CCD). Immersion tests in NaCl 3.5 %(wt.) assessed the effect of electrolyte permeation on the values of water contact angle and impedance modulus. Results pointed out pH and the concentration of OTES as the most relevant variables for water contact angle, while pH and the volumetric percentage of water in the hydrolysis solution were the ones that most influenced the film thickness. The best condition within the studied experimental region provided water contact angle and film thickness of 157° and $70,58 \mu\text{m}$, respectively. Besides the great result for hydrophobicity, the obtained thickness was much greater than similar coatings reported in literature. Immersion tests showed that, despite the loss of superhydrophobicity within 10 hours of immersion, impedance modulus at 0,01 Hz remained superior to $6,0 \times 10^6 \text{ Ohm.cm}^2$, even after 48 hours of immersion, indicating a great degree of protection to the carbon steel 1020 in NaCl 3,5%(wt.).

Keywords: Corrosion. Sol-gel. Electrodeposition. Coatings. Superhydrophobicity.

LISTA DE FIGURAS

FIGURA 1 - ESQUEMA DO PROCESSO DE CORROSÃO DE UMA LIGA FERROSA EM MEIO AQUOSO ÁCIDO. FONTE: PRÓPRIA.	20
FIGURA 2 - ESQUEMA DO PROCESSO DE FORMAÇÃO DE UM MATERIAL CERÂMICO POR MEIO DO PROCESSO SOL-GEL. MODIFICADO DE (PIERRE, 1998).....	24
FIGURA 3 - MECANISMO DE SUBSTITUIÇÃO NUCLEOFÍLICA S _N 2 PARA HIDRÓLISE ÁCIDA DOS GRUPAMENTOS ALCÓXIDOS. FONTE: PRÓPRIA.....	26
FIGURA 4 - MECANISMO PROPOSTO PARA SUBSTITUIÇÃO NUCLEOFÍLICA S _N 2 PARA CONDENSAÇÃO CATALISADA POR ÁCIDO. FONTE: PRÓPRIA.....	27
FIGURA 5 - MECANISMO PROPOSTO PARA SUBSTITUIÇÃO NUCLEOFÍLICA S _N 2 PARA CONDENSAÇÃO CATALISADA POR BASE. FONTE: PRÓPRIA.....	28
FIGURA 6 - ESQUEMA REPRESENTATIVO DA TAXA DE EVAPORAÇÃO DA ÁGUA EM UM GEL E SUAS ETAPAS EM FUNÇÃO DA PORCENTAGEM DE ÁGUA NO GEL. ADAPTADO DE BRINKER E SCHERER (BRINKER E SCHERER, 1990).....	28
FIGURA 7 - ESQUEMA REPRESENTATIVO DO PROCESSO DE EVAPORAÇÃO DO SOLVENTE DE UM REVESTIMENTO POROSO, ONDE F _A REPRESENTA A FORÇA AXIAL EXERCIDA PELO FLUIDO AO TER SEU VOLUME REDUZIDO. FONTE: PRÓPRIA.	29
FIGURA 8 - ESQUEMA REPRESENTATIVO DA ESTRUTURA DO PORO EM PROCESSO DE EVAPORAÇÃO NO PRIMEIRO PERÍODO DE TAXA DECRESCENTE. ADAPTADO DE BRINKER E SCHERER (BRINKER E SCHERER, 1990).	30
FIGURA 9 - MODELO SIMPLIFICADO DA DUPLA CAMADA ELÉTRICA. MODIFICADO DE HIEMENZ E RAJAGOPALAN (HIEMENZ E RAJAGOPALAN, 1997), E PIERRE (PIERRE, 1998).....	33
FIGURA 10 - REPRESENTAÇÃO DA APROXIMAÇÃO ENTRE DUAS PARTÍCULAS CARREGADAS POSITIVAMENTE E DIAGRAMA DE POTENCIAL ELÉTRICO EM FUNÇÃO DA DISTÂNCIA. MODIFICADO DE HIEMENZ E RAJAGOPALAN (HIEMENZ E RAJAGOPALAN, 1997).	35
FIGURA 11 - REPRESENTAÇÃO DE DIAGRAMAS DE ENERGIA EM FUNÇÃO DA DISTÂNCIA CENTRO A CENTRO DE DUAS PARTÍCULAS CARREGADAS PARA SISTEMAS COLOIDAIS. ADAPTADO DE HIEMENZ E RAJAGOPALAN (HIEMENZ E RAJAGOPALAN, 1997).	36
FIGURA 12 – EFEITO DO pH E PRESENÇA DE SAIS NO TIPO DE FILME FORMADO E CRESCIMENTO DE PARTÍCULA. ADAPTADO DE BERGNA (BERGNA, 1994).....	37
FIGURA 13 – EFEITO DO pH E DA PRESENÇA DE SAIS NA ESTABILIDADE DO SOL. ADAPTADO DE ILER (ILER, 1978).....	38
FIGURA 14 - ILUSTRAÇÃO DO PROCESSO DE IMERSÃO PARA PRODUÇÃO DE FILMES. FONTE: PRÓPRIA.....	39
FIGURA 15 - DIAGRAMA DO PROCESSO DE DEPOSIÇÃO POR IMERSÃO. ADAPTADO DE BRINKER E SCHERER (BRINKER E SCHERER, 1990).	40
FIGURA 16 - ILUSTRAÇÃO DO PROCESSO DE ELETRODEPOSIÇÃO ACOPLADO AO PROCESSO SOL-GEL. MODIFICADO DE GIORDANO <i>ET AL.</i> (GIORDANO, DURANTE, <i>ET AL.</i> , 2015)	42
FIGURA 17 – REPRESENTAÇÃO DO ÂNGULO DE CONTATO DE LÍQUIDOS CUJA INTERAÇÃO COM O SÓLIDO É (A) BAIXA E (B) ALTA. FONTE: PRÓPRIA.	54
FIGURA 18 – REPRESENTAÇÃO DO ÂNGULO DE CONTATO DE LÍQUIDOS SEGUNDO A EQUAÇÃO DE WENZEL. RETIRADO DO TRABALHO DE KIM (KIM, 2009).	55

FIGURA 19 – REPRESENTAÇÃO DO ÂNGULO DE CONTATO DE LÍQUIDOS SEGUNDO A EQUAÇÃO DE CASSIE-BEXTER. RETIRADO DE TRABALHO DE KIM (KIM, 2009).....	55
FIGURA 20 – MICROGRAFIA DE DIFERENTES ESTRUTURAS HIERÁRQUICAS DE Zn/ZnO. RETIRADO DE KUAN <i>ET AL.</i> (KUAN, HON, <i>ET AL.</i> , 2012).....	56
FIGURA 21 – EXEMPLOS DE PLANEJAMENTOS PARA DUAS VARIÁVEIS VARIANDO-SE 5 NÍVEIS EM CADA, ONDE (A) REPRESENTA UMA ANÁLISE UNIVARIÁVEL, (B) UMA PLANEJAMENTO FATORIAL COMPLETO E (C) UM PLANEJAMENTO COMPOSTO CENTRAL. FONTE: MODIFICADO DE RODRIGUES E IEMMA (RODRIGUES E IEMMA, 2005).....	66
FIGURA 22 – EXEMPLO DE PLANEJAMENTO COMPOSTO CENTRAL – VISÃO BIDIMENSIONAL. MODIFICADO DE CALADO E MONTGOMERY (CALADO E MONTGOMERY, 2003).....	67
FIGURA 23 – CIRCUITO EQUIVALENTE SIMPLES DE UM METAL IMERSO EM UM ELETRÓLITO. MODIFICADO DE TOMMASELLI, KURI E MARIANO (TOMMASELLI, KURI E MARIANO, 2008).....	68
FIGURA 24 – PRINCIPAIS COMPONENTES DE UM CIRCUITO ELÉTRICO EQUIVALENTE, ONDE Z , R E C SE REFEREM A IMPEDÂNCIA, RESISTÊNCIA E CAPACITÂNCIA, RESPECTIVAMENTE. MODIFICADO DE WOLYNEC (WOLYNEC, 2013).	68
FIGURA 25 – RESULTADO DE UMA ANÁLISE DE EIE PARA UM SISTEMA IGUAL AO DA FIGURA 23. FONTE: PRÓPRIA.	69
FIGURA 26 – CORPO DE PROVA COM FACE EXPOSTA DE 2,0 CM X 1,5 CM E FACES RESTANTES REVESTIDAS COM FITA ISOLANTE. FONTE: PRÓPRIA.	75
FIGURA 27 – MOLÉCULA DE TETRAETOXISILANO (TEOS) (A) ANTES E (B) DEPOIS DA REAÇÃO COMPLETA DE HIDRÓLISE.....	75
FIGURA 28 – MOLÉCULA DE OCTILTRIOXISILANO (OTES) (A) ANTES E (B) DEPOIS DA REAÇÃO COMPLETA DE HIDRÓLISE.....	76
FIGURA 29 – ARRANJO DA CÉLULA ELETROLÍTICA MOSTRANDO O POSICIONAMENTO DOS ELETRODOS DE TRABALHO (E.T.), REFERÊNCIA (E.R.) E CONTRA-ELETRODO (C.E.). FONTE: PRÓPRIA.....	77
FIGURA 30 - (A) EQUIPAMENTO UTILIZADO PARA MEDIÇÃO DE ÂNGULO DE CONTATO, (B) ESQUEMA DO PROCESSO DE MEDIÇÃO E (C) CURVA PRODUZIDA PARA OS ÂNGULOS DA ESQUERDA E DA DIREITA. FONTE: SITE DO FABRICANTE (OSSILA).....	78
FIGURA 31 - ESQUEMA DE DEPOSIÇÃO DO REVESTIMENTO PARA MEDIÇÃO DE ESPESSURA. AS LETRAS INDICAM AS REGIÕES APROXIMADAS ONDE AS MEDIDAS FORAM REALIZADAS. FONTE: PRÓPRIA.....	80
FIGURA 32 - GRÁFICO DE PARETO APRESENTANDO O EFEITO E RELEVÂNCIA RELATIVOS DAS VARIÁVEIS INDEPENDENTES SOBRE O ÂNGULO DE CONTATO E P-VALOR ENTRE PARÊNTESES.	83
FIGURA 33 - GRÁFICO DE PARETO APRESENTANDO O EFEITO E RELEVÂNCIA RELATIVOS DAS VARIÁVEIS INDEPENDENTES SOBRE A ESPESSURA E P-VALOR ENTRE PARÊNTESES.	84
FIGURA 34 - RESPOSTAS DE ÂNGULO DE CONTATO E ESPESSURA PARA AS CONDIÇÕES DE DEPOSIÇÃO C1 E C2.....	86
FIGURA 35 - DIAGRAMA DE NYQUIST PARA IMPEDÂNCIA DOS REVESTIMENTOS PRODUZIDOS NAS CONDIÇÕES C1, C2 E DO AÇO CARBONO SEM REVESTIMENTO ALGUM.....	88

FIGURA 36 - DIAGRAMA DE BODE PARA O MÓDULO DE IMPEDÂNCIA E ÂNGULO DE FASE DOS REVESTIMENTOS PRODUZIDOS NAS CONDIÇÕES C1, C2 E DO AÇO CARBONO SEM REVESTIMENTO ALGUM.....	88
FIGURA 37 - GRÁFICOS DE VALORES DE ÂNGULO DE CONTATO CALCULADOS ATRAVÉS DO MODELO MATEMÁTICO VERSUS RESULTADOS EXPERIMENTAIS, ANTES DA REMOÇÃO DO PONTO EXPERIMENTAL 11 (A) E APÓS A SUA REMOÇÃO (B).	94
FIGURA 38 - GRÁFICO DE PARETO COM EFEITO RELATIVO (T(2)) E SIGNIFICÂNCIA ESTATÍSTICA (P-VALOR ENTRE PARÊNTESES) DOS TERMOS LINEARES (L), QUADRÁTICOS (Q) E DE INTERAÇÃO DO MODELO MATEMÁTICO DESENVOLVIDO PARA O ÂNGULO DE CONTATO.	95
FIGURA 39 - SUPERFÍCIES DE RESPOSTA PARA O ÂNGULO DE CONTATO COMBINANDO PH, PORCENTAGEM VOLUMÉTRICA DE ÁGUA E R DUAS A DUAS.	98
FIGURA 40 - GRÁFICOS DE VALORES DE ESPESURA CALCULADOS ATRAVÉS DO MODELO MATEMÁTICO VERSUS RESULTADOS EXPERIMENTAIS.	99
FIGURA 41 - GRÁFICO DE PARETO COM EFEITO RELATIVO (T(2)) E SIGNIFICÂNCIA ESTATÍSTICA (P-VALOR ENTRE PARÊNTESES) DOS TERMOS LINEARES (L), QUADRÁTICOS (Q) E DE INTERAÇÃO DO MODELO MATEMÁTICO DESENVOLVIDO PARA A ESPESURA DO REVESTIMENTO.	100
FIGURA 42 - SUPERFÍCIES DE RESPOSTA PARA O ESPESURA COMBINANDO PH, PORCENTAGEM VOLUMÉTRICA DE ÁGUA E R DUAS A DUAS.....	103
FIGURA 43 – RESULTADO DO MÓDULO DE IMPEDÂNCIA NA FREQUÊNCIA DE 0,01 HZ APÓS 5 HORAS DE IMERSÃO.	106
FIGURA 44 - MICROSCOPIAS ÓTICA (A) E ELETRÔNICA DE VARREDURA (B) PARA A SUPERFÍCIE DA AMOSTRA PCC03.	107
FIGURA 45 - DEPOSIÇÃO REALIZADA EM UM CORPO DE PROVA EMBUTIDO, MOSTRANDO A PRESENÇA DE REVESTIMENTO DEPOSITADO TAMBÉM SOBRE A RESINA DA PARTE SUPERIOR DO CORPO DE PROVA.	110
FIGURA 46 - IMAGENS DE MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA NAS REGIÕES (A) SUPERIOR, (B) INTERMEDIÁRIA E (C) INFERIOR DO REVESTIMENTO PCC03 COM MAPEAMENTO ELEMENTAR PARA SI, C E FE.....	111
FIGURA 47 - (A) MICROSCOPIA ÓTICA DO REVESTIMENTO PCC03 IDENTIFICANDO A REGIÃO ONDE UMA CAMADA DO REVESTIMENTO FOI REMOVIDA COM FITA ADESIVA (REGIÃO MAIS ESCURA) E (B) PERFIL 3D DO DEGRAU FORMADO APÓS TAL REMOÇÃO.....	112
FIGURA 48 - RESULTADOS DA EXPOSIÇÃO DO REVESTIMENTO PCC03 A 48 HORAS DE IMERSÃO EM NaCl 3,5 %M/V, ONDE (A) APRESENTA O MONITORAMENTO DO POTENCIAL AO LONGO DAS 48H DE IMERSÃO, (B) O DIAGRAMA DE NYQUIST COM A IMPEDÂNCIA E (C) DIAGRAMA DE BODE COM O ÂNGULO DE FASE.	114
FIGURA 49 - ESQUEMAS DE CIRCUITO ELÉTRICO REPRESENTATIVO DE UM REVESTIMENTO PROTETOR QUE APRESENTE FALHAS.....	115
FIGURA 50 - ESQUEMA DE CAPACITORES E RESISTORES COMBINADOS EM SÉRIE EM PARALELO PARA MODELAGEM MATEMÁTICA DOS RESULTADOS DE IMPEDÂNCIA.	116
FIGURA 51 – MONITORAMENTO DO ÂNGULO DE CONTATO E MÓDULO DE IMPEDÂNCIA NAS BAIXAS FREQUÊNCIAS AO LONGO DA IMERSÃO EM NaCl 3,5 %M/V.....	117
FIGURA 52 - IMAGEM DE UM DOS CORPOS DE PROVA UTILIZADOS PARA MEDIÇÃO DO ÂNGULO DE CONTATO APÓS 48 HORAS DE IMERSÃO.....	118

FIGURA 53 - RESULTADOS DE MEV/EDS COM MAPEAMENTO DE SI, C, O, CL, NA E FE NAS REGIÕES (A) SUPERIOR, (B) INTERMEDIÁRIA E (C) INFERIOR DO CORPO DE PROVA, APÓS 48 HORAS DE IMERSÃO EM NaCl 3,5 %M/V.....	119
FIGURA 54 - PERFIS DE RESPOSTA PARA O ÂNGULO DE CONTATO, ESPESSURA E MÓDULO DE IMPEDÂNCIA EM 0,01 HZ E 5 H DE IMERSÃO, EM FUNÇÃO DA QUANTIDADE TOTAL DE PRECURSORES, MANTENDO-SE $R = 1$	121
FIGURA 55 - EVOLUÇÃO DO DESVIO PADRÃO DA ESPESSURA PARA AS AMOSTRAS DE PCC03 COM DIFERENTES QUANTIDADES DE PRECURSORES, MANTENDO-SE $R = 1,0$	122
FIGURA 56 - DEPOSIÇÃO DO REVESTIMENTO PCC03 EM BANHO ULTRASSÔNICO COM 25 KHZ DE FREQUÊNCIA.	123

LISTA DE TABELAS

TABELA 1 - CARGA PARCIAL DO METAL EM FUNÇÃO DO PRECURSOR DO PROCESSO SOL-GEL (PIERRE, 1998).....	26
TABELA 2 – PRINCIPAIS TRABALHOS UTILIZANDO ELETRODEPOSIÇÃO ACOPLADA AO PROCESSO SOL-GEL, BEM COMO SEUS PRINCIPAIS PARÂMETROS COMO: PRINCIPAIS MATERIAIS UTILIZADOS PARA FORMAÇÃO DO FILME, SUBSTRATO ONDE O FILME FOI DEPOSITADO, TEMPO DE HIDRÓLISE, PH, ESPESSURA DO FILME, POTENCIAL APLICADO, CORRENTE APLICADA, TEMPO DE DEPOSIÇÃO, TEMPERATURA DE CURA E TEMPO DE CURA. AS SIGLAS N.M. E N.A. CORRESPONDEM À “NÃO MENCIONADO” E “NÃO APLICÁVEL”, RESPECTIVAMENTE.....	52
TABELA 3 - NÍVEIS PROPOSTOS PARA ESTUDO NO PLANEJAMENTO DO TIPO PLACKETT-BURMAN.	73
TABELA 4 - NÍVEIS PROPOSTOS PARA ESTUDO NO PLANEJAMENTO DO TIPO PLACKETT-BURMAN.	74
TABELA 5 - PLANEJAMENTO DE TRIAGEM DO TIPO PLACKETT-BURMAN, ONDE OS RESULTADOS PARA AS VARIÁVEIS DE RESPOSTA ESTÃO DISPOSTOS NAS DUAS ÚLTIMAS COLUNAS.....	82
TABELA 6 - NOVAS CONDIÇÕES DE DEPOSIÇÃO PROPOSTAS BASEADAS NOS RESULTADOS DO PLANEJAMENTO DO TIPO PLACKETT-BURMAN, ONDE C1 E C2 REPRESENTAM AS NOVAS CONDIÇÕES PARA O ÂNGULO DE CONTATO E ESPESSURA, RESPECTIVAMENTE.....	85
TABELA 7 - VARIÁVEIS E NÍVEIS PROPOSTOS PARA ANÁLISE COM PLANEJAMENTO COMPOSTO CENTRAL.....	90
TABELA 8 – COMBINAÇÕES DOS NÍVEIS DO PLANEJAMENTO COMPOSTO CENTRAL E RESULTADOS (COLUNAS EM NEGRITO).	91
TABELA 9 - COEFICIENTES DE DETERMINAÇÃO E SIGNIFICÂNCIA ESTATÍSTICA DA FALTA DE AJUSTE PARA O MODELO MATEMÁTICO DO ÂNGULO DE CONTATO ANTES DA REMOÇÃO DO EXPERIMENTO 11 (A) E APÓS SUA REMOÇÃO (B).	93
TABELA 10 - MÉDIA E DESVIO PADRÃO PARA O MÓDULO DE IMPEDÂNCIA EM 0,01 HZ APÓS 5 HORAS DE IMERSÃO EM NaCl 3,5% m/v.	105
TABELA 11 - MEDIDAS DE ESPESSURA AO LONGO DE 12 PONTOS PARA O REVESTIMENTO PCC03.	108
TABELA 12 - PORCENTAGEM MÁSSICA ELEMENTAR ANTES E DEPOIS DE 48 HORAS DE IMERSÃO EM NaCl 3,5% (m/v).	120

LISTA DE SIGLAS E ABREVIATURAS

APTES	(3-aminopropil)trietoxissilano
ASTM	<i>American Society for Testing and Materials</i>
BTSE	Bis-1,2-[trietoxissilil]etano
C.E.	Contra-eletrodo
DCE	Dupla camada elétrica
DTA	<i>Thermal differential analysis</i>
DTMS	Dodeciltrimetoxissilano
DTES	Dodeciltrietoxissilano
EDS	<i>Energy dispersive spectroscopy</i>
EIE	Espectroscopia de impedância eletroquímica
EIS	Sigla em Inglês para espectroscopia de impedância eletroquímica
E.R.	Eletrodo de referência
E.T.	Eletrodo de trabalho
FAS	Fluoroalquilsilano
GPTMS	(3-glicidilpropil)trimetoxissilano
ITES	Isobutiltrietoxissilano
ITO	Sigla em Inglês para óxido de índio-estanho
MEV	Microscopia eletrônica de varredura
MPTMS	Mercaptopropiltrimetoxissilano
MTES	Metiltrietoxissilano
MTMOS	Metiltrimetoxissilano
MTMS	Metiltrimetoxissilano
OTES	Octiltrietoxissilano

XIV

PCC	Planejamento composto central
PPTD	Primeiro período de taxa de evaporação decrescente
PTC	Período de taxa de evaporação constante
PTES	Feniltrietoxissilano
PTMOS	Feniltrimetoxissilano
SPTD	Segundo período de taxa de evaporação decrescente
TEOS	Tetraetoxissilano
TG	Análise termogravimétrica
THS	Trimetoxihexadecilsilano
VTES	Viniltrietoxissilano
VTMOS	Viniltrimetoxissilano
XPS	<i>X-ray photoelectron spectroscopy</i>

SUMÁRIO

RESUMO	VI
ABSTRACT	VII
LISTA DE FIGURAS	VIII
LISTA DE TABELAS	XII
LISTA DE SIGLAS E ABREVIATURAS	XIII
SUMÁRIO	15
1 INTRODUÇÃO	17
2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	19
2.1 AÇO-CARBONO	19
2.2 CORROSÃO E PROTEÇÃO DO AÇO-CARBONO	19
2.2.1 Corrosão eletroquímica em ligas ferrosas	20
2.2.2 Mecanismos de proteção	22
2.3 REVESTIMENTOS POR PROCESSO SOL-GEL	23
2.3.1 Introdução ao processo sol-gel	23
2.3.2 Etapas do processo sol-gel	25
2.3.3 Sistemas coloidais e sua estabilidade	31
2.3.4 Eletrodeposição acoplada ao processo sol-gel.	38
2.4 REVESTIMENTOS FUNCIONAIS	53
2.4.1 Filmes hidrofóbicos e superhidrofóbicos	53
2.5 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA	64
2.5.1 Planejamento experimental	64
2.5.2 Ensaio eletroquímico	67
3 OBJETIVOS	70
3.1 OBJETIVOS ESPECÍFICOS	70
4 MATERIAIS E MÉTODOS	71
4.1 ETAPA 1 – SELEÇÃO DE VARIÁVEIS	71
4.2 ETAPA 2 – PLANEJAMENTO COMPOSTO CENTRAL (PCC)	73
4.3 PREPARO DO CORPO DE PROVA	74
4.4 SOLUÇÃO DE HIDRÓLISE	75
4.5 ANÁLISES DE SUPERFÍCIE	77
4.6 ANÁLISE TÉRMICA	78
4.7 MEDIÇÃO DA ESPESSURA	79

4.8	ENSAIOS ELETROQUÍMICOS	80
4.8.1	Espectroscopia de Impedância Eletroquímica (EIE).....	80
5	RESULTADOS E DISCUSSÃO	81
5.1	PLANEJAMENTO DE TRIAGEM	81
5.2	PLANEJAMENTO COMPOSTO CENTRAL (PCC)	89
5.2.1	Resultados do PCC – Ângulo de contato	92
5.2.2	Resultados do PCC – Espessura.....	99
5.2.3	Resultados PCC – Impedância	104
5.2.4	Resultados PCC – condição melhorada	106
5.3	EFEITO DA QUANTIDADE TOTAL DE PRECURSORES	120
5.4	PADRONIZAÇÃO DA ESPESSURA DO REVESTIMENTO	121
6	CONCLUSÕES	124
7	TRABALHOS FUTUROS	125
	REFERÊNCIAS	126

1 INTRODUÇÃO

O aço-carbono é uma liga ferrosa de baixo custo relativo e com excelentes aplicações na fabricação de estruturas de sustentação, equipamentos industriais, dutos, entre outras. Apesar das inúmeras aplicações e de ser a liga ferrosa mais produzida no mundo, o aço-carbono apresenta grande susceptibilidade à corrosão, principalmente em meios úmidos, aerados e ácidos. Tal vulnerabilidade incorre em custos, sendo muito deles associados à paradas da operação por falha de equipamentos corroídos, paradas para manutenção preventiva, troca de equipamentos danificados, perda de eficiência (óxidos formados na superfície de trocadores de calor diminuem a eficiência de troca térmica), além de custos com medidas preventivas contra corrosão, como revestimentos, proteção catódica, inibidores, entre outros.

A metodologia mais simples para se prolongar o tempo de vida de uma dada estrutura, em teoria, se dá por meio da escolha correta do material em função do meio em que ele será alocado. Entretanto, a escolha por materiais mais resistentes à corrosão pode ser inviável economicamente. Dessa forma, é comum a utilização de materiais mais baratos combinados com métodos de proteção contra corrosão, como proteção catódica, inibidores e revestimentos protetores.

Esses últimos têm ganhado destaque no que diz respeito ao crescente número de inovações tecnológicas, buscando-se produzir revestimentos cada vez mais eficientes e com menor grau de toxicidade. Nesse contexto, é possível chamar atenção para os filmes inorgânicos à base de silanos, produzidos por processamento sol-gel. A metodologia permite flexibilidade das técnicas de deposição, alto controle de espessura e porosidade, condições de operação a baixas temperaturas, funcionalização do revestimento e utilização de solventes não tóxicos, como água e etanol.

Até o presente momento, a maioria dos trabalhos científicos voltados para deposição de filmes protetores contra corrosão pela metodologia sol-gel, promove a deposição por meio das técnicas de *dip coating*, *spin coating* e *spray Coating*. Entretanto, tais técnicas não são adequadas para superfícies irregulares ou com geometrias complexas. A técnica de eletrodeposição acoplada ao processamento sol-gel surgiu com a promessa de contornar tais problemas, por meio da aplicação de um potencial catódico sobre um material condutor para promover a redução da água, oxigênio e íons H^+ , aumentando localmente o pH da solução de precursores. O pH mais elevado é condição fundamental para catálise de reações de condensação do filme na superfície do metal. Dessa forma, a metodologia tem potencial para

aplicação uniforme em qualquer superfície condutora, mesmo que irregular, desde de que o potencial aplicado seja igual sobre toda a superfície, assim como a concentração da solução.

Assim como outros processos de deposição, a eletrodeposição acoplada a metodologia sol-gel, permite ainda a funcionalização dos revestimentos, por meio de precursores capazes de reduzir a energia livre de superfície do revestimento, produzindo filmes hidrofóbicos e superhidrofóbicos. Devido à baixa interação com fluidos polares, superfícies hidrofóbicas representam um campo relevante para corrosão, principalmente atmosférica, pois permitem reduzir o tempo de contato do filme com o eletrólito, aumentando seu efeito barreira.

Tendo em vista o baixo emprego do método de eletrodeposição acoplada ao processamento sol gel para produção de revestimentos hidrofóbicos ou superhidrofóbicos, tanto industrialmente quanto na produção científica, o presente trabalho buscou estudar o efeito e importância relativa de 11 variáveis envolvidas no processo, de forma a aumentar a hidrofobicidade e capacidade de proteção contra corrosão do revestimento. Para tal, lançou-se mão de um planejamento de triagem do tipo Plackett-Burman seguido por um planejamento composto central, para construção de superfícies de resposta. Após entender quais condições direcionam a um revestimento mais eficiente, analisou-se sua estrutura e heterogeneidades através de microscopia ótica, microscopia eletrônica de varredura e energia dispersiva de raio-X.

Ensaio de imersão prolongados em NaCl 3,5% (m/v) foram realizados combinando medidas de ângulo de contato e espectroscopia de impedância eletroquímica a fim de testar a resistência das propriedades do revestimento a permeação do eletrólito. Por fim, realizou-se análises térmicas para identificação das condições de reestabelecimento da superhidrofobicidade.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 AÇO-CARBONO

O aço-carbono é uma liga ferrosa com grande aplicação em plantas de geração de energia, equipamentos de processos químicos, produção e refino de petróleo, dutos e principalmente materiais para construção (TOTAL MATERIA, 2001). Tal diversidade de aplicações se deve às suas propriedades mecânicas e baixo custo, de forma que o aço-carbono passou a representar cerca de 90% da produção mundial de materiais metálicos (TELLES, 2003).

De forma geral, para que uma liga ferrosa seja considerada aço-carbono, o teor de carbono presente deve estar compreendido entre 0,05-2,00% (m/m). É importante ressaltar que a concentração de carbono desempenha um papel importante nas propriedades mecânicas da liga, de forma que seu aumento, proporciona uma elevação da dureza e conseqüente diminuição da ductilidade e limites de resistência à tração e escoamento (TELLES, 2003).

Baseando-se na quantidade de elementos de liga, como C, Mn e Si, e no tipo de tratamento realizado durante o preparo, os aços podem ser classificados em: aços de baixo carbono, aços de médio carbono não acalmados, aços de médio carbono acalmados para temperaturas elevadas, aços para baixa temperatura, aços de qualidade estrutural e aços de alta resistência. Tais variações dos elementos traços e tratamentos possibilitam a obtenção de propriedades mecânicas distintas, determinando o tipo de aplicação de cada material. No que diz respeito às ligas de aço-carbono comumente empregadas em equipamentos de processo, propriedades mecânicas como limite de resistência à tração e escoamento variam em torno de 314-647 MPa e 167-274 MPa, respectivamente (TELLES, 2003).

Apesar de possuir boas propriedades mecânicas e baixo custo relativo, o aço-carbono não apresenta boa resistência à corrosão, gerando, no mundo todo, um custo anual da ordem de US\$ 100 milhões, com atividades que envolvem reparos, reposição de materiais deteriorados, paradas programadas e não programadas para manutenção, e técnicas de proteção contra corrosão (TOTAL MATERIA, 2001). Dessa forma, atenção especial é dada à prevenção eficiente de processos corrosivos em ligas de aço-carbono.

2.2 CORROSÃO E PROTEÇÃO DO AÇO-CARBONO

De forma abrangente, Landolt (2007) define corrosão como a reação irreversível, que ocorre na interface do material, fazendo com que esse se solubilize no meio em que se encontra,

ou um componente do meio seja adicionado ao material. Os itens abaixo se dedicam a explicação do mecanismo de corrosão eletroquímica em meios aquosos, o qual corresponde a cerca de 90% dos casos de corrosão de materiais metálicos (WOLYNEC, 2013), e seus métodos de proteção.

2.2.1 Corrosão eletroquímica em ligas ferrosas

A corrosão eletroquímica de ligas ferrosas em soluções aquosas ocorre devido à elevada energia livre do ferro em sua forma metálica, quando comparada com sua forma iônica, a qual encontra-se solvatada por moléculas de água e íons de carga oposta (WOLYNEC, 2013). Dessa forma, o ferro tende a reagir segundo a equação 1, aumentando seu estado de oxidação (reação de oxidação) e gerando elétrons que permanecem no metal.



A fim de se evitar o acúmulo dos elétrons no metal e equilibrar o sistema, os mesmos devem ser consumidos em reações de redução. Como o próprio nome sugere, tais reações são responsáveis por reduzir o número de oxidação de uma dada espécie química. Para os casos mais comuns de corrosão eletroquímica, ao invés do ferro reduzir-se, voltando ao seu estado metálico, espécies presentes no meio aquoso, incluindo a própria água, são responsáveis por consumir tais elétrons, como mostrado na Figura 1, onde íons H^{+} são reduzidos a hidrogênio gasoso, em um meio aquoso ácido.

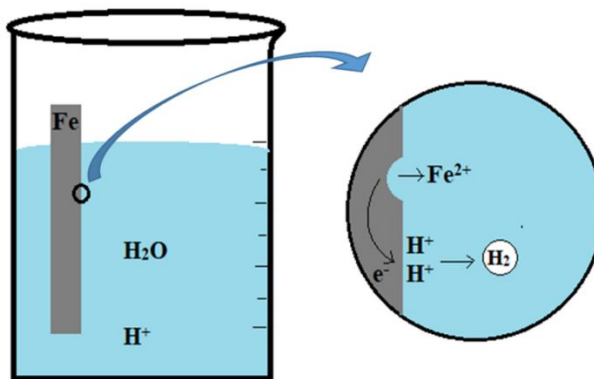


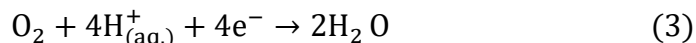
Figura 1 - Esquema do processo de corrosão de uma liga ferrosa em meio aquoso ácido. Fonte: própria.

Assim, é possível concluir que as reações de redução são função do meio aquoso onde ocorrem. Os três principais meios e suas respectivas reações de redução são (GENTIL, 1996):

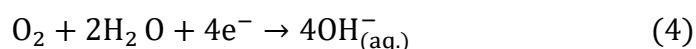
- Ácido não aerado



- Ácido aerado



- Neutro ou básico aerado



Para o caso do meio neutro ou básico aerado, os íons hidroxila formados no catodo (região onde ocorrem reações de redução) reagem com os íons Fe^{2+} formados no anodo (região onde ocorrem reações de oxidação) gerando hidróxidos de ferro e, posteriormente, óxidos. Tais produtos de corrosão apresentam coloração alaranjada e fazem parte de um grupo complexo de sólidos chamado popularmente de ferrugem (GENTIL, 1996).

Embora a solubilidade do oxigênio seja baixa em água, a simples existência de uma interface ar/água pode promover o transporte de massa, permitindo que reações de redução em meios ácidos, neutros ou básico ocorram. É importante ressaltar que reações de redução em meio neutro ou básico desaerados são dificultosas, resultando em taxas de corrosão muito baixas ou nulas. Por outro lado, quanto mais aerada ou menor o pH de uma dada solução, maior é o consumo de elétrons através de reações de redução e, por conseguinte, maiores são as taxas de oxidação (GENTIL, 1996).

Dessa forma, é possível concluir que, para que haja corrosão, quatro condições devem coexistir: (a) anodo – região onde ocorrem reações de oxidação com geração de elétrons, (b) catodo – região onde ocorrem reações de redução com consumo de elétrons, (c) contato elétrico entre catodo e anodo – no caso da corrosão de materiais metálicos é o próprio metal, e (d) eletrólito – promove o transporte de espécies químicas entre anodo e catodo fechando o circuito elétrico. A pura e simples remoção de um desses elementos resulta na interrupção do processo corrosivo, sendo esse o princípio dos métodos de proteção contra corrosão (GENTIL, 1996).

2.2.2 Mecanismos de proteção

Há diversas formas de se minimizar os processos corrosivos em um material metálico, como: modificação do projeto (projeto da estrutura, alteração das condições da superfície, proteção catódica); modificação do meio corrosivo (desaeração da eletrólito, alteração do pH, redução da umidade do ar, adição de inibidores de corrosão); modificação do metal (utilização de metal mais nobre, adição de elementos de liga, tratamento térmico); utilização de revestimentos protetores (metálicos, orgânicos, inorgânicos). A escolha do método deve ser feita por meio de um balanço econômico entre o capital investido e a economia obtida com a redução dos processos corrosivos (GENTIL, 2012). Mesmo com tantos métodos de proteção disponíveis, os revestimentos protetores têm ganhado cada vez mais espaço no mercado devido a sua eficiência e versatilidade nos métodos de aplicação. Além disso, a comunidade científica tem apostado cada vez mais no desenvolvimento de revestimentos protetores menos tóxicos, tanto para o ambiente quanto para os seres humanos.

Tendo em vista que a corrosão eletroquímica necessita que um eletrólito entre em contato com o metal, o mecanismo mais básico dos revestimentos para proteção contra corrosão é o efeito barreira. Além de dificultar o caminho do fluido até o substrato metálico, também retarda a difusão de componentes capazes de acelerar o processo corrosivo, como Cl^- , H^+ e O_2 . A qualidade do efeito barreira de um filme depende de diversos fatores como: espessura, extensão de defeitos, número de ligações cruzadas e grau de interação com o eletrólito (GENTIL, 2012). O controle de tais fatores é de grande importância pois também permite aprimorar propriedades mecânicas como adesão, coesão e resistência à abrasão.

Como será visto com mais detalhes em itens posteriores da revisão bibliográfica, muitos autores também têm lançado mão da dispersão de nanopartículas e produção de filmes hidrofóbicos e superhidrofóbicos como formas complementares de potencializar o efeito barreira.

Nesse contexto, os revestimentos produzidos através do processo sol-gel acoplado à eletrodeposição têm sido objeto de estudo de diversos pesquisadores. Tais revestimentos possuem elevado controle da espessura e porosidade, permitem a funcionalização da superfície com materiais de baixa energia livre de superfície (produção de superfícies hidrofóbicas e superhidrofóbicas), além da dispersão eficiente de nanopartículas em sua matriz, capazes de conferir proteção por barreira, anódica ou catódica. Dessa forma, os itens a seguir têm por objetivos explicitar os principais conceitos relativos ao processo sol-gel, filmes produzidos por

processo sol-gel, superfícies hidrofóbicas e superhidrofóbicas, apontando o que a literatura tem de mais recente.

2.3 REVESTIMENTOS POR PROCESSO SOL-GEL

2.3.1 Introdução ao processo sol-gel

O processo sol-gel, segundo Brinker e Scherer (1990), se refere à preparação de materiais sólidos a partir de um sol, gelificação desse sol e, por fim, remoção do solvente. Dentre seus pontos positivos destacam-se: baixa temperatura de processamento; controle da distribuição de poros, tamanho e formato de partículas; possibilidade de combinação de materiais orgânicos e inorgânicos (híbridos); obtenção de produtos de alta pureza; possibilidade de utilização de técnicas de co-precipitação. Tais vantagens são garantidas pelo ajuste fino de diversas variáveis capazes de influenciar no sistema. Dessa forma, para se ter maior conhecimento sobre o processamento sol-gel e quais variáveis são essas, há a necessidade de se discutir e detalhar conceitos de processamento sol-gel, estabilidade de sistemas coloidais, métodos de deposição, e processos de secagem. Seguem abaixo alguns desses principais conceitos que serão fundamentais para as próximas discussões:

- Coloide: suspensão em que, devido ao pequeno tamanho das partículas (0,1-1000 nm (BRINKER e SCHERER, 1990)), forças gravitacionais se tornam desprezíveis em relação às forças de dispersão. Uma das forças de dispersão mais comuns é a eletrostática. Há diversos tipos de coloides, podendo-se citar: sol, gel, aerossol, emulsão, espuma, entre outros.
- Sol: suspensão coloidal com partículas sólidas suspensas em um meio líquido. Tais partículas podem ser nanopartículas ou macromoléculas, como polímeros. Esses, apesar de serem compostos por moléculas muito longas, apresentam espessura menor que a micrométrica.
- Gel: cadeia sólida porosa 3D formada pelas partículas contidas no sol, depois do processo de gelificação. Inserido dentro da matriz sólida e encontra-se o líquido (fase dispersa).

- Gelificação: Processo de enrijecimento do sol, havendo a transformação de um líquido viscoso para um sólido.

O processo sol-gel apresenta elevada dependência do tipo de precursor utilizado, podendo-se enunciar dois principais grupos: os sais metálicos, com estrutura M_mX_x , e os alcóxidos metálicos, com estrutura $M(OR)_n$. Nesses, X representa o ânion, M o metal, O oxigênio e R um grupamento orgânico. Por sua vez, os índices m , x e n representam os coeficientes estequiométricos dos elementos. Como mostrado na Figura 2, dependendo do precursor e das condições do meio, o gel formado pode ser polimérico ou particulado, determinando as propriedades finais do sólido, como propriedades mecânicas e porosidade.

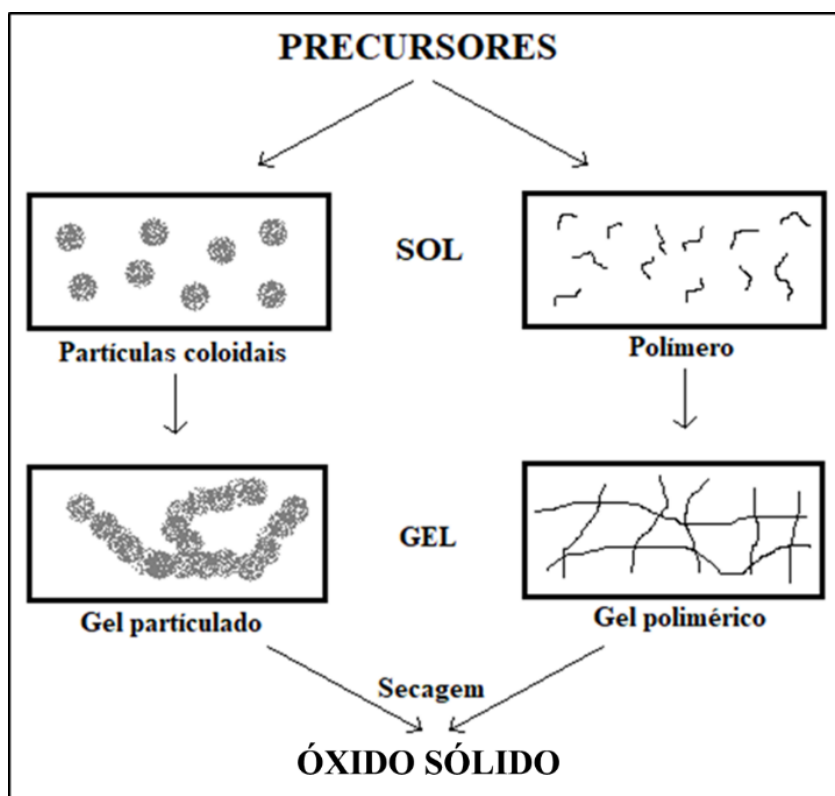


Figura 2 - Esquema do processo de formação de um material cerâmico por meio do processo Sol-Gel. Modificado de (PIERRE, 1998)

Dentre as diversas possibilidades de precursores descritos na literatura, os alcóxidos de silício, mais conhecidos como silanos, merecem destaque devido ao menor grau de toxicidade e garantia de maior controlabilidade ao processamento sol-gel, quando comparado com outros alcóxidos, como os de titânio, vanádio e zircônio. Tamanha distinção, culminou na criação de segmentos de empresas destinados ao desenvolvimento de produtos à base de silanos, como é o caso da Dynasytan®, responsável pela fabricação de adesivos, selantes, aerogéis, rochas

artificiais, cargas e pigmentos, fibras de vidro combinadas com silanos, proteção para concreto e revestimentos.

2.3.2 Etapas do processo sol-gel

O processamento sol-gel envolve, de uma forma geral, três etapas. A primeira consiste na hidrólise dos precursores, formando espécies capazes de reagir por condensação. A condensação (segunda etapa) compreende a formação de partículas e polímeros dispersos em uma solução, denominada sol. Dependendo das condições reacionais, esse sol pode ser desestabilizado, permitindo a aproximação de partículas/polímeros, culminando em futuras reações de condensação entre os mesmos para formação de um gel (gelificação). Embora a gelificação possa ser considerada como uma etapa independente, nesta tese ela foi tratada em um item adicional sobre estabilidade de sistemas coloidais.

Por fim, em um processo de secagem (terceira etapa), o solvente presente no gel é removido, para formação de um sólido. Os itens abaixo detalham as etapas do processamento sol-gel para o caso de precursores à base de silício, os quais também serão empregados no desenvolvimento da tese. Cabe ressaltar que, embora as etapas 1 e 2 possam ocorrer concomitantemente, dependendo das condições reacionais, elas foram tratadas como eventos isolados para fins de explicação.

2.3.2.1 *Etapa 1 do processo sol-gel: reação de hidrólise*

A reação de hidrólise de alcóxidos ($M-(OR)_x$), envolve a remoção de um grupamento OR, substituindo-o por um grupamento hidroxila (OH). O mecanismo proposto começa com o ataque nucleofílico da água ao metal, fazendo-o ficar com cinco ligantes e uma carga líquida positiva. Por meio da transferência de um próton da água ligada ao metal para o grupamento alcóxido, esse se torna um bom grupamento de saída e deixa a molécula tendo sido substituído por um grupamento hidroxila (BRINKER e SCHERER, 1990).

Tal reação pode até ser viável para precursores a base de Zr ou Ti, porém para os silanos, cuja carga parcial do silício é menos positiva (Tabela 1) o ataque nucleofílico ocorre sob taxas muito baixas. A fim de potencializar tal reação, é comum o emprego de ácidos ou bases como catalisadores. Embora possa parecer que a necessidade de utilização de catalisadores seja uma desvantagem em relação aos alcóxidos de Zr e Ti, a seleção do tipo de catalisador e sua concentração acrescentam parâmetros de controle à reação, conferindo maior flexibilidade de operação dependendo do produto desejado.

Tabela 1 - Carga parcial do metal em função do precursor do processo sol-gel (PIERRE, 1998)

Precursor	Carga parcial do metal
Zr(O-CH ₂ -CH ₃) ₄	+ 0,65
Ti(O-CH ₂ -CH ₃) ₄	+ 0,63
VO(O-CH ₂ -CH ₃) ₄	+ 0,46
Si(O-CH ₂ -CH ₃) ₄	+0,32

2.3.2.1.1 *Hidrólise catalisada por ácido*

A catálise ácida promove a protonação do oxigênio do grupamento alcóxido, atraindo a nuvem eletrônica do átomo de silício. Dessa forma, esse, tem sua carga parcial aumentada, tornando-se um melhor eletrófilo para o oxigênio da água. O mecanismo é caracterizado como S_N2 pois depende da concentração de água (solvente) e de ácido (catalisador). Nesse processo, a molécula de água se liga ao silício por trás do alcóxido protonado causando a inversão da molécula, como mostrado na Figura 3. As reações de hidrólise podem prosseguir até que não haja mais grupamentos alcóxido (BRINKER e SCHERER, 1990).

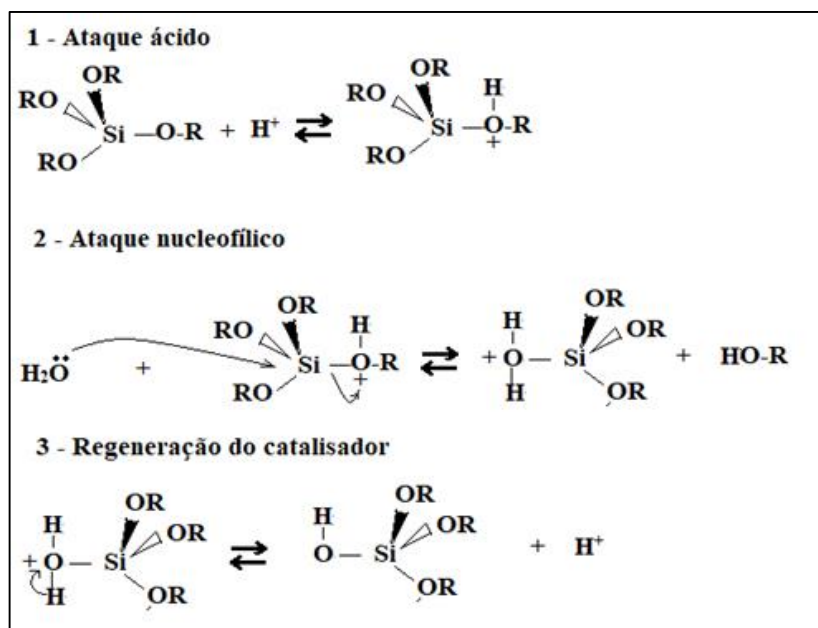


Figura 3 - Mecanismo de substituição nucleofílica S_N2 para hidrólise ácida dos grupamentos alcóxidos. Fonte: própria.

2.3.2.1.2 *Hidrólise catalisada por base*

A catálise básica segue o mesmo mecanismo S_N2, entretanto, uma vez que a hidroxila é nucleófilo melhor que a água, não há necessidade de protonação do grupamento alcóxido. Na presença de hidroxilas livres, essas irão atacar diretamente o silício, promovendo a liberação de um grupamento alcóxido, o qual irá remover um próton de uma molécula de água formando um

álcool e regenerando o catalisador (base). Para ambos os casos o processo pode continuar até que não haja mais grupamentos hidrolisáveis (BRINKER, 1990).

2.3.2.2 Etapa 2 do processo sol-gel: Reação de condensação e polimerização

A reação de condensação, como o próprio nome já diz, consiste na união das moléculas de precursor (já hidrolisado) em um processo de polimerização. Assim como nas etapas de hidrólise, a reação de condensação pode ser catalisada tanto por ácido quanto por base.

2.3.2.2.1 Condensação catalisada por ácido

Em um processo similar ao da hidrólise, o primeiro passo do mecanismo proposto para catálise ácida da reação de condensação de diferentes moléculas de silanol consiste na transferência de um próton para hidroxila, como mostrado na Figura 4. Tal procedimento torna o silício mais eletropositivo, sendo, também, mais suscetível ao ataque nucleofílico. Em uma segunda etapa ocorre o ataque nucleofílico de uma hidroxila, presente em outra molécula de silanol, por trás do átomo de silício, com a remoção de uma molécula de água e inversão da geometria. A etapa final consiste na regeneração do catalisador (BRINKER, 1990).

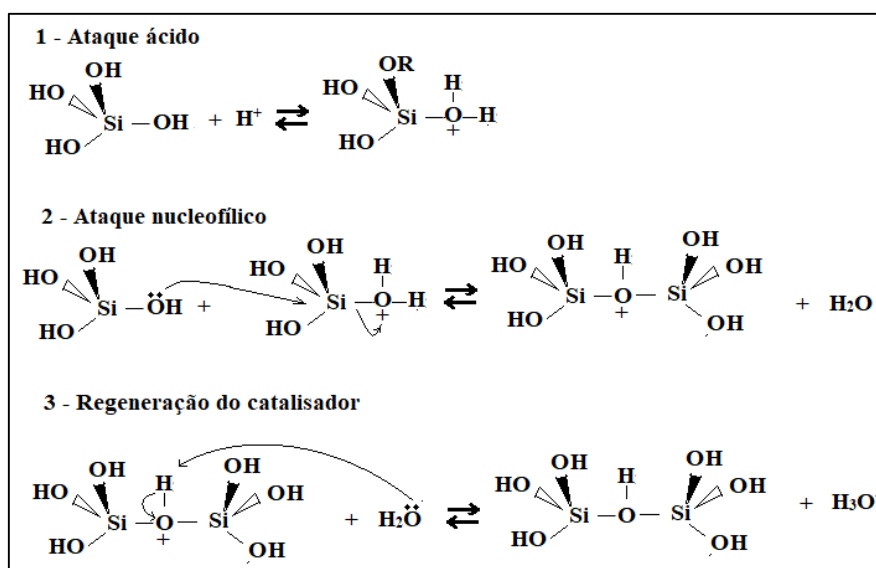


Figura 4 - Mecanismo proposto para substituição nucleofílica $\text{S}_{\text{N}}2$ para condensação catalisada por ácido. Fonte: própria.

2.3.2.2.2 Condensação catalisada por base

Um dos mecanismos propostos para a catálise básica da reação de condensação, consiste na abstração do próton de uma hidroxila ligada ao silanol, por meio da utilização de uma base

forte (Figura 5). O nucleófilo formado é forte o suficiente para acelerar o processo substituição nucleofílica S_N2 . Assim como todos os processos descritos nos itens anteriores, a etapa final consiste na regeneração do catalisador.

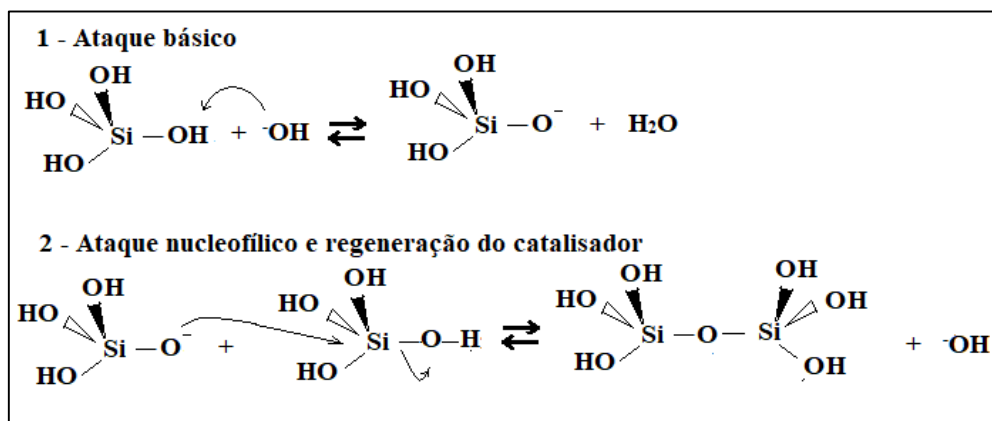


Figura 5 - Mecanismo proposto para substituição nucleofílica S_N2 para condensação catalisada por base. Fonte: própria.

2.3.2.3 Etapa 3 do processo sol-gel: Secagem

O processo de secagem de um gel tem as seguintes etapas: período de taxa de evaporação constante (PTC), primeiro período de taxa decrescente (PPTD) e segundo período de taxa decrescente (SPTD), como exemplificado na Figura 6.

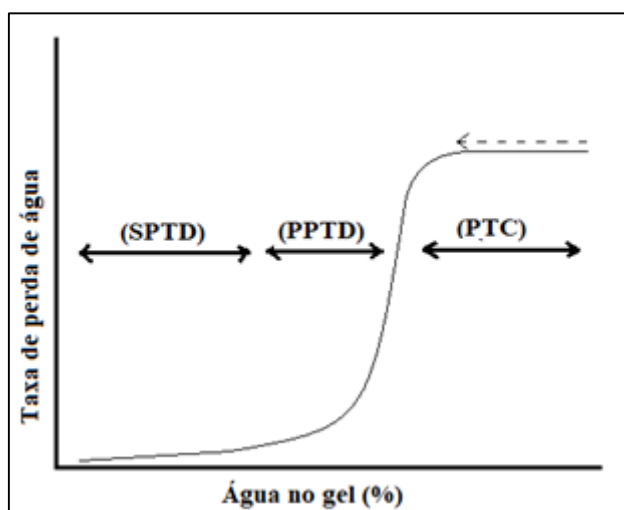


Figura 6 - Esquema representativo da taxa de evaporação da água em um gel e suas etapas em função da porcentagem de água no gel. Adaptado de Brinker e Scherer (1990)

A etapa de taxa de evaporação constante (PTC) ocorre quando o líquido se encontra distribuído igualmente sobre toda a superfície do material poroso. A diminuição constante do volume de líquido proporciona uma força axial sobre o material cerâmico, provocando sua

contração, como mostrado na Figura 7. Tal força se deve à tensão superficial do solvente, sendo possível esperar maior grau de contração para géis contendo solventes mais polares. Além disso, a força axial também provoca o aumento de tensões na matriz do gel resultando na formação de rachaduras (BRINKER e SCHERER, 1990). A fim de se evitar tais rachaduras, é comum a utilização de grupamentos incapazes de realizar ligações cruzadas, promovendo uma relaxação das tensões na matriz.

A taxa de evaporação \dot{E} para esta etapa pode ser modelada por meio da equação 5, onde P_V representa a pressão de vapor do fluido, P_A a pressão de vapor do ambiente e k uma constante de proporcionalidade que depende do ambiente onde o material está sendo secado. Dessa forma, é possível perceber que, para etapa inicial, fatores como a umidade do meio e temperatura são de extrema importância para o controle da taxa de evaporação.

$$\dot{E} = k(P_V - P_A) \quad (5)$$

Conforme o processo de secagem acontece, a matriz sólida começa a ficar cada vez mais rígida, uma vez que a compressão promove a aproximação de regiões capazes de promover ligações cruzadas que ainda não foram realizadas. O fim da etapa de secagem a uma taxa constante (PTC) ocorre quando o raio do menisco alcança o mesmo tamanho do raio do poro, também chamado de ponto crítico. Nessas condições o sistema está submetido a força máxima axial possível. Após esse momento, o menisco não tem outra opção a não ser se deslocar para o fundo do poro, expondo a superfície do material, dando início as etapas de taxa decrescente (BRINKER e SCHERER, 1990).

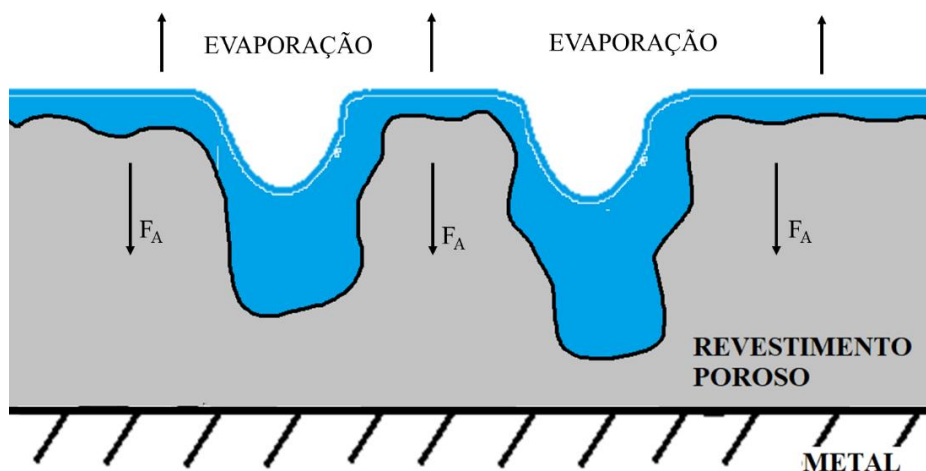


Figura 7 - Esquema representativo do processo de evaporação do solvente de um revestimento poroso, onde F_A representa a força axial exercida pelo fluido ao ter seu volume reduzido. Fonte: própria.

Segundo Brinker e Scherer (1990), o mecanismo de evaporação no primeiro período de taxa decrescente (PPTD) se dá por meio do escoamento, por capilaridade, do solvente pelas paredes laterais do poro até a superfície, onde a pressão de vapor é menor que a de dentro do poro, possibilitando a perda de massa para a atmosfera, como exemplificado na Figura 8. Cabe ressaltar que diferentemente da PTC, o PPTD proporciona a exposição da superfície do material à atmosfera e conseqüentemente o aumento de sua temperatura. Por sua vez, no segundo período de evaporação a taxa decrescente (SPTD) o menisco avança ainda mais para o fundo do poro, sendo cada vez mais difícil o escoamento por capilaridade. Dessa forma, o principal mecanismo para evaporação se dá por meio da difusão do vapor para fora do poro.

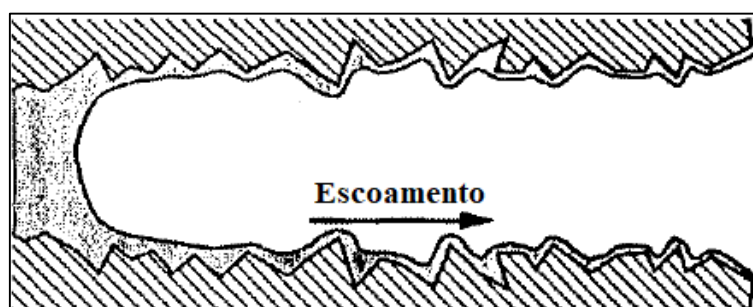


Figura 8 - Esquema representativo da estrutura do poro em processo de evaporação no primeiro período de taxa decrescente. Adaptado de Brinker e Scherer (1990).

Devido às tensões capilares presentes nos poros durante o processo de secagem, é muito comum o surgimento de fraturas no filme. Como o processo de secagem ocorre de fora para dentro, tensões capilares mais elevadas são encontradas nas regiões mais externas dos poros, promovendo seu encolhimento. Por outro lado, a superfície onde o filme é depositado, em geral, sofre pouco ou nenhum tipo de conformação. Dessa forma, há a formação de gradientes de tensões, os quais são responsáveis pela formação de fraturas.

Há diversas formas de se minimizar o grau de fraturas decorrentes do processo de secagem, podendo-se citar: redução da taxa de evaporação, redução da tensão superficial do solvente, aumento do tempo de envelhecimento do gel e secagem supercrítica. O primeiro método consiste na remoção lenta do solvente de forma que a matriz polimérica possa, aos poucos, se reestruturar de acordo com as tensões, sem que haja a formação de rachaduras. A redução da tensão superficial é realizada pela adição de surfactantes, utilização de solventes com menor tensão superficial, ou mesmo a utilização de precursores funcionalizados com grupamentos orgânicos, capazes de reduzir a interação entre o gel e o solvente. Por fim, o método de secagem supercrítica consiste na remoção do solvente em condições acima da

temperatura e pressão críticas do solvente. Cabe ressaltar que esses métodos, por reduzirem as tensões capilares, não proporcionam o encolhimento completo da matriz, formando sólidos com menor número de ligações cruzadas, esperando-se uma maior permeabilidade. Dessa forma, é possível concluir que o processo de secagem envolve um balanço entre a quantidade de fraturas e a permeabilidade do filme.

2.3.3 Sistemas coloidais e sua estabilidade

Do ponto de vista termodinâmico, soluções coloidais são, em geral, instáveis. Isso se deve à elevada área específica das partículas suspensas, e, conseqüente elevada energia livre de superfície (SHAW, 1991). Assim, espera-se que ocorra um processo de aglomeração entre partículas para que a energia de superfície possa ser minimizada. Entretanto, na prática, colóides podem ser mantidos estáveis por longos períodos de tempo sem sofrerem variações expressivas no tamanho de suas partículas. Um exemplo é o sol contendo nanopartículas de ouro, preparado por Michael Faraday, que se manteve estável por cerca de 100 anos, até que os bombardeios da segunda guerra mundial promoveram sua destruição (TURKEVICH, 1985).

Apesar de apresentar estabilidade cinética, eventualmente o sistema deve atingir um estado termodinamicamente mais favorável, ou seja, aglomerar. Dessa forma, é possível dizer que a estabilidade de um sistema coloidal está atrelada a parâmetros que afetam diretamente a cinética de aglomeração: tempo de reação, tamanho de partícula, temperatura do meio reacional, agitação, concentração de íons, campos externos, entre outros.

A principal forma de se estabilizar um sistema coloidal se dá através da manipulação das cargas superficiais nas partículas. Uma vez que essas cargas estejam presentes, forças eletrostáticas passam a dificultar seu contato e, por conseguinte, sua aglomeração. Sendo assim, as partículas permanecem por mais tempo com tamanhos reduzidos, impedindo que o campo gravitacional influencie a sua sedimentação. Os principais mecanismos para formação de cargas superficiais em partículas, de acordo com a literatura (SHAW, 1991), são: ionização de grupamento orgânicos ou inorgânicos, adsorção preferencial de íons presentes em solução, dissolução de íons e, adsorção e orientação de dipolos. Tais cargas, serão responsáveis pela mobilidade eletroforética das partículas frente a um campo elétrico e pela formação da dupla camada elétrica.

2.3.3.1 Forças eletrostáticas e dupla camada elétrica

Havendo a formação de cargas na superfície, conforme qualquer um dos mecanismos mencionados no parágrafo anterior, há também a formação de um campo elétrico. Esse, é responsável pela polarização de moléculas não ionizáveis, atração de íons de cargas opostas e repulsão de íons de carga semelhante. Dessa forma, uma partícula de carga positiva, irá atrair para o seu redor íons negativos, promovendo o equilíbrio entre as cargas do sistema como um todo. Essa “atmosfera”, contendo cargas opostas, é chamada de dupla camada elétrica ou DCE (“*electric double layer*” ou EDL em Inglês). Há diversos modelos para descrição das regiões da dupla camada, entretanto, para fins de simplicidade, os conceitos relativos à DCE serão apresentados de acordo com o modelo de Stern, o qual é retratado em diversos livros acadêmicos (SHAW, 1991; HIEMENZ e RAJAGOPALAN, 1997).

A dupla camada elétrica, segundo o modelo de Stern (Figura 9), é dividida em duas regiões: (1) camada de Stern, situada entre a superfície do sólido carregado e plano de cisalhamento, e (2) a camada difusa, situada entre a superfície de cisalhamento e o seio do fluido. No que diz respeito ao potencial, como mostrado na Figura 9, é possível perceber sua diminuição vertiginosa com o aumento da distância a partir da superfície, até atingir um valor quase nulo, próximo ao seio da solução. Além disso, conforme a distância da superfície carregada aumenta, mais cargas do mesmo sinal são encontradas em sua “atmosfera”, dando um aspecto difuso à essa região da dupla camada elétrica. Dessa forma, a região mais externa é comumente chamada de camada difusa ou camada de Gouy-Chapman (SHAW, 1991).

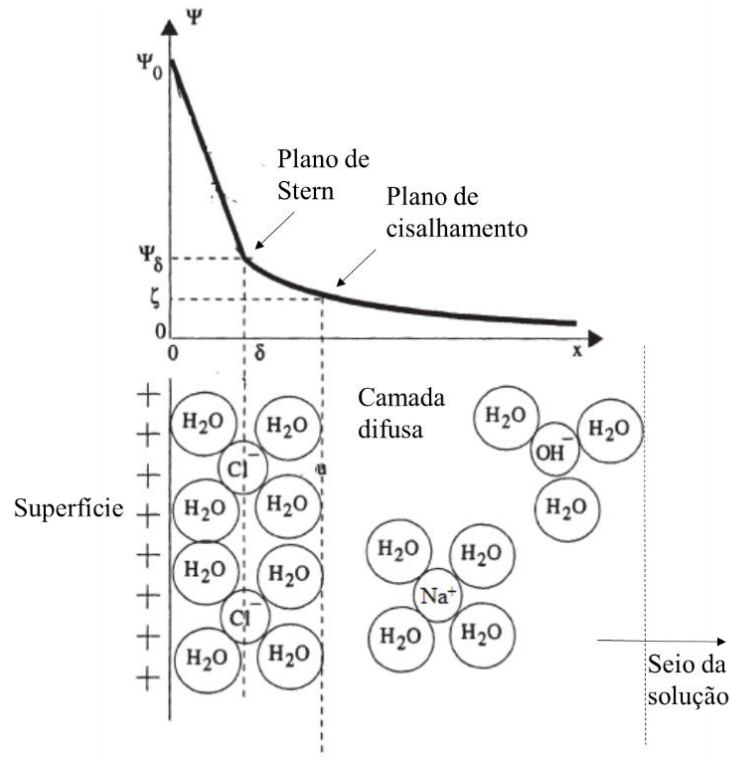


Figura 9 - Modelo simplificado da dupla camada elétrica. Modificado de Hiemenz e Rajagopalan (1997), e Pierre (1998).

O potencial elétrico na superfície do sólido é comumente denotado por ψ_0 , enquanto o potencial no plano de Stern é referenciado por ψ_δ , onde δ representa a distância entre a superfície carregada e o plano de Stern. Por sua vez, o potencial na superfície de cisalhamento é dado por ζ , comumente chamado de potencial Zeta. Entretanto, para fins práticos, $\psi_\delta = \zeta$.

2.3.3.2 Modelagem matemática do potencial na dupla camada elétrica

Uma das principais formas de modelagem matemática do perfil de variação do potencial com a distância se dá através da equação de Poisson-Boltzmann, a qual está discriminada para coordenadas cartesianas na equação 6, sendo possível encontrar sua dedução em (HIEMENZ e RAJAGOPALAN, 1997). Nessa, e representa a carga do elétron, ε a combinação da constante dielétrica do meio e a constante de proporcionalidade para o sistema de unidades internacional, z_i a valência do íon i , $n_{i\infty}$ a concentração do íon i no seio do fluido, k_B a constante de Boltzmann e T a temperatura.

$$\frac{d^2\psi_i}{dx^2} = -\left(\frac{e}{\varepsilon}\right) \sum_i z_i^2 n_{i\infty} \exp\left(\frac{-z_i e \psi}{k_B T}\right) \quad (6)$$

A equação 6 não apresenta resolução analítica, sendo necessária a resolução numérica ou a introdução de simplificações para casos específicos. Um dos casos mais conhecidos é a simplificação de Debye-Hückel, a qual engloba os casos em que o módulo da energia potencial elétrica ($z_i e \psi$) é muito menor que o produto entre a constante de Boltzmann e a temperatura ($k_B T$). Nessas situações, o termo exponencial pode ser expandido em séries de potências, permitindo obter-se uma nova equação diferencial com solução analítica, conforme a equação 7. Devido às restrições impostas pelas simplificações ($z_i e \psi \ll k_B T$), a equação 7 só é válida para potenciais baixos. Entretanto, é possível, através da mesma, obter a tendência do potencial em função da concentração do eletrólito e valência dos íons, de forma consistente com equações contendo menor grau de simplificações (HIEMENZ e RAJAGOPALAN, 1997).

$$\frac{d^2\psi}{dx^2} = \kappa^2 \psi \quad (7)$$

Onde, κ é a constante de Debye-Hückel, dada pela equação 8.

$$\kappa^2 = \left[\left(\frac{e^2}{\epsilon k_B T} \right) \sum_i z_i^2 n_{i\infty} \right] \quad (8)$$

Uma vez integrada ao longo da camada difusa (onde os potenciais são mais baixos e a simplificação de Debye-Hückel é válida), a equação diferencial de Debye-Hückel assume o seguinte formato:

$$\psi = \psi_\delta \exp(-\kappa x) \quad (9)$$

Tendo em vista que o termo exponencial deve ser adimensional, é possível inferir que κ e x tem unidades inversas. Dessa forma, $1/\kappa$ possui unidade de comprimento, sendo comumente referenciado como o comprimento da região difusa da dupla camada elétrica. É importante notar que, conforme a concentração de íons no seio do líquido e/ou a valência dos mesmos são aumentadas, o valor da constante aumenta, e, por conseguinte, a espessura da dupla camada diminui. Tal fato, é muito relevante para a discussão da estabilidade de sistemas coloidais, pois através do controle da DCE, é possível permitir ou impedir a aproximação de partículas de mesma carga.

2.3.3.3 Forças de Van der Waals e estabilidade de sistemas coloidais

Quando um sistema coloidal se encontra em repouso, ou seja, não há agitação no sistema, a única forma de movimentação das partículas se dá pelo movimento Browniano, o qual provoca o choque entre as mesmas a uma certa taxa. Durante a aproximação, efeitos eletrostáticos e crescente pressão osmótica, devido à superposição das camadas difusas das DCEs, resultam em um aumento do potencial e das forças repulsivas entre as duas partículas carregadas, como mostrado na Figura 10. Cabe ressaltar que essas forças são consideradas predominantes em distâncias da ordem da espessura DCE (SHAW, 1992).

Por outro lado, quando se consegue vencer a barreira de energia resultante das forças repulsivas da dupla camada elétrica e as partículas atingem maiores graus de aproximação, forças de Van der Waals podem se tornar predominantes, permitindo que as partículas permaneçam aglomeradas. As forças de Van der Waals, são interações atrativas entre átomos, moléculas e partículas, com escala de atuação entre 0,2 e 10,0 nm (curtas distâncias). Há três tipos de interações amplamente discutidas na literatura: dipolo permanente/dipolo permanente, também chamada de interações de Keesom; dipolo permanente/dipolo induzido, interações de Debye; dipolo induzido/dipolo induzido, conhecido como forças de London (HIEMENZ e RAJAGOPALAN, 1997).

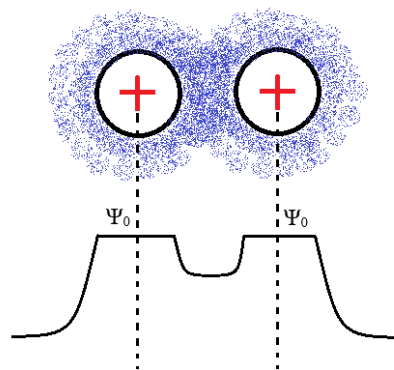


Figura 10 - Representação da aproximação entre duas partículas carregadas positivamente e diagrama de potencial elétrico em função da distância. Modificado de Hiemenz e Rajagopalan (1997).

O balanço entre energia repulsivas e atrativas entre partículas carregadas, pode ser melhor compreendido por meio de diagramas de energia potencial em função da distância centro a centro das partículas. Como pode ser visto na Figura 11 (b), forças de repulsão e atração se mantêm aproximadamente iguais em distâncias maiores, havendo uma dominância de efeitos atrativos em distâncias menores. Dessa forma, a partícula submetida à condição (b) não é

estável. Na condição (c), há uma região de dominância de efeitos repulsivos em distâncias intermediárias, sendo o pico representado no gráfico entendido como uma barreira de energia para aproximação das partículas. Tal sistema é denominado metaestável. Por fim, na situação da letra (d), forças repulsivas são dominantes em todas as distâncias, sendo o sistema considerado estável.

Tendo em vista que a espessura da dupla camada elétrica ($\sim 1/\kappa$) controla a região de atuação de forças de repulsão, é possível perceber que o controle de κ permite também o controle sobre a estabilidade do sistema coloidal. O parâmetro de *Debye* (κ) pode ser alterado experimentalmente através da temperatura, concentração de íons no meio ($n_{i\infty}$) e a valência do íon (z_i). É possível perceber que, segundo a equação 8, aumentando-se os dois últimos, o valor de κ também aumenta, reduzindo a espessura da região difusa da DCE. Dessa forma, a barreira energética impedindo o contato entre as duas partículas, dada pelas forças repulsivas, é deslocada para distâncias mais curtas, nas quais predominam forças atrativas (Van der Waals), minimizando a estabilidade do sistema (SHAW, 1992).

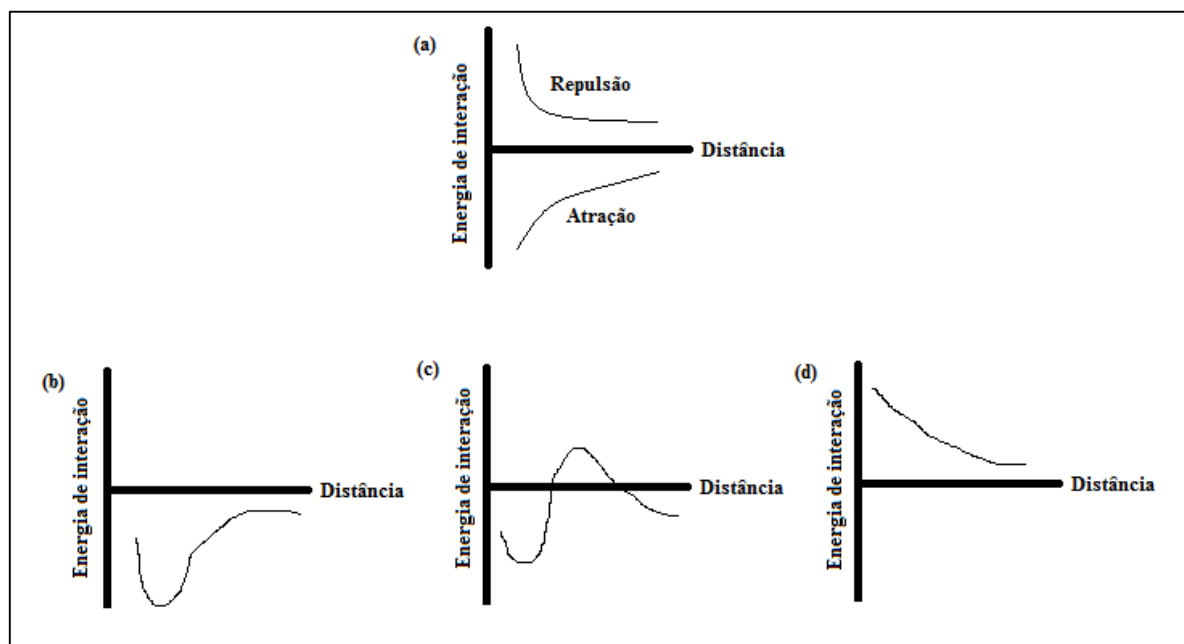


Figura 11 - Representação de diagramas de energia em função da distância centro a centro de duas partículas carregadas para sistemas coloidais. Adaptado de Hiemenz e Rajagopalan (1997).

2.3.3.4 Considerações gerais sobre o efeito do pH na estabilidade de sistemas coloidais

Como mencionado por Iler (1978), o mecanismo geral da reação de polimerização do silanol (Figura 12) consiste em sucessivas reações de condensação do monômero para formação de pequenas partículas, seguido etapas de crescimento das partículas. Nesse contexto, a

determinação do pH de trabalho no processo sol-gel é de grande importância, pois como visto anteriormente, permite o controle do potencial *Zeta* e das taxas das reações de hidrólise e condensação dos precursores. Por sua vez, esses fatores influenciam no tipo de gel formado (polimérico ou particulado), densidade do gel, tamanho de partículas, tempo de gelificação, entre outros. A Figura 12 e a Figura 13 mostram como se comportam os efeitos mencionados acima, em função do pH.

Como mostrado na Figura 13, em pHs intermediários (5-7), O sol apresenta baixa estabilidade. Como consequência disso, as partículas não possuem tempo de crescer e já começam a se aglomerar. Dessa forma, espera-se a formação de géis particulados com tamanho de partícula intermediário, cadeias poliméricas mais reticuladas e, conseqüentemente, mais densas.

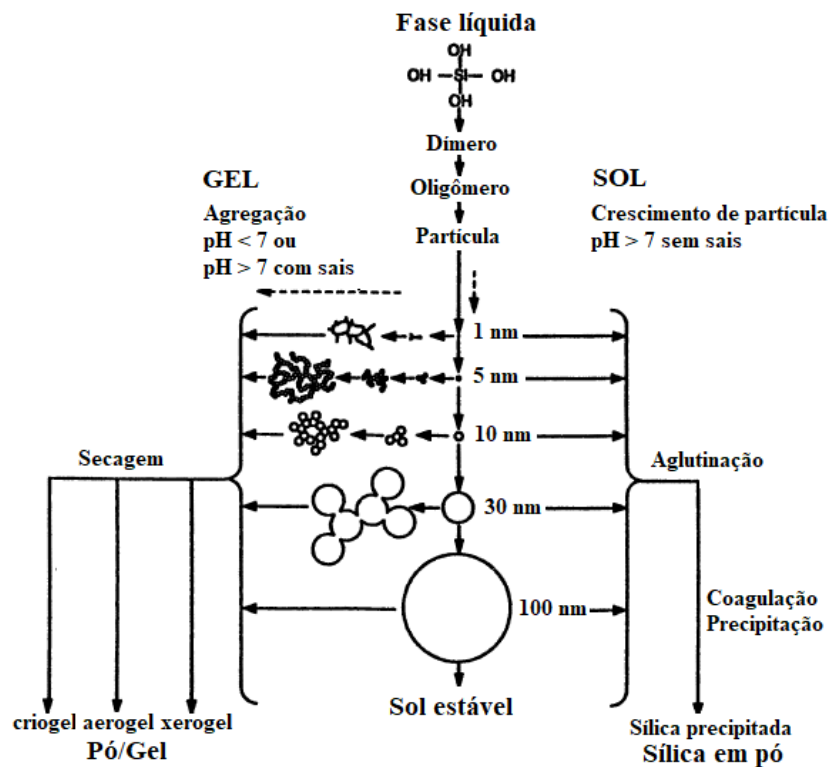


Figura 12 – Efeito do pH e presença de sais no tipo de filme formado e crescimento de partícula. Adaptado de Bergna (1994).

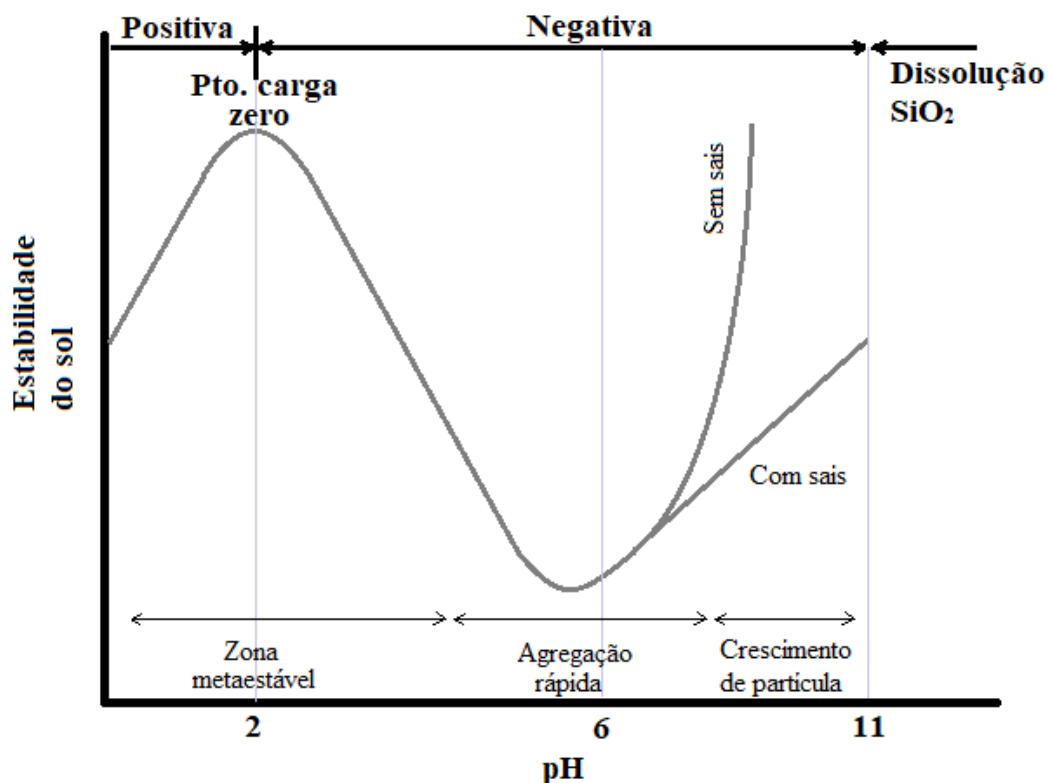


Figura 13 – Efeito do pH e da presença de sais na estabilidade do sol. Adaptado de Iler (1978).

Por outro lado, em pHs mais elevados (7,0-10,5), há a formação de cargas negativas na superfície das partículas, dificultando sua aproximação até distâncias onde as forças de Van der Waals são dominantes. Como a taxa de aglomeração é lenta para esses pHs, o crescimento do tamanho de partícula é favorecido, sendo possível obter sols estáveis com partículas de até 10 nm de diâmetro, em condições de baixas temperaturas (BRINKER, 1990). Cabe ressaltar que o mecanismo de crescimento de partículas de sílica é baseado no fato de que partículas menores são mais solúveis que as partículas maiores. Dessa forma, partículas entre 2-5 nm tem maior tendência a se solubilizar, e seus monômeros a passarem para partículas maiores que 5 nm (fenômeno de Ostwald Ripening).

2.3.4 Eletrodeposição acoplada ao processo sol-gel.

Devido a possibilidade de formação de materiais cerâmicos, com porosidade controlada, e, a baixas temperaturas (< 500°C), o processo sol-gel tem grande aplicabilidade para formação de filmes finos. Minami (2013) descreve em seu artigo algumas das principais e mais recentes aplicações, como: revestimentos protetores, criação de padrões em microescala sobre vidro, revestimentos hidrofóbicos, revestimentos anti-reflexivos, entre outros. Ainda segundo esse autor, a maioria dos produtos mencionados acima já são produzidos em escala industrial. Além

disso, por permitir um elevado controle da porosidade, o processo sol-gel pode, também, ser utilizado para produzir revestimentos com propriedades catalíticas.

O processo mais utilizado e também o mais simples para fabricação de filmes por metodologia sol-gel, é o processo de imersão, também conhecido como *dip coating*. Esse, consiste na imersão de um sólido em um gel, seguido por sua remoção lenta, de acordo com a Figura 14. Como resultado do processo, um filme fino se adere à superfície do sólido, o qual é destinado, então, à etapa de secagem.

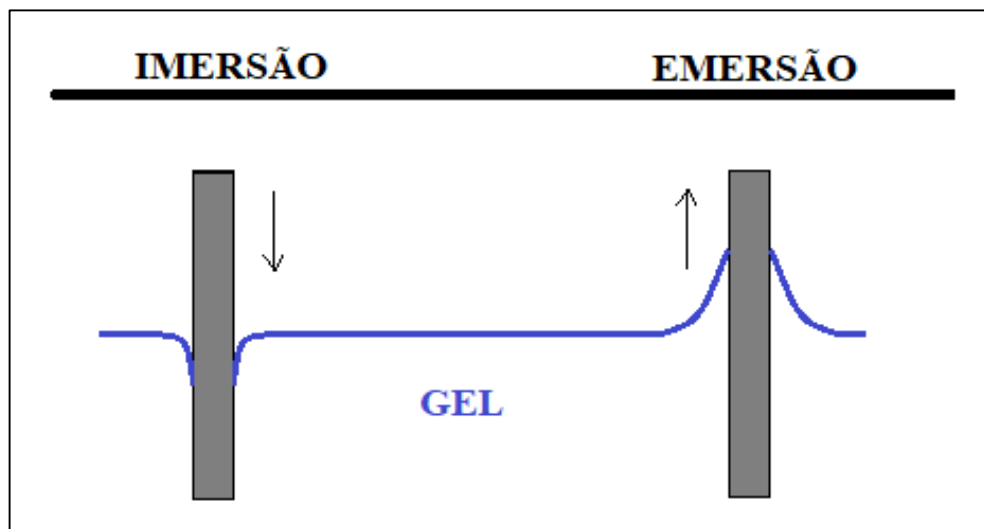


Figura 14 - Ilustração do processo de imersão para produção de filmes. Fonte: própria.

Em um processo de *dip coating*, o gel se forma mais rapidamente que no seio de uma solução pois, além da rápida evaporação devido à elevada área superficial, o solvente também é drenado por forças gravitacionais, como mostrado na Figura 15. Dessa forma, partículas, antes dispersas, têm seu contato forçado, formando mais ligações cruzadas e, conseqüentemente, aumentando a viscosidade do filme até um estado de gel. Uma característica importante desse processo é que as etapas de agregação, formação do gel e secagem, ocorrem concomitantemente e de forma competitiva, sendo a estrutura final (porosidade) função do balanço entre os três fenômenos (BRINKER e SCHERER, 1990). Apesar de ser simples e rápido, o método de imersão apresenta algumas desvantagens, como: não distinguir substratos condutores de não condutores (SIBOTTIER, SAYEN, *et al.*, 2006), não ser adequado para objetos com superfícies irregulares e geometrias complexas, além de ter espessura máxima de poucos micrometros, podendo delaminar em espessuras maiores (GIORDANO, DURANTE, *et al.*, 2016).

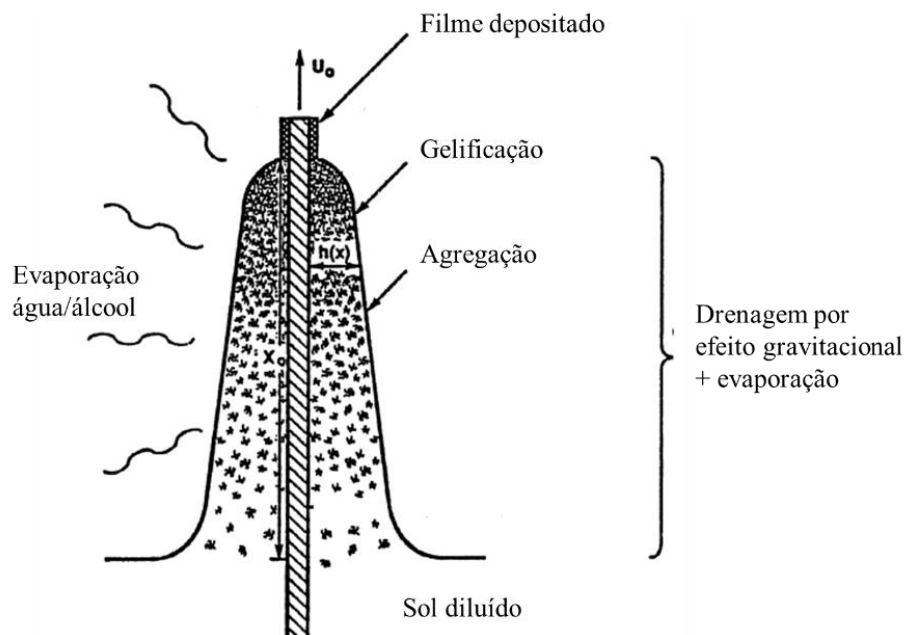


Figura 15 - Diagrama do processo de deposição por imersão. Adaptado de Brinker e Scherer (1990).

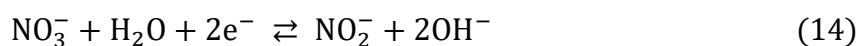
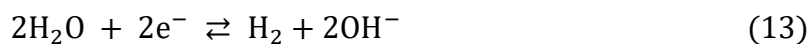
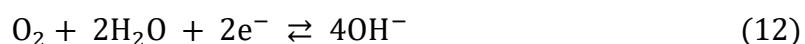
A literatura apresenta diversos trabalhos analisando as condições de deposição por imersão, destacando-se entre eles o estudo de Fernandes *et al.* (2014), o qual realizou um planejamento fatorial 2^3 para deposição de um filme a base de viniltrimetroxisilano (VTMOS) por imersão em um substrato de aço-carbono. Os autores mostraram que para o grupo de variáveis (tempo de imersão, velocidade de imersão e temperatura de cura do filme formado), todas se mostraram estatisticamente significativas, principalmente as inerentes ao processo de imersão.

Um outro método comumente aplicado em publicações é o “*spin coating*” cuja tradução literal se aproximaria de *revestimento por rotação*. O processo se baseia na aplicação do sol no centro de uma amostra plana, a qual é girada a altas velocidades, fazendo com que o sol se espalhe por força centrífuga. Durante o processo de espalhamento, a criação de área superficial faz com que a taxa de evaporação aumente, induzindo a formação do gel sobre o substrato. Segundo Brinker e Scherer (1990), uma vantagem da técnica de *spin coating* é a uniformidade adquirida no filme, sendo possível fazer diversas aplicações até que a espessura alcance a dimensão esperada, como realizado por Yu *et al.* (2013). Assim como para o processo de imersão, o *spin coating* também apresenta a desvantagem de necessitar de superfícies regulares para uma disposição uniforme.

A técnica de aplicação de filmes por *spray* representa uma possibilidade de contornar tal problema, permitindo a aplicação sobre superfícies relativamente irregulares. Essa baseia-se na aspersão de pequenas gotículas de sol sobre a superfície do substrato, havendo a formação do

gel. Possíveis parâmetros de controle desse método incluem: tamanho das gotículas aspergidas, temperatura de aspersão e número de passes sobre a superfície. Apesar dessa técnica possibilitar um maior controle sobre a área de aplicação, permitindo a utilização de superfícies relativamente irregulares, há uma certa dificuldade de uniformização da espessura do filme por meio dessa técnica (PIERRE, 1998).

A técnica de eletrodeposição aliada ao processamento sol-gel surgiu com a promessa de contornar as dificuldades associadas aos processos de deposição mencionados acima, relatando-se a possibilidade de produção de revestimentos uniformes, até mesmo em superfícies irregulares (SHACHAM, AVNIR e MANDLER, 1999). Essa técnica se vale de reações de hidrólise em pH baixos (entre 2 e 4), onde as taxas de hidrólise são mais elevadas e, após sua completude, aplica-se um potencial suficientemente catódico no corpo de prova onde haverá a deposição, para promoção de reações de redução conforme as equações 10-13. Como é possível perceber, tais reações aumentam o pH para valores maiores que 5, onde as taxas de reação de condensação e desestabilização do sol são mais pronunciadas (Figura 13). Além disso, segundo Xu e Wang (2011), a redução de sais auxiliares à base de nitrato também é capaz de produzir íons hidroxila, conforme a reação da equação 14.



Um esquema ilustrativo do processo pode ser observado na Figura 16.

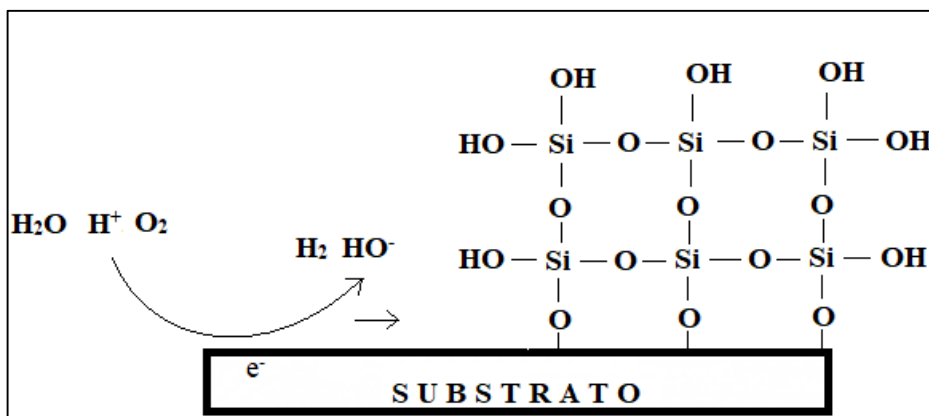


Figura 16 - Ilustração do processo de eletrodeposição acoplado ao processo sol-gel. Modificado de Giordano *et al.* (2015)

A principal vantagem desse método é o elevado controle, por meio do ajuste do potencial aplicado e o tempo de deposição, além dos fatores inerentes ao processo sol-gel mencionados anteriormente. Por fim, tal abordagem garante ainda filmes mais espessos que o método de imersão, encontrando-se valores na literatura em torno de 20 μm , enquanto o método de imersão obtém, em geral, valores menores que 3 μm .

As desvantagens do processo se encontram na possível formação de bolhas devido à redução da água e dos íons H^+ , podendo prejudicar a uniformidade do filme. Além disso, o método só pode ser utilizado em superfícies condutoras, pois é necessário aplicar-se um potencial catódico para geração do gradiente de pH.

O primeiro trabalho publicado a relatar tal procedimento em revista científica, foi realizado em 1999 pelo grupo de pesquisa do Professor Daniel Mandler (SHACHAM, AVNIR e MANDLER, 1999). Desde então, diversos grupos de pesquisa têm produzido estudos utilizando essa técnica. Cabe ressaltar que muitos desses autores chamam o procedimento de “Deposição Eletroforética”, uma vez que acreditam que o campo elétrico produzido pelo potencial negativo é capaz de atrair e concentrar as partículas em suspensão, permitindo a formação do gel. O presente trabalho não levará em consideração tal nomenclatura pois, como mostrado por Iler (1978), e Júnior e Baldo (2014), o ponto de carga zero da sílica ocorre entre pHs 1,5-3, assumindo valores negativos acima dessa faixa. Dessa forma, partículas de sílica em um meio aquoso seriam repelidas pelo campo gerado pelo potencial catódico, e não atraídas. Além disso, o trabalho de Shachan *et al.* (1999) realizou uma medida local de pH durante a aplicação de potencial negativo, atestando um aumento de 3,5 para valores acima de 8,2, comprovando o mecanismo de geração de catalisadores para reações de condensação.

Os subitens a seguir têm por objetivo resumir e apontar as principais características de estudos publicados com foco no efeito do pH de solução de hidrólise, voltagem de eletrodeposição, tempo de eletrodeposição, composição de precursores e eletrólito e tratamento térmico aplicado, a fim de se desenvolver filmes com características aprimoradas, independente da técnica de deposição. Apesar do foco do presente trabalho ser a eletrodeposição, estudos do efeito do pH, tratamento térmico e composição de precursores e eletrólitos são de grande importância, pois seus efeitos ditam tendências que transcendem a técnica de deposição.

2.3.4.1 Efeitos do potencial e tempo de eletrodeposição

Em 1999 Shacham *et al.* (1999), desenvolveram seu trabalho utilizando a eletrodeposição de um silano através da metodologia sol-gel. Valendo-se da aplicação de uma corrente catódica nos substratos de óxido de índio-estanho (ITO) e ouro, o estudo mostrou haver o aumento local (junto à superfície de deposição) de pH, favorecendo reações de condensação entre as moléculas hidrolisadas de metiltrimetoxisilano (MTES) sobre a superfície metálica. Apesar de não analisar os efeitos de proteção contra corrosão, o estudo avaliou a espessura do filme gerado após variar, independentemente, a voltagem e tempo de eletrodeposição de -0,3 até -1,5 V e 5 até 30 minutos, respectivamente. Após a aplicação de -1,3 V por 30 minutos, os resultados mostraram filmes compactos, mesmo sem tratamento térmico posterior, com espessuras de 3,5 μm e 10 μm para os substratos de ITO e ouro, respectivamente.

Em 2006, Sibottier *et al.* (2006) publicaram um estudo minucioso do processo de eletrodeposição, bem como da morfologia dos depósitos formados por misturas de silanos funcionalizados (TEOS + mercaptopropiltrimetoxisilano (MPTMS) e TEOS + (3-aminopropil)triétoxissilano (APTES)). A eletrodeposição foi realizada de forma potenciostática, testando-se potenciais entre -1,0 e -1,4 V, com posterior secagem durante a noite a 70°C. O estudo identificou duas taxas de formação de filme, a primeira, mais lenta e produzindo filmes mais densos e de espessura menor que 1,0 μm , enquanto a segunda, apesar de mais rápida, produzia filmes mais porosos e com maior espessura. Segundo os resultados, o aumento do tempo de deposição a um potencial constante provoca o espessamento quase exponencial do filme. Cabe ressaltar que os autores utilizaram tempos de deposição muito curtos, variando de 10-60 s, sendo possível que efeitos do próprio processo de imersão na solução tenham se confundido com o filme de fato formado por eletrodeposição. Segundo as conclusões dos autores, a utilização de potenciais mais catódicos favorece à formação de filmes mais espessos

e menos porosos. Cabe mencionar, ainda, que o foco do trabalho não foi a avaliação da performance dos revestimentos contra corrosão, apenas de caracterização do filme.

Rha *et al.* (2009) realizaram a deposição utilizando eletroforese de partículas de sílica geradas a partir de TEOS, em um filme de silício do tipo P (100) e compararam os resultados com a deposição por imersão. Concluiu-se que a taxa de deposição variava exponencialmente com o tempo de deposição, corroborando os resultados de Sibottier *et al.* (2006). Como a análise não foi feita sobre um substrato metálico não foram realizados estudos de eficácia de proteção contra corrosão.

Em 2012, foi publicado o trabalho de Altube *et al.* (2012), o qual analisa, entre outros parâmetros, o potencial aplicado para deposição eletroforética a partir de TEOS em um substrato de alumínio. O filme foi curado a 100°C durante 1 hora, a fim de promover a polimerização completa. Os revestimentos foram depositados em três diferentes potenciais (-5, -10 e -15 V) e três diferentes tempos (1, 10 e 30 min), sendo possível perceber que as maiores espessuras de filme (~ 3 µm) foram obtidas para os maiores tempos de deposição (30 min) e voltagem (-15 V). Por outro lado, o filme formado não pode ser considerado de boa qualidade, tendo sido constatado que, sob condições de potencial mais catódico que -5 V, havia a formação intensa de bolhas de hidrogênio na superfície do alumínio, causando, por sua vez, rachaduras e buracos no revestimento. Seguindo essa tendência, os resultados das curvas de impedância mostraram que o melhor efeito de proteção foi atingido sob condições de deposição de -5V e 1 min, pois o filme, apesar de mais fino, possuía menos falhas.

Em mais um trabalho desenvolvido por Liu *et al.* (2013), testou-se a eletrodeposição acoplada à metodologia sol-gel, para um sistema binário entre tetrametoxisilano (TMOS) e tetraisopropóxido de titânio, em substratos de aço inoxidável e ITO. Para efeitos de estudos cinéticos, a princípio, o filme de TMOS foi depositado separadamente, aderindo-se ao substrato a partir de potenciais mais catódicos que -1,2 V, e atingindo espessura máxima de 18 µm em potencial igual a -1,6 V. No que diz respeito à deposição do sistema binário, os resultados mostraram que, para o tempo de deposição de 5 minutos, quanto menos negativo o potencial aplicado (mínimo de -1,2 V), mais fino, mais denso, maior a quantidade de rachaduras e maior a proporção de Ti/Si no filme. Conforme o potencial foi deslocado para valores mais negativos, -1,5 V por exemplo, as condições se alteraram de forma que o filme ficou mais espesso (2,5 µm), mais poroso (menos denso), apresentando menor quantidade de rachaduras, além de obter proporções atômicas iguais de Ti/Si. Por fim, para potenciais ainda mais negativos (-1,7 V) as características do filme se inverteram mais uma vez, assumindo condições parecidas com o do

filme depositado sob $-1,2$ V, exceto pela baixa adesão, agora observada. Cabe ressaltar que a alta porosidade do filme obtido pode se dever a ausência de um processo de secagem a temperaturas mais elevadas. Além disso, como não foi feita uma análise de espectroscopia de impedância eletroquímica do filme, não se sabe ao certo o efeito dessa porosidade na capacidade de proteção do filme contra corrosão.

Wu *et al.* (2014) eletrodepositaram um filme com elevada capacidade de repelir água, a partir de uma mistura equimolar de TEOS e dodeciltrimetoxisilano (DTMS). As soluções foram hidrolisadas em pH igual a 4,0 durante 12 h, e, em seguida eletrodepositadas sob potenciais entre $-1,0$ V e $-1,5$ V durante 300 s. Os corpos de prova de aço carbono, já revestidos, passaram por um processo de secagem a 40°C (o tempo não foi discriminado). Os resultados mostraram que os ângulos de contato cresceram, conforme aumentou-se o módulo do potencial catódico, permanecendo praticamente constante para valores acima de $-1,3$ V ($\sim 160^{\circ}$). Mantendo-se o potencial constante, testou-se o efeito do tempo sobre a eletrodeposição, constatando-se ângulos de contatos aproximadamente iguais a 155° para tempos acima de 300 s, enquanto a espessura do filme continuava a crescer indefinidamente para valores acima de $3\ \mu\text{m}$ (referente ao tempo de 300 s). Segundo os ensaios de imersão em NaCl 3,5% (m/v), a capacidade de repelir a água permaneceu até 48 horas. Entretanto, mesmo após 168 h de imersão, o ângulo de contato ainda era de 120° .

Giordano *et al.* (2015) desenvolveram um dos trabalhos mais completos disponíveis na literatura, no que diz respeito à estimativa do efeito da concentração do precursor na espessura do filme de silano por eletrodeposição em aço inox AISI304. Em um primeiro momento, os autores testaram o efeito do potencial e do tempo de deposição e, através de um teste em branco (etanol no lugar do TEOS), determinaram que a água começava a se reduzir em potenciais mais negativos que $-0,7$ V. Além disso, observaram o crescimento da espessura do filme até tempos de 120 minutos (~ 284 nm).

Giordano *et al.* (2016) promoveram dois estudos em uma mesma publicação a fim de verificar o efeito da aplicação de um potencial de forma descontínua na estrutura do filme de sílica eletrodepositado a partir de uma mistura de TEOS e metiltetraetoxisilano (MTES). No primeiro experimento, os autores promoveram sucessivas imersões sob potencial de $-1,2$ V por 150 s, havendo intervalos de 5 minutos entre cada imersão. Com esse tempo de espera, os autores esperavam dissipar o gradiente de pH formado devido aos potenciais catódicos, além de poder medir o crescimento da espessura do filme a cada imersão. Os resultados mostraram linearidade do crescimento da espessura até a sétima imersão, havendo gradativa diminuição

da camada adicionada nas imersões posteriores. Os autores alegaram que, devido à porosidade do filme e possibilidade de difusão dos íons hidroxila formados, as primeiras camadas não interferem nas camadas posteriores. Entretanto os autores não testaram o número limite de imersões em que o crescimento para de ocorrer de forma expressiva. Apesar das diversas imersões, a espessura máxima obtida foi de 925 nm, o que é relativamente baixo para um filme eletrodepositado, havendo a possibilidade de que as camadas depositadas posteriormente tenham se depositado apenas pelo processo de imersão. Não é possível provar nenhuma das hipóteses uma vez que não foram feitos ensaios em branco. Além disso, não há muitas imagens ou experimentos para comprovar a baixa porosidade obtida. Em seu segundo experimento, ao invés de remover o corpo de prova da solução os autores aplicaram potenciais na forma de onda quadrada, variando entre -1,4 V e 0,0 V em diferentes intervalos, mais uma vez na tentativa de dissipar o gradiente de pH formado ao longo da placa. Os resultados mostraram que a espessura ficava maior quando os intervalos de potencial 0,0 V eram menores, ou seja, tendendo a um sistema de corrente contínua. Apesar de essa não ser a conclusão que os autores chegaram, eles também não mostraram os dados para uma corrente contínua.

Liu *et al.* (2017) desenvolveram um estudo bastante completo da capacidade de proteção contra corrosão e adesão de uma camada intermediária de sílica para um posterior revestimento de resina epoxídica. A camada de sílica foi eletrodepositada a partir de TEOS diretamente sobre o substrato de aço-carbono, durante 5 minutos sob um potencial de -1,2 V (Ag/AgCl). O revestimento obtido, com cerca de 10 μm , apresentou grande capacidade de interação tanto com o substrato quanto com a resina epoxídica, mostrando excelentes resultados nos ensaios de teste de aderência, mais especificamente, ensaio de *pull-off*. Além disso, os autores demonstraram que a estrutura porosa da sílica formada por eletrodeposição, era capaz de encapsular inibidores de corrosão como polivinilpirrolidona e o gluconato de zinco, os quais são, comprovadamente, capazes de minimizar processos corrosivos em meios salinos neutros, como os meios comumente utilizados para ensaios de impedância (NaCl 3,5% (m/v)). Os resultados de módulo de impedância nas baixas frequências (0,01 Hz) foram da ordem de 10^{11} Ohm.cm², mesmo após 300 dias de imersão. Tal valor, de acordo com a comparação feita pelo autor, é bem maior que as demonstradas pelos artigos na literatura que utilizam resina epóxi como primer.

Toledano *et. al.* (2008) publicaram os resultados da co-deposição de filmes de sílica a partir de tetrametoxisilano (TMOS) com cobre para produção de filmes nanocompósitos sobre os seguintes substratos: óxido de índio-estanho (ITO), ouro e aço inoxidável. O estudo mostra como o potencial influencia a cinética de deposição, uma vez que os íons Cu^{2+} são reduzidos

em potenciais menos negativos do que os íons H^+ ou mesmo a água. Do ponto de vista morfológico, o silano se deposita como uma fase contínua sobre a superfície do metal, enquanto o cobre se deposita na forma de grãos sobre a fase contínua. Como não foi realizada uma análise do grau de proteção que o revestimento proporciona contra a corrosão, não foi possível estipular parâmetros ótimos.

2.3.4.2 Efeito do pH

Embora já mencionado no item 2.3.4.1, o trabalho de Altube *et al.* (2012), também correlacionou o efeito do pH com o tempo de hidrólise do sol para formação de um filme por deposição eletroforética em um substrato de alumínio. O trabalho constatou que o menor tempo alcançado para hidrólise completa da solução, contendo TEOS como precursor, foi de 20 minutos em um pH igual a 2. Por outro lado, para pHs acima de 6, fez-se necessária a agitação por cerca de 23 horas para hidrólise completa. Apesar disso, os autores não promoveram uma correlação do pH de hidrólise com as características do filme formado.

Duran *et al.* (2003) utilizaram, o mecanismo de eletroforese como método de deposição. Em seus experimentos foram utilizadas nanopartículas de sílica em torno de 15 nm, além de metiltrietoxissilano (MTES) e TEOS como precursores, os quais foram depositados sobre aço inoxidável. A deposição eletroforética foi realizada de forma galvanostática para os diferentes pHs testados, utilizando-se correntes catódicas para pHs ácidos e anódicas para básicos. Cabe ressaltar que a escolha dos potenciais catódicos ou anódicos está de acordo com a teoria por trás da mobilidade eletroforética de partículas de sílica em função do pH. Ou seja, a sílica tem potencial *Zeta* positivo em pHs ácidos (< 3) e negativo em pH acima de 3. Os resultados mostraram filmes de melhor qualidade e com espessuras em torno de 20 μm (não sinterizado) e 12 μm (sinterizado), para deposições realizadas em pH básicos. Esse fato também era de se esperar, pois as reações de condensação têm taxa de reação mais elevada em pHs neutros a básicos. Apesar dos resultados expressivos no que diz respeito à espessura do filme, sua capacidade de proteção contra a corrosão não foi examinada.

Em outra publicação, CASTRO *et al.* (2004), de forma similar ao descrito no parágrafo anterior, realizaram a deposição eletroforética de nanopartículas de SiO_2 (~20 nm) em uma matriz cerâmica proveniente de MTES e TEOS. O estudo realizou a reação de hidrólise em pH igual a 2, e, por fim, o pH foi ajustado para 6, a fim de promover reações de condensação. Os autores aplicaram uma corrente negativa no sistema e, a fim de alterar a carga superficial das partículas de sílica no dado pH, adicionaram hidróxido de tetrametilamônio. Sendo assim, tanto

as nanopartículas de sílica podiam ser atraídas pelo campo elétrico negativo, como reações de condensação eram aceleradas pela formação de hidróxido pela redução da água. Diferentemente do trabalho prévio (2003), este trabalho teve por objetivo estudar a estabilidade da solução com o tempo e analisar o efeito de proteção contra corrosão do revestimento depois da sinterização. No que diz respeito a estabilidade da solução, os autores concluíram que, quanto mais diluído o sistema, mais estável é a solução, obtendo cerca de 100 h de viscosidade constante para um sistema com 221 g/L de sílica. No que diz respeito à análise da otimização dos parâmetros, para tempos de deposição de 5 minutos, foi possível obter-se filmes com boa aderência, sem rachaduras e com espessuras de no máximo 4 μm .

2.3.4.3 *Efeito da composição e do tipo de precursores e eletrólitos*

Um dos grandes desafios da utilização de revestimento inorgânicos a partir da tecnologia sol-gel, é a sua elevada dureza, facilitando a formação de rachaduras durante o processo de secagem. Além disso, ciclos térmicos também induzem à formação de rachaduras no filme cerâmico, uma vez que o mesmo, em geral, apresenta coeficientes de expansão térmica muito diferentes do material que ele reveste. Uma das alternativas que tem sido buscada, é a mistura de precursores com um dos grupamentos orgânicos não hidrolisáveis. Uma vez que esses não são capazes de realizar ligações cruzadas, a rigidez da matriz pode ser reduzida, permitindo a conformação do gel quando submetido ao estresse mecânico do processo de secagem. Minami (2013) reportou a utilização bem sucedida de metiltrietoxissilano (MTES) como precursor do processo sol-gel para formação de revestimentos protetivos sem rachaduras. O mesmo ainda menciona a utilização de nanopartículas dispersas para controlar a dureza do filme.

Além de terem estudado efeitos do potencial e tempo de deposição (2.3.4.1) Sibottier *et al.* (2006) estudaram também a morfologia de revestimento combinando diferentes precursores organofuncionalizados (TEOS + mercaptopropiltrimetoxissilano (MPTMS) e TEOS + (3-aminopropil)trietoxissilano (APTES)). A eletrodeposição foi realizada sobre um substrato de ouro previamente revestido com uma monocamada de MPTMS. Os resultados mostraram que a morfologia do filme era comum a um processo de policondensação de partículas, não havendo grandes variações entre os revestimentos formados pelos organossilanos (MPTMS e APTES), exceto que os filmes contendo APTES se formavam mais lentamente. Cabe ressaltar que a impossibilidade de se obter maiores diferenciações entre os dois precursores se deve à falta de mais análises quantitativas como: caracterização de tamanho de partículas, porosidade, impedância, entre outros.

Rha *et al.* (2009) realizaram a deposição eletroforética de TEOS em um filme de silício do tipo P (100) e compararam os resultados com a deposição por imersão, sendo possível concluir que a taxa de deposição variava linearmente com a quantidade de precursor na solução.

Wu *et al.* (2012) promoveram a mistura de bis-1,2-[trietoxissilil]etano (BTSE) e metiltrimetoxissilano (MTMS) com uma tinta comercial para deposição eletroforética, a fim de aprimorar sua proteção contra a corrosão. Segundo os autores, utilizou-se uma voltagem de -60 V durante 3 minutos, obtendo-se um filme com cerca de 43 μm de espessura. Além dos testes convencionais de impedância, os autores estudaram a adesão do filme em uma câmara de névoa salina e em imersão em água fervente. Os resultados de impedância mostraram que o aumento da concentração de BTSE aumenta a resistência à corrosão até um ponto ótimo (entre 0,3 e 1,0% (m/m)). Concentrações acima de 1,0% (m/m) provocam um efeito deletério. Comparando-se os dois filmes, o estudo mostrou que o BTSE possui efeito barreira mais eficaz que o MTMS. Além disso, a dureza do filme também se mostrou dependente do tipo de Silano e sua concentração, atingindo valores máximos para 0,3% (m/m) BTSE e 0,5% (m/m) MTMS.

Dentro do planejamento fatorial completo do tipo 2^3 , realizado por Giordano *et al.* (2015), estudou-se o efeito de diferentes fatores como: concentração de sílica, razão $\text{H}_2\text{O}/\text{TEOS}$ e razão HCl/TEOS . Para esses experimentos utilizou-se um potencial de -0,9 V e tempo de deposição de 5 minutos. Os resultados mostraram que o aumento da concentração de ácido (menor pH) e o aumento da concentração de precursor (TEOS) promoviam o aumento da espessura do filme, atingindo um máximo para as faixas de composição testadas, de cerca de 382 nm. Apesar de utilizar uma técnica de análise experimental, não foi feita uma análise considerando como parâmetro de resposta a capacidade de proteção contra corrosão do filme. Outro aspecto interessante de ser verificado é o motivo desse estudo ter obtido revestimentos com espessuras menores que 400 nm, enquanto outros autores, fazendo procedimentos bastante similares, obtiveram filmes na faixa de 2-10 μm .

Santana *et al.* (2013) analisaram o efeito do tratamento de superfície do aço carbono AISI1010 na adesão do filme de sílica depositado por *dip coating*. O filme consistia de uma primeira camada a base de TEOS, (3-glicidiloxipropil)trimetoxissilano (GPTMS) e nanopartículas de sílica e uma segunda a base de TEOS, GPTMS e um inibidor à base de cério. O tratamento de superfície aplicado se deu pela imersão de corpos de prova em uma solução de ácido fosfórico 2% (v/v). A adesão dos filmes foi analisada através da técnica de nanoindentação, a qual mede diversas propriedades mecânicas de superfícies sólidas, como filmes finos, por meio do posicionamento controlado de uma sonda, em escala nano, feita de

diamante. Comparando-se a adesão dos corpos de prova que sofreram o pré-tratamento com os que não sofreram, os autores mostraram que a imersão em ácido fosfórico promove um aumento da carga crítica para falha de 134 para 296 mN. De acordo com o trabalho, o tratamento com ácido fosfórico promove a redução da rugosidade, melhorando a adesão do filme. Entretanto, a microscopia eletrônica de varredura (MEV) dos corpos de prova de aço-carbono com e sem pré-tratamento, claramente mostram uma maior rugosidade para o filme pré-tratado com ácido fosfórico, porém em uma escala de tamanho menor que a apresentada pela amostra não tratada.

2.3.4.4 Efeito do tratamento térmico

No que diz respeito ao tratamento térmico aplicado sobre seus revestimentos, Santana *et al.* (2013) são enfáticos ao relatarem que filmes à base apenas de TEOS necessitam de tratamento à temperatura em torno de 500°C a fim de remover a porosidade, enquanto filmes contendo GPTMS podem ser trabalhados em temperaturas menores. Para o caso do experimento, o autor conseguiu um filme com espessura em torno de 3 µm apenas por imersão em duas etapas e tratamento térmico por duas horas à 120°C.

Phanasgaonkar *et al.* (2009) realizaram uma análise do efeito da temperatura de cura em filmes à base de TEOS e MTES contendo nanopartículas de sílica e íons cério depositados por imersão. Os ensaios de TG e DTA tiveram temperaturas variando entre a temperatura ambiente e 800°C, mostrando a evaporação do solvente entre 150-400°C e a oxidação térmica do grupamento metil (proveniente do MTES) em temperaturas acima de 400°C. Segundo os autores, filmes de sílica funcionalizados com grupamentos orgânicos possuem maior flexibilidade e são passíveis de serem curados a temperaturas mais baixas que 500°C. Os ensaios comparando filmes com e sem nanopartículas e íons, mostram uma maior tendência a formação de rachaduras para filmes contendo apenas os silanos, quando esses são curados acima de 200°C. Tal comportamento não é observado quando há presença de nanopartículas de sílica ou íons cério presentes. Os autores creditam a formação de rachaduras à formação de óxido de ferro em altas temperaturas. Segundo os mesmos, nessas condições, a difusão do oxigênio através do filme é facilitada, permitindo alcançar o substrato, onde as reações de oxidação podem ocorrer. Entretanto não foi avaliada a possibilidade de os coeficientes de dilatação dos dois materiais serem diferentes. As análises eletroquímicas corroboram com as micrografias, mostrando menor propensão a corrosão para os filmes curados a 200°C.

2.3.4.5 *Parâmetros do processo*

A fim de permitir ao leitor uma visão geral dos fatores envolvidos na eletrodeposição acoplada ao processo sol-gel, a Tabela 2 resume os principais parâmetros e valores encontrados na literatura. Além disso, na última coluna, encontram-se os valores de espessura obtidos para os filmes em cada trabalho mencionado.

Tabela 2 – Principais trabalhos utilizando eletrodeposição acoplada ao processo sol-gel, bem como seus principais parâmetros como: principais materiais utilizados para formação do filme, substrato onde o filme foi depositado, tempo de hidrólise, pH, espessura do filme, potencial aplicado, corrente aplicada, tempo de deposição, temperatura de cura e tempo de cura. As siglas N.M. e N.A. correspondem à “não mencionado” e “não aplicável”, respectivamente.

Ref.	Materiais	Substrato	t de hidrólise (h)	pH	Potencial (V)	I (mA)	t de deposição (min)	T cura (°C)	t cura (h)	Espessura (μm)
(CASTRO, FERRARI, <i>et al.</i> , 2003)	TEOS + MTES + SiO ₂	Vidro / Aço Inox	N. M.	N. M.	N. A.	0,1-3,8	5,0	500	0,50	4,0
(MAGALHAES, ANSART, <i>et al.</i> , 2016)	GPTMS + ASB + Boemita	Alumínio	25,00	4,0	1,2-3,5	N. A.	10,0-40,0	110	5,00	<11,0
(WU, HU e ZHANG, 2012)	BTSE + MTMS + Resina epóxi	Aço Galvanizado	N. A.	N. A.	60,0	N. A.	3,0	180	0,25	43,0
(ALTUBE, GARCÍA-LECINA, <i>et al.</i> , 2012)	TEOS	Alumínio	0,25	2,0	5,0-15,0	N. A.	1,0-30,0	100	1,00	3,0
(CASTRO, FERRARI, <i>et al.</i> , 2003)	TEOS + MTES + SiO ₂	Vidro / Aço Inox	N. M.	2,0-10,0	N. A.	0,2 - 5,5	1,0-5,0	500	0,50	12,0-20,0
(LIU e MANDLER, 2013)	TMOS + TiO ₃	Aço Inox	1,00	4,0	1,2-1,6	N. A.	0,5-10	25	12,00	18,0
(SHACHAM, AVNIR e MANDLER, 1999)	MTMOS	ITO / Ouro	1,00	3,5	1,3	N. A.	30,0	70	1,00	3,5-10,0
(SIBOTTIER, SAYEN, <i>et al.</i> , 2006)	TEOS + APTES/MPTMS	Ouro	2,50	3,0	1,0-1,4	N. A.	0,2-1,0	70	12,00	5,0
(GIORDANO, DURANTE, <i>et al.</i> , 2015)	TEOS	Aço Inox	1,00	Ácido	0,7-1,1	N. A.	1,0-120,0	25	24,00	0,4
(SHEFFER, GROYSMAN e MANDLER, 2003)	TEOS / MTMOS / PTMOS	Alumínio	1,00	N. M.	1,8	N. A.	30,0	25	24,00	0,2
(TOLEDANO, SHACHAM, <i>et al.</i> , 2008)	TMOS + Cu ⁰	ITO / Ouro / Aço Inox	1,00	N. M.	0,3-1,4	N. A.	1,0-10,0	25	24,00	2,1-4,6
(LV, SHAO, <i>et al.</i> , 2016)	ZnO + Ácido Esteárico / TEOS+OTES	Aço / Ferro	0,50	5,0	1,2	N. A.	16,7	110	3,00	N. M.
(WU, HU e ZHANG, 2012)	Zn ⁰ + BTSE	Aço	48,00	4,5	1,2	N. A.	5,0	100	1,00	N. M.
(LIU, XU, <i>et al.</i> , 2017)	TEOS + PVP/ZnG	Aço Carbono	3,00	3,0	1,2	N. A.	5,0	40	3,00	10,0
(GIORDANO, DURANTE, <i>et al.</i> , 2016)	TEOS+MTES	Aço Inox 304	12,00	Ácido	1,2-1,4	N. A.	Pulsado	25	24,00	0,9
(WU, ZHANG e HU, 2014)	TEOS+DTMS	Aço Inox	12,00	4,0	1,0-1,5	N. A.	0,0-8,0	40	N. M	1,0-6,0
(CAO, WANG, <i>et al.</i> , 2017)	Grafeno + DTES	Aço Inox	48,00	3,2-6,4	0,3-1,2	N. A.	5,0	120	0,50	0,4

2.4 REVESTIMENTOS FUNCIONAIS

Revestimentos funcionais são revestimentos modificados de forma a aprimorar ou inserir novas propriedades à uma dada superfície (MONTEMOR, 2014). Em geral a funcionalização tem um objetivo específico, como no caso do presente trabalho, a proteção contra corrosão. Uma metodologia bastante utilizada para funcionalização baseia-se na adição de elementos capazes de diminuir a energia livre de superfície do filme, para obtenção de revestimentos hidrofóbicos ou superhidrofóbicos. Os itens abaixo apresentam os conceitos por trás de tal funcionalização, bem como os principais resultados presentes na literatura, permitindo ao leitor entender as motivações para o presente trabalho.

2.4.1 Filmes hidrofóbicos e superhidrofóbicos

Quando uma gota de água em contato com o ar, possui dimensões pequenas o suficiente para que efeitos do campo gravitacional sejam negligenciáveis, é de se esperar que o formato obtido pela gota seja de uma esfera. Isso se deve ao fato de que a interação entre as moléculas de água e as moléculas presentes no ar é baixa, ou seja, é energeticamente mais favorável para uma molécula de água estar no seio do fluido que na interface. Dessa forma, há uma tendência de minimização da área superficial em contato com o ar, sendo a esfera a forma geométrica com menor área para um determinado volume (KIM, 2009). A interação líquido-gás pode ainda ser caracterizada pela tensão superficial da água no ar (γ_{LG}), que representa o trabalho necessário para criação de mais interface. Dessa forma, quanto maior o valor de γ_{SG} , menor é a interação entre as fases.

Por outro lado, quando essa mesma gota é posicionada em cima de uma superfície sólida, duas novas interfaces surgem: água-sólido e sólido-ar. O formato da gota para esse novo sistema será dado pelo balanço de forças de interação entre as diferentes fases, podendo ser representado matematicamente pela equação de Young (equação 15). Nessa, γ_{SG} , γ_{SL} e γ_{LG} , representam as tensões superficiais nas interfaces sólido-gás, sólido-líquido e líquido-gás, respectivamente (KIM, 2009). Por sua vez, θ representa o ângulo de contato, ou seja, o ângulo entre o sólido e a tangente da interface líquido-gás no ponto de contato com o sólido, como mostrado na Figura 17. Nessa, é possível perceber o comportamento de um líquido cuja interação com a superfície sólida é baixa (Figura 17 (a)), obtendo-se um elevado ângulo de contato, e, conseqüentemente, a característica de

hidrofobicidade. Por outro lado, a Figura 17 (b) destaca um líquido cuja elevada interação com a superfície permite o espalhamento do mesmo ao longo da superfície, sendo possível denomina-la hidrofílica.

$$\gamma_{SL} + \gamma_{LG} \cos(\theta) = \gamma_{SG} \quad (15)$$

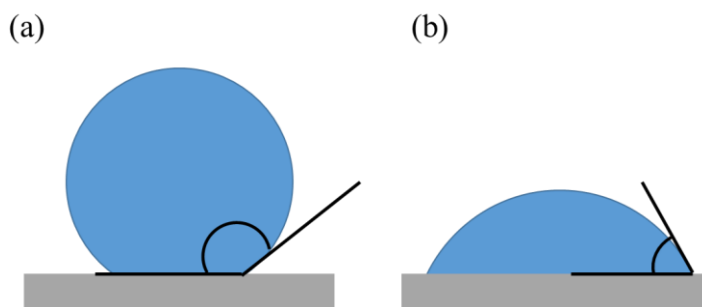


Figura 17 – Representação do ângulo de contato de líquidos cuja interação com o sólido é (a) baixa e (b) alta. Fonte: própria.

Na tentativa de produzir materiais cada vez mais repelentes à água, criou-se o conceito de materiais superhidrofóbicos, cujos ângulos de contato entre uma gotícula de água e a superfície são maiores que 150° . Essas superfícies possuem diversas aplicações práticas, como: produção de vidros anti-embaçantes, superfícies auto-limpantes e superfícies com baixo coeficiente de arrasto em água (GUO, LIU e SU, 2011).

Os modos de produção de superfícies superhidrofóbicas encontrados na literatura podem ser agrupados nos seguintes métodos: aumento da rugosidade da superfície em escalas micro e nanométrica, aumento da rugosidade seguido da modificação química da superfície com material hidrofóbico, e, por fim, deposição de material hidrofóbico em superfícies texturizadas (KIM, 2009).

O aumento do ângulo de contato e, conseqüentemente, da hidrofobicidade de uma superfície, com o aumento da rugosidade pode ser descrito pela equação de Wenzel (equação 16). Nessa, r_s representa o fator adimensional de rugosidade (área real/área aparente), θ_w o ângulo de contato segundo a equação de Wenzel, e θ o ângulo de contato obtido pela equação de Young (equação 15). Cabe ressaltar que o estado de Wenzel assume que a fase líquida preenche todas as reentrâncias geradas pela rugosidade, como mostrado na Figura 18 (KIM, 2009).

$$\cos(\theta_W) = r_s \cos(\theta) \quad (16)$$

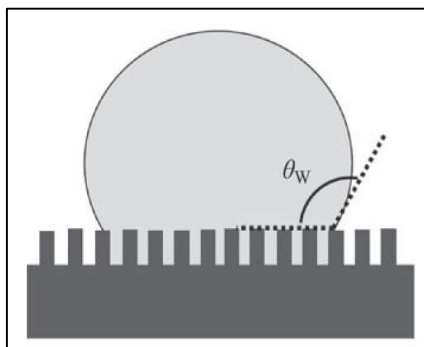


Figura 18 – Representação do ângulo de contato de líquidos segundo a equação de Wenzel. Retirado do trabalho de Kim (2009).

A premissa assumida pela equação de Wenzel nem sempre é verdadeira, pois é comum o aprisionamento de ar entre a superfície rugosa e a fase líquida, reduzindo ainda mais a interação entre ambas. Dessa forma, é possível esperar que a equação 16 subestime valores de ângulo de contato, quando comparado com os medidos experimentalmente. A fim de contabilizar o efeito de uma superfície mista (gás e sólido), como mostrada na Figura 19, lança-se mão da equação de Cassie-Baxter (equação 17). Nessa, θ_{CB} representa o ângulo de contato de acordo com a equação de Cassie-Baxter, enquanto f_s e f_v representam as frações de sólido e vapor em contato com o líquido. A rugosidade é contabilizada na equação 17 através dos valores de f_s e f_v , de forma que o aumento da rugosidade ocasiona a diminuição do valor de f_s (KIM, 2009). Por fim, cabe ressaltar que, tanto a equação de Wenzel quanto a de Cassie-Baxter, para o caso de rugosidade zero, se tornam na equação 15.

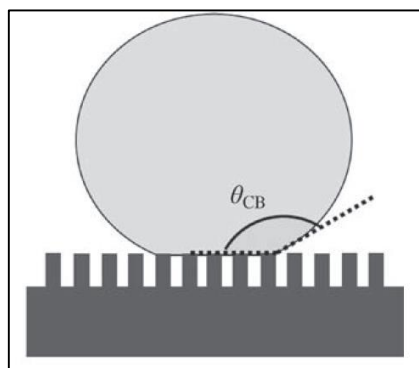


Figura 19 – Representação do ângulo de contato de líquidos segundo a equação de Cassie-Baxter. Retirado de trabalho de Kim (2009).

$$\cos(\theta_{CB}) = f_s \cos(\theta) + f_v \cos(\theta_{LV}) \quad (17)$$

Tendo em vista que uma das principais metodologias para produção de superfícies superhidrofóbicas consiste no aumento da rugosidade da superfície, faz-se necessária a introdução do conceito de estruturas hierárquicas. Essas consistem padrões de rugosidade em escala micro e nano, combinados, de forma a elevar a rugosidade da superfície e proporcionar o maior aprisionamento de ar. As principais formas de se conseguir tais estruturas se dão pelo ataque químico (*chemical etching*), processos envolvendo plasma e laser pulsado e deposição química orientada (KIM, 2009). A Figura 20 apresenta exemplos de estruturas hierárquicas de Zn e ZnO obtidas a partir de deposição química. Nessa é possível perceber estruturas em escala micrométrica que se repetem, sendo essas compostas por estruturas, também repetitivas, só que em escala nanométrica.

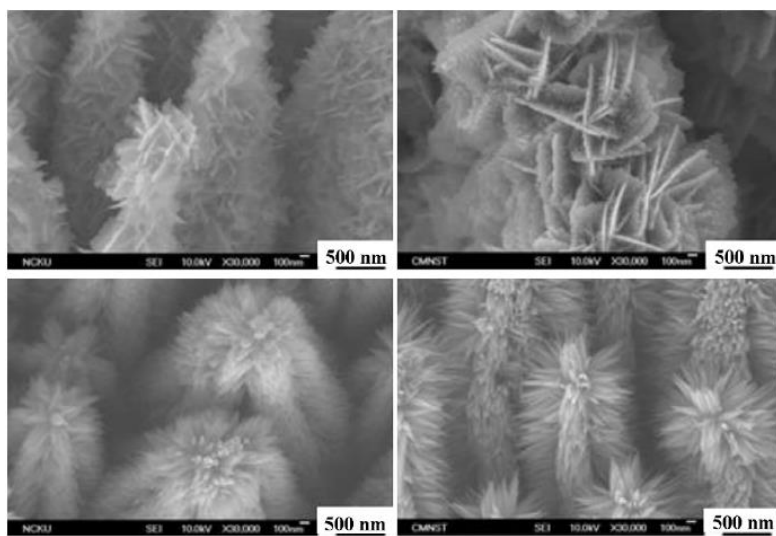


Figura 20 – Micrografia de diferentes estruturas hierárquicas de Zn/ZnO. Retirado de Kuan *et al.* (2012).

Embora seja possível encontrar na literatura diversos tratamentos de superfície visando à obtenção de hidrofobicidade e superhidrofobicidade, como os relatados no artigo de revisão de Guo, Liu e Su (2011), o subitem abaixo introduz apenas alguns dos principais resultados obtidos na literatura com foco na funcionalização por meio do processo sol-gel. A análise cuidadosa do item 2.4.1.1 permite entender a facilidade de utilização do método, aplicabilidades e como ele é válido para a presente tese.

2.4.1.1 Funcionalização na produção de filmes hidrofóbicos e superhidrofóbicos

Em 2005, Qian *et al.* (2005) reportaram a criação de superfícies superhidrofóbicas em alumínio, zinco e cobre, por meio de um processo combinado de ataque químico com funcionalização. Em um primeiro momento, cada substrato foi imerso em um banho de

solução ácida (diferente para cada tipo de substrato) a fim de formar estruturas hierárquicas na superfície dos metais. Em seguida, os materiais foram funcionalizados por meio de imersão em uma solução hidrolisada de tridecafluorooctiltrietoxissilano, a fim de diminuir a energia da superfície e, conseqüentemente, torná-la superhidrofóbica. Os resultados mostraram que o ângulo de contato da gota estagnada é dependente do tempo de imersão no banho ácido, obtendo um ângulo máximo de contato de 156° (alumínio), 153° (cobre) e 155° (zinco).

Qu *et al.* (2007) desenvolveram um revestimento superhidrofóbico por meio de ataque químico seguido por funcionalização, voltado para aço-carbono, cobre e titânio. O ataque químico se deu por meio de soluções ácidas com peróxido de hidrogênio, enquanto a funcionalização foi feita por meio da imersão em solução hidrolisada de fluoroalquilsilano ($\text{CF}_3(\text{CF}_2)_7\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$). Os resultados mostraram que, mesmo com a presença do revestimento, as estruturas hierárquicas eram mantidas. Os ângulos de contato com água foram de 161° (aço), 158° (cobre) e 150° (titânio). O revestimento mostrou excelente versatilidade, mantendo elevados ângulos de contato para soluções com pHs que variavam de 1-14, além de alta durabilidade, não havendo variação do ângulo de contato mesmo após exposição contínua do substrato por dois meses ao ar atmosférico. Assim como reportado por Qian e Shen (2005), não foi realizada uma análise da proteção contra corrosão do filme nem uma distinção dos efeitos de hidrofobicidade de cada etapa de preparação do revestimento.

Wang *et al.* (2008) reportaram o desenvolvimento de um revestimento superhidrofóbico em poliéster, lã e algodão. O revestimento foi criado a partir da co-hidrólise de TEOS e fluoroalquilsilano (FAS) em uma solução de amônia, água e etanol. O estudo variou a proporção de FAS e TEOS de 1:100 até 1:6,6, tendo os resultados mostrado que ângulos de contato acima de 170° foram encontrados para todos os substratos. Segundo os autores, o efeito de superhidrofobicidade se deve à agregação de nanopartículas de sílica funcionalizadas com flúor, as quais forma uma superfície com alta rugosidade e de baixa energia livre. Os autores afirmaram ainda, que os substratos possuem pouca influência sobre os ângulos de contato formados.

Ainda em 2007, Wang *et al.* (2007) avaliaram o efeito superhidrofóbico de nanopartículas de carbonato de cálcio revestidas por FAS em uma matriz de poliacrilato comum. O estudo variou a razão mássica de CaCO_3 e poliacrilato, obtendo o maior ângulo

de contato (155°) e menor ângulo de rolamento (2°) para CaCO_3 /poliacrilato igual a 4/1. Além disso, verificou-se uma maior estabilidade do revestimento, quando comparados a outros trabalhos, onde o simples toque de um dedo destruía as estruturas formadas pelas nanopartículas. Os autores creditam os bons resultados aos efeitos combinados da superfície de alta rugosidade criada pelas nanopartículas com a baixa energia livre gerada pelo FAS. Cabe ressaltar que esse estudo não teve por objetivo determinar o efeito de proteção contra corrosão do filme, mas sua capacidade de prevenir o congelamento de água em sua superfície.

Sheen *et al.* (2009) relataram o desenvolvimento de um revestimento superhidrofóbico ou anfifóbico, dependendo da razão mássica entre os precursores. Os autores depositaram sobre um filme fotográfico nanopartículas derivadas de TEOS e metiltrietoxissilano (MTES), através da metodologia sol-gel. Estudos com gotas ($5 \mu\text{L}$) de água e CH_2I_2 sobre os depósitos mostraram ser possível alcançar ângulos de contato iguais a $151,9^\circ$ e $0,0^\circ$, respectivamente, para a razão de TEOS:MTES igual a 7:1, demonstrando apenas um caráter superhidrofóbico. Entretanto, para uma razão 5:3 os valores de ângulo de contato alcançam $149,8^\circ$ e $133,1^\circ$, para as gotas de água e CH_2I_2 , respectivamente, mostrando claramente um caráter anfifóbico. Segundo os autores, as características de hidrofobicidade e oleofobicidade são conferidas devido à alta rugosidade da superfície causada pelas nanopartículas e a baixa energia livre conferida pelos grupamentos alquil provenientes do MTES.

Em 2010 foi publicado o trabalho de Basu *et al.* (2010), o qual desenvolveu superfícies superhidrofóbicas a partir da metodologia sol-gel. Para conferir a superhidrofobicidade os autores utilizaram nanopartículas de sílica, adquiridas já hidrofobizadas, em matrizes de TEOS ou MTES. Assim como em estudos anteriores, os autores mostram que o efeito de superhidrofobicidade é uma ação conjunta da alta rugosidade da superfície, causada pelas nanopartículas de sílica, e a baixa energia livre de superfície, proveniente da funcionalização das partículas. As análises foram realizadas em substratos de vidro, alumínio e alumínio revestido com poliuretano, testando-se a influência: da concentração de nanopartículas, método de aplicação (*spray* ou *spin-coating*) e resistência dos revestimentos à ação mecânica e térmica. Devido ao grande número de análises e ausência de um planejamento experimental, a exposição dos resultados ficou, de certa forma, confusa. Entretanto, os principais resultados mostraram que os maiores ângulos de contato com água foram obtidos para revestimentos

desenvolvidos a partir de MTES e com concentração de nanopartículas iguais 61,2% (m/m) (cerca de 166°). O destaque do MTES em relação ao TEOS se deve aos grupamentos alquil que não são hidrolisáveis nas condições de reação e possuem caráter hidrofóbico. Como não foram realizadas análises com concentrações maiores, não se sabe ao certo se a hidrofobicidade do revestimento continuaria a aumentar. No que diz respeito ao método de aplicação, os autores obtiveram melhores resultados para o *spray*, devido a maior uniformidade da espessura do revestimento. O revestimento de MTES se mostrou estável em contato com a atmosfera por vários meses e manteve características superhidrofóbicas até temperaturas de 400°C. Um fato interessante que os autores puderam observar, foi a formação de uma superfície espelhada no revestimento durante o teste de imersão em água, devido ao aprisionamento do ar nas estruturas hierárquicas.

Gao *et al.* (2010) produziram revestimentos de vidro com um nanocompósito de sílica em uma matriz de trimetoxihexadecilsilano (THS), por meio de *spray coating*, a fim de desenvolver um revestimento superhidrofóbico. No estudo, os autores testaram dois tamanhos de nanopartículas, 7 e 14 nm, além de variar suas concentrações e promover misturas de nanopartículas desses dois tamanhos. A partir dos resultados foi possível concluir que apenas revestimentos obtidos a partir de soluções com partículas de 14 nm, sob concentrações de 2,0% (m/v), alcançavam características superhidrofóbicas, com ângulos de contato pouco acima de 150°. A mistura dos diferentes tamanhos de nanopartículas, segundo o artigo também não proporcionou efeitos superhidrofóbicos para o revestimento, obtendo-se ângulos de contato de no máximo 116° para concentrações 1% (m/v) (50% 7 nm e 50% 14 nm). Infelizmente o artigo não mostra os resultados para essa mesma mistura considerando 2% (m/v), concentração responsável pelos melhores resultados de ângulo de contato.

Em 2012, Brassard *et al.* (2012) revestiram vidro e alumínio com nanopartículas de sílica, com tamanho em torno de 120 nm, funcionalizadas com FAS-17, a fim de obter superfícies superhidrofóbicas. O método utilizado para revestir os substratos foi o *spin coating*, o qual permite controlar o número de camadas depositadas. Dessa forma, o estudo verificou o efeito do número de camadas necessárias para obtenção de superfícies superhidrofóbicas, bem como o efeito da diluição da solução de partículas. As micrografias dos revestimentos mostraram claramente grandes aglomerados de partículas com alto grau de esfericidade. Além disso, os filmes apresentaram rachaduras, que segundo os autores, se devem ao processo de secagem. Foi possível perceber também que

as superfícies obtidas possuíam alta rugosidade, impactando diretamente da hidrofobicidade do material. A análise do número de camadas produzidas por *spin coating*, mostrou que, de 3 a 9 camadas, o ângulo de contato permanecia praticamente constante, nunca alcançando valores maiores que 155°.

Purcar *et al.* (2012) desenvolveram um estudo do efeito da substituição de um grupamento etoxido de uma molécula de TEOS por um grupamento orgânico não hidrolisável na hidrofobicidade do filme formado. Dessa forma, revestiu-se, por meio de um processo de pintura, lâminas de vidro com gel proveniente de TEOS e misturas de TEOS com octiltriétoxissilano (OTES), MTES, viniltriétoxissilano (VTES) e feniltriétoxissilano (PTES). Os autores utilizaram a metodologia sol-gel catalisada por ácido, além de utilizar isopropóxido de titânio como agente de ligação cruzada. Os resultados mostraram maiores ângulos de contato com água (107°) para o filme produzido a partir da mistura equimolar TEOS:OTES. Como ressaltado pelos autores, tal valor é bem superior aos 74° obtidos com o filme contendo apenas TEOS.

Parale *et al.* (2013) promoveram a deposição por imersão de um filme de sílica funcionalizado com grupamento orgânico para produção de um filme hidrofóbico. Os precursores utilizados foram TEOS e octiltriétoxissilano (OTES), tendo sido esse último variado em composições entre 0-15% (mol). O maior ângulo de contato entre uma gotícula de água e a superfície sólida foi de 125°, para o filme contendo 15% (mol) de OTES. Uma informação muito relevante produzida por esse artigo foram as análises de estabilidade térmica (TGA e DSC). A combinação das mesmas mostrou que, para o filme contendo 15% (mol) OTES, temperaturas acima de 259° eram capazes de oxidar os grupamentos orgânicos não hidrolisáveis do OTES, fazendo com que o filme perdesse sua hidrofobicidade.

Em 2013, Jothi *et al.* (2013) promoveram a análise do efeito de cargas em filme formado a partir da hidrólise e condensação de GPTMS e OTES na proteção contra corrosão. Os filmes foram depositados por imersão em aço inoxidável 304, onde cada um dos filmes continha 1% (m/m) de nanoargilas, nanotubos de carbono ou cloreto de cério. Um dos principais resultados dos autores foi a análise térmica, a qual verificou a estabilidade do filme, utilizando-se a técnica TGA, diante de temperaturas variando entre 30-900°C. Segundo os autores, acima de 150°C, a perda de massa do material se dá pela eliminação de solventes presentes em poros e grupamentos hidroxila. Diferentemente do

trabalho de Parale *et al.* (2013), este trabalho não menciona a degradação dos grupamentos orgânicos devido ao aumento de temperatura. No que diz respeito a interação sólido-água, as análises mostraram que a presença de cargas promove o aumento do ângulo de contato entre o sólido e a gotícula de água. Entretanto, o maior ângulo obtido foi de 95° para o filme contendo cério, o que não caracteriza um comportamento superhidrofóbico. Do ponto de vista de proteção contra corrosão, como era de se esperar, o filme contendo cério apresentou a melhor performance, devido ao seu efeito de proteção ativa. O artigo não apresentou análises de EIS.

Em seu artigo publicado em 2014, Purcar *et al.* (2014) estudaram o efeito da presença de cadeias apolares na hidrofobicidade de filmes obtidos por imersão em sol-gel catalisada por base (NH₃). Os autores depositaram em uma placa de vidro partículas de sílica provenientes de: TEOS, OTES, MTES, VTES e ITES. Dessa forma, com exceção do TEOS todos os filmes formados tinham uma cadeia não hidrolisável. Os resultados mostraram que tanto a morfologia quanto a hidrofobicidade do filme, são dependentes do substituinte no precursor. No que diz respeito a morfologia, para nenhum dos filmes foram obtidas partículas na nanoescala, sendo as menores partículas obtidas por TEOS. Pode-se especular que o elevado tamanho de partículas se deveu à utilização de um procedimento sol-gel catalisado por base. Como o autor não especificou o pH obtido durante o processo não é possível afirmar com certeza. Entretanto, pode-se afirmar que o tamanho de partícula influenciou no ângulo de contato entre a água e a superfície, de acordo com o modelo de Cassie-Baxter, o qual leva em consideração o aprisionamento de ar nas nano e microestruturas da superfície. Como esperado, OTES teve o melhor resultado de hidrofobicidade, atingindo ângulos de contato com água de 97°.

Hasan *et al.* (2016) estudaram a cinética de deposição e reorientação, da posição horizontal para vertical, de moléculas de octiltrióxosilano (OTES) em uma superfície de sílica. Nesse estudo, os substratos à base de sílica eram tratados quimicamente para apresentarem alta densidade de grupos OH em sua superfície. Os resultados mostraram que, ao imergi-los em uma solução 1% (v/v) de OTES em tolueno, o primeiro se aderiu a superfície de forma tanto horizontal quanto vertical, cobrindo toda a superfície dentro de 16 min de reação. Por ter cinética de rearranjo mais lenta, as moléculas só passavam para a posição vertical, por completo, após 8,5 h de imersão. Os resultados de ângulo de contato corroboraram com as análises cinéticas, mostrando ângulos em torno de 83° para 16 min de reação, e finalmente estabilizando em 102° após 8,5 horas, representando a

condição onde as moléculas estavam na posição vertical. Os resultados mostraram ainda uma espessura de filme em torno de 2,63 nm cobrindo 96% da superfície após 16 minutos, representando a formação da monocamada de OTES.

Em 2016, Ma *et al.* (2016) realizaram um estudo bastante completo do desenvolvimento de uma superfície superhidrofóbica de alta estabilidade, resistente à corrosão e à abrasão. Em um primeiro momento, os autores realizaram a eletrodeposição de ZnO a partir de uma solução aquosa em um substrato de aço. Utilizando potenciais de -1,2 V durante 1000 segundos, foi possível produzir uma superfície de alta rugosidade. Após a eletrodeposição, a camada de óxido de zinco foi recoberta com ácido esteárico, um ácido orgânico com longa cadeia alquílica, a qual proporciona a diminuição da energia livre de superfície. Os resultados mostraram ângulos de contato e escorregamento para água de 160° e 3°, respectivamente, caracterizando uma superfície superhidrofóbica. Uma análise da micrografia mostrou que, ao realizar a eletrodeposição sucedida da funcionalização com ácido esteárico, a rugosidade da superfície passou de 12,6 para 87,6 nm, havendo o óxido de zinco recoberto praticamente toda a superfície. A superhidrofobicidade adquirida mostrou-se resistente ao processo de imersão, havendo pouca variação do ângulo de contato mesmo após 700 h de imersão. Ainda testando a resistência da superfície funcionalizada, os autores promoveram a passagem de uma lixa de areia com massa igual a 200 g sobre o plano por uma distância de 10 cm, onde cada passagem representava um processo de abrasão. A superfície manteve características superhidrofóbicas até 3 processos e atingiu o ângulo de 130° na quinta passagem. No que diz respeito à proteção contra corrosão, análises de impedância, em solução de NaCl 3,5% (m/v), mostraram que a aplicação do revestimento proporciona uma resistência à transferência de carga de 8600 Ohm.cm², que é 10 vezes maior que a do metal desprotegido.

Em uma segunda parte do experimento do trabalho realizado por Ma *et al.* (2016), os autores promoveram o revestimento de um substrato de aço-carbono segundo as seguintes etapas: (1) ataque químico, (2) imersão em solução de passivação, (3) imersão em sol de partículas de sílica funcionalizadas. As partículas de sílica funcionalizadas foram produzidas por meio de processo sol-gel de uma mistura de TEOS e OTES, o qual apresenta uma cadeia alquílica saturada de oito carbonos, sendo o principal responsável pela diminuição da energia livre de superfície. A análise da micrografia mostrou um aumento da rugosidade, após o tratamento, de 45 para 159 nm, significando um aumento

drástico da área superficial. No que diz respeito à hidrofobicidade, o revestimento possibilitou a obtenção de ângulos de contato e escorregamento de 155° e 3°, respectivamente. Por fim, os autores analisaram, através de ensaios de impedância e polarização, o efeito de proteção contra corrosão do filme criado, e verificaram que a eficiência de inibição foi de 86%. Infelizmente para esse revestimento não foram realizados ensaios de resistência mecânica e imersão.

Em um trabalho simples, Dessouky *et al.* (2017) desenvolveram um filme de nanopartículas de sílica funcionalizadas com octiltriétoxissilano (OTES) em uma matriz polimérica comercialmente utilizados para tintas. O filme foi aplicado sobre uma superfície de cobre por meio da técnica de spray. As análises mostraram que o aumento da concentração de OTES na solução proporciona a adesão de partículas menores, mais uniformes e coesas. A espessura do filme mostrou-se independente da concentração de sílica, variando expressivamente apenas com a variação da concentração de polímero, com valor máximo testado de 12 µm. No que diz respeito a superhidrofobicidade, o maior ângulo de contato obtido foi de 162°, correspondendo à um sistema sem polímeros. Conforme a concentração de polímeros era aumentada no sistema, percebeu-se uma suavização da superfície e consequente diminuição do ângulo de contato. Do ponto de vista de proteção contra corrosão, testes de impedância mostraram eficiências de inibição acima de 97,7%, sendo tal valor aumentado conforme a concentração de sílica no sistema é elevada.

Um dos grandes problemas associados com a fabricação de filmes hidrofóbicos em superfícies metálicas é o balanço entre hidrofobicidade e adesão, pois compostos hidrofóbicos, de forma geral, tem baixa interação com superfícies metálicas. De forma a analisar tal problema, Calabrese *et al.* (2014) realizaram ensaios de adesão e medição de ângulo de contato em filmes a base propiltrimetoxissilano, contendo diferentes porcentagens em massa de partículas de Zeólitas. Os filmes foram depositados em superfícies de alumínio em dois processos de imersão. No primeiro, apenas organosílica foi depositada, obtendo-se uma espessura de cerca de 1 µm. Por outro lado, na segunda imersão, os autores obtiveram um composto de organosílica com diferentes concentrações de zeólitas, de cerca de 7 µm de espessura. A utilização de zeólitas claramente proporcionou a obtenção de um filme mais espesso que o obtido por processos normais de imersão (~ 1 µm). Além disso, a análise dos ensaios de *Pull-off*, *Peel* (ASTM3359) e *Single lap shear* (ASTM D1002), mostraram que o aumento da

concentração de zeólitas proporciona o aumento da falha adesiva e minimização da coesiva. O mecanismo proposto mostra que as zeólitas proporcionam sítios ativos para ligações cruzadas, sendo possível esperar, porém, que a interface entre a primeira e segunda camada depositadas tenham menor interação, favorecendo falhas adesivas. No que diz respeito a medição do ângulo de contato, a presença do organossilano proporcionou ângulos de contato entre 125-140°, havendo variações em função da concentração de zeólitas.

2.5 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

2.5.1 Planejamento experimental

A utilização do planejamento experimental em estudos científicos é fundamental, pois possibilita a redução do número de experimentos, insere controle modulado dos parâmetros, permite a determinação do erro experimental a cada etapa, além da modelagem empírica e fenomenológica da física e química do processo. Além disso, esse permite uma análise multivariada do processo, ou seja, promove a permutação entre os diversos níveis das diversas variáveis, sendo possível determinar a influência conjunta das variáveis sobre os fatores de resposta. Os subitens abaixo se referem aos tipos de planejamentos utilizados no presente trabalho.

2.5.1.1 *Triagem de variáveis – planejamento tipo Plackett-Burman*

O planejamento do tipo Plackett-Burman consiste em um planejamento saturado com grande aplicabilidade em estudos com grande número de variáveis. A vantagem de planejamentos saturados consiste na exigência de apenas um ensaio a mais que o número de variáveis estudadas ($N = k + 1$). Dessa forma, para o caso de 10 variáveis ($k = 10$) estudadas, apenas 11 experimentos ($N = 11$) seriam necessários (CALADO e MONTGOMERY, 2003).

Entretanto, para o caso específico do Plackett-Burman (PB) outras exigências se fazem necessárias, sendo elas (RODRIGUES e IEMMA, 2005):

- O número de experimentos deve ser múltiplo de 4;
- Adicionar um número mínimo de 4 ensaios a mais que o número de variáveis a serem avaliadas;

- Incluir no mínimo 3 pontos centrais;

Tendo em vista o número reduzido de experimentos propostos por um planejamento saturado, onde nem todos os níveis das variáveis serão permutados entre si, a adição de 4 experimentos a mais objetiva conferir maior resolução ao planejamento. Por sua vez, a adição dos pontos centrais, apesar de não influenciar matematicamente nos efeitos das variáveis, permite o cálculo do erro experimental sem a necessidade da execução de réplicas para todos os experimentos, além de identificar a presença ou não de uma curvatura na região de análise. Tal curvatura pode ser um indicativo de um ponto de máximo ou de mínimo, possibilitando a otimização do sistema.

Apesar das exigências mencionadas acima, um planejamento do tipo Plackett-Burman ainda necessita de muito menos experimentos que um planejamento fatorial completo. Por exemplo considerando-se o estudo de 11 variáveis em um planejamento fatorial completo com dois níveis, seriam necessários 2048 experimentos mais 3 experimentos no ponto central. Por sua vez, em um planejamento PB seriam necessários: 12 experimentos (mínimo múltiplo de 4 maior que o número de variáveis) + 4 experimentos (aumento da resolução) + 3 pontos centrais (cálculo do erro experimental e curvatura), totalizando 19 experimentos.

Embora o Plackett-Burmann apresente resolução menor que um fatorial completo, tal planejamento permite a seleção das variáveis mais importantes para o sistema, sendo possível analisá-las posteriormente em um planejamento com maior resolução, utilizando um menor número de variáveis independentes, e, conseqüentemente menor número de experimentos. Cabe ressaltar que, devido à baixa resolução mencionada, um planejamento do tipo PB não deve ser utilizado para formulação de modelos matemáticos nem de superfícies de resposta, apenas para estimativa de efeitos e relevância relativa das variáveis independentes (RODRIGUES e IEMMA, 2005).

2.5.1.2 *Planejamento Composto Central (PCC)*

O Planejamento Composto Central (PCC) é utilizado quando se deseja obter modelos preditivos e superfícies de resposta capazes de descrever a influência das variáveis independentes sobre as variáveis de resposta. Tal técnica permite a realização de uma análise multivariada com um número reduzido de experimentos, como pode ser exemplificado na Figura 21. Essa compara três formas de se estudar o efeito de 2 variáveis

avaliadas em 5 níveis diferentes. Na primeira (Figura 21(a)), uma variável é sempre mantida para variação da outra, de forma que nem todas as combinações de níveis serão avaliadas. Por outro lado, a segunda forma (Figura 21(b)), um fatorial completo, promove a combinação de absolutamente todos os níveis, gerando um número grande de experimentos.

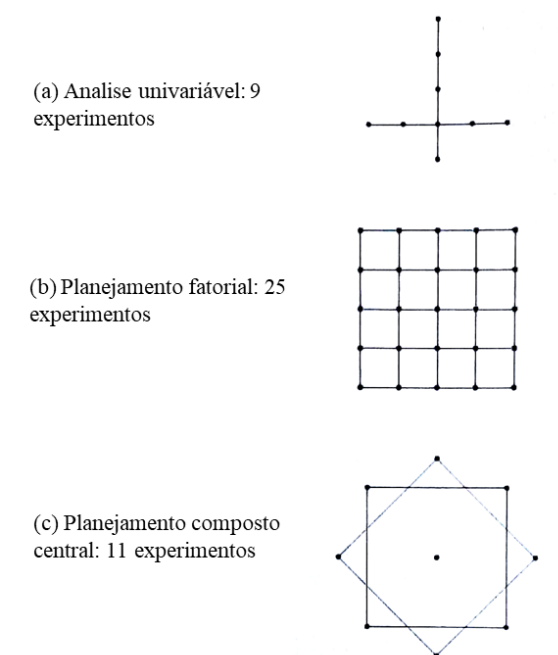


Figura 21 – Exemplos de planejamentos para duas variáveis variando-se 5 níveis em cada, onde (a) representa uma análise univariável, (b) uma planejamento fatorial completo e (c) um planejamento composto central. Fonte: modificado de Rodrigues e Iemma (2005).

O PCC é composto de 2^k corridas referentes ao planejamento fatorial mais $2k$ corridas referentes aos pontos axiais e mais n_c corridas no ponto central ($N = 2^k + 2k + n_c$), como mostrado na Figura 22, onde +1, -1 e 0 se referem aos limites superiores, inferiores e pontos centrais das variáveis, respectivamente. Uma característica importante do PCC é a rotabilidade. Isso significa que tanto os pontos fatoriais quanto os axiais encontram-se a mesma distância $(2^k)^{1/4}$ do ponto central. Como o PCC calcula o erro experimental apenas a partir das réplicas no ponto central, tal equidistância tende a garantir que variância se manterá constante dentro da região de estudo.

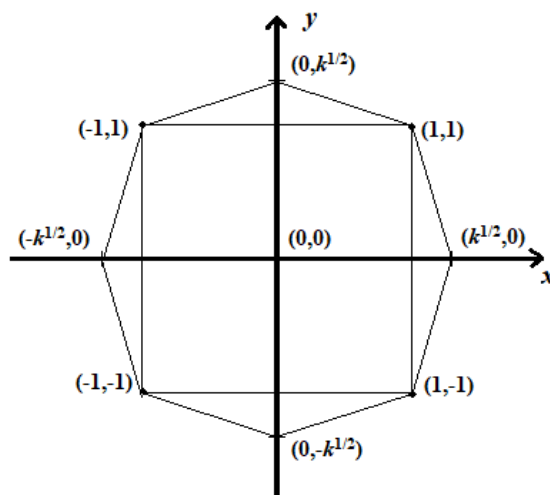


Figura 22 – Exemplo de Planejamento Composto Central – visão bidimensional. Modificado de Calado e Montgomery (2003).

2.5.2 Ensaios eletroquímicos

Ensaios eletroquímicos que serão aplicados no presente trabalho terão por objetivo auxiliar o entendimento de como o metal se comporta no meio em que está inserido, sendo possível estimar parâmetros como mecanismos de corrosão e grau de proteção de um determinado revestimento. O tópico abaixo apresenta conceitos básicos da técnica de espectroscopia de impedância eletroquímica, que terá elevada importância para este estudo.

2.5.2.1 Espectroscopia de impedância eletroquímica (EIE)

O método de espectroscopia de impedância eletroquímica, ou *electrochemical impedance spectroscopy* (EIS), consiste na aplicação de uma perturbação senoidal no potencial ou na corrente, ao longo de um vasto espectro de frequências. Para o caso da abordagem potencioestática, controla-se o potencial e mede-se a corrente de resposta, enquanto para a abordagem galvanostática, controla-se a corrente aplicada e mede-se o potencial (BARD e FAULKNER, 2001).

A imposição de potenciais que variam a diferentes frequências permite o conhecimento das diversas reações que ocorrem na interface do material e da solução, pois diferentes processos possuem constantes de tempo diferentes, respondendo de forma mais lenta ou mais rápida à um dado estímulo (NUNES, 2007). Apesar da utilidade incontestável da técnica, sua utilização necessita de um conhecimento aprofundado do sistema físico, a fim de modelá-lo através de circuitos elétricos equivalentes. Tal

abordagem permite a determinação de parâmetros como: a capacitância do revestimento, capacitância da dupla camada elétrica, resistência à troca de carga, resistência do poro, entre outros.

O circuito equivalente mostrado na Figura 23, representa um material metálico, sem qualquer revestimento, imerso em um eletrólito. Apesar de ter pouca representatividade com sistemas reais, é bastante simples, sendo ideal para fins didáticos. Nesse, R_E representa a resistência a transferência de carga do eletrólito, R_P a resistência a polarização, e C_{DC} a capacitância da dupla camada elétrica. Cabe ressaltar que a dupla camada elétrica não se comporta como um isolante absoluto, então, para manutenção da modelagem matemática de um capacitor, a resistência a polarização (R_P) é posicionada em paralelo com o capacitor da dupla camada, a fim de contabilizar tal passagem de carga (WOLYNEC, 2013).

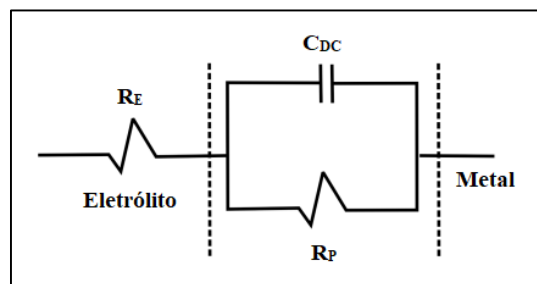


Figura 23 – Circuito equivalente simples de um metal imerso em um eletrólito. Modificado de Tommaselli, Kuri e Mariano (2008).

A Figura 24 apresenta a modelagem matemática de cada componente de um circuito elétrico equivalente, onde Z representa a impedância, R a resistência, C a capacitância, E o potencial, I a corrente, j um número imaginário ($j^2 = -1$), e ω a frequência.

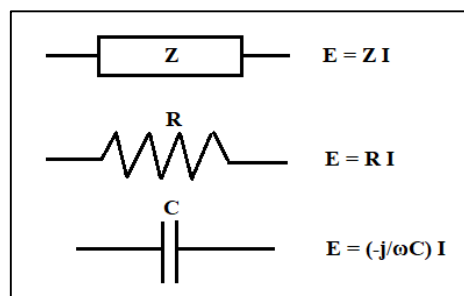


Figura 24 – Principais componentes de um circuito elétrico equivalente, onde Z , R e C se referem a impedância, resistência e capacitância, respectivamente. Modificado de Wolyneec (2013).

Dessa forma, a impedância do sistema apresentado na Figura 23 pode ser modelada de acordo com a equação 18. Nessa é possível perceber que a impedância do sistema é formada por uma componente no domínio real ($Z_{real} = R_E$) e outra no domínio imaginário (Z_{im}). Não apenas para esse circuito, mas para todos que tiverem uma componente capacitiva, a componente imaginária da impedância também estará presente.

$$Z = R_E + \frac{1}{\frac{1}{R_p} - j\omega C_{DC}} \quad (18)$$

Por sua vez, os resultados experimentais podem ser representados através do diagrama de Nyquist, o qual apresenta no eixo horizontal os valores de $Z_{real}(\omega)$ e no eixo vertical os valores de $-Z_{im}(\omega)$, como exemplificado na Figura 25. Em posse dos resultados experimentais e do circuito equivalente do sistema em questão, é possível calcular variáveis importantes como a capacitância de um revestimento e a resistência a polarização.

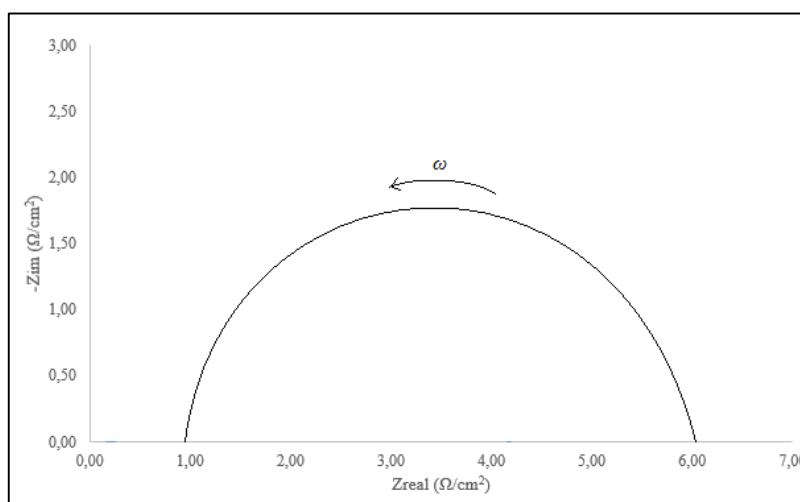


Figura 25 – Resultado de uma análise de EIE para um sistema igual ao da Figura 23. Fonte: própria.

3 OBJETIVOS

Como foi visto ao longo da revisão bibliográfica a literatura é extensa no que diz respeito à utilização de revestimentos base de silanos, de um modo geral, para proteção contra corrosão. No entanto, ainda carece de informações aprofundadas quando se trata da fabricação de revestimentos superhidrofóbicos para proteção contra corrosão, principalmente utilizando-se o método de eletrodeposição acoplado ao processamento sol-gel. Dessa forma, o objetivo geral do presente trabalho concentra-se no desenvolvimento e avaliação de revestimentos superhidrofóbicos fabricados através da combinação de OTES e TEOS, por meio da técnica de eletrodeposição acoplada ao processamento sol-gel, de forma a garantir elevado grau de proteção do aço carbono 1020 contra corrosão em NaCl 3,5% (m/v).

3.1 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

1. Determinar os efeitos e importâncias relativas das principais variáveis associadas ao processo de hidrólise, deposição e secagem do revestimento superhidrofóbico;
2. Produzir revestimentos com ângulos de contato, espessura e proteção contra corrosão aprimorados;
3. Estudar a estrutura e heterogeneidades presentes no revestimento aprimorado;
4. Estudar o comportamento da hidrofobicidade e proteção contra corrosão frente a ensaios de imersão, bem como a regeneração da superhidrofobicidade.

4 MATERIAIS E MÉTODOS

4.1 ETAPA 1 – SELEÇÃO DE VARIÁVEIS

A fabricação de revestimentos superhidrofóbicos através da eletrodeposição acoplada ao processo sol-gel apresenta diversas variáveis capazes de influenciar o grau de hidrofobicidade e qualidade do revestimento. Dessa forma, selecionou-se para este estudo aquelas que foram julgadas com maiores possibilidades de influenciar as variáveis de resposta e que fossem passíveis de controlar adequadamente dentro das condições do laboratório, sendo elas:

- pH: responsável por controlar as taxa de hidrólise e condensação. Além disso, altera as cargas superficiais das partículas do sol, controlando a estabilidade do mesmo (BRINKER e SCHERER, 1990) .
- Nº mols de OTES: precursor com grupamento orgânico não hidrolisável, responsável pela redução da energia livre de superfície. Como o grupamento octil é volumoso e não promove reações de condensação, espera-se que o aumento de sua concentração promova redução da coesão do revestimento (SHEEN, CHANG, *et al.*, 2009; PURCAR, STAMATIN, *et al.*, 2012).
- Nº mols de TEOS: precursor com caráter hidrofílico responsável pela realização de ligações cruzadas e, conseqüentemente, coesão e dureza do revestimento (SHEEN, CHANG, *et al.*, 2009; PURCAR, STAMATIN, *et al.*, 2012).
- Tempo de deposição: maiores tempos deposição permitem que reações de redução ocorram por mais tempo, intensificando a formação do gradiente de pH e o grau de condensação ocorrendo sobre a superfície. Dessa forma, maior é a tendência de se obter uma deposição completa e homogênea sobre a superfície (SIBOTTIER, SAYEN, *et al.*, 2006; GIORDANO, DURANTE, *et al.*, 2015; LIU, HU, *et al.*).
- Potencial de deposição: a escolha de potenciais mais catódicos induz a passagem de mais corrente, representando maiores taxa de eletroredução de espécies em solução e, conseqüentemente, aumento da taxa de condensação. Por outro lado, a diminuição exagerada do potencial intensifica evolução de

hidrogênio, provocando defeitos no revestimento (SHACHAM, AVNIR e MANDLER, 1999; SIBOTTIER, SAYEN, *et al.*, 2006; LIU, HU, *et al.*).

- Temperatura de secagem: a exposição do revestimento à elevadas temperaturas promove a remoção de moléculas de água dos poros, além de induzir a formação de reações de condensação entre grupamentos Si-OH não condensados, minimizando a interação da superfície com a água. Além disso, espera-se que devido à contração do revestimento durante o processo de secagem, o aumento de temperatura cause redução da espessura e adensamento do revestimento (BRINKER e SCHERER, 1990; KUNST, CARDOSO, *et al.*, 2014; FRANQUET, PEN, *et al.*, 2013).
- Tempo de secagem: a escolha do tempo de secagem adequado pode ser fundamental para promover a remoção por completo de moléculas de água nos poros do revestimento, além de permitir reações de condensação ocorram (BRINKER e SCHERER, 1990; FRANQUET, PEN, *et al.*, 2013).
- Concentração de NaNO₃: o nitrato de sódio é adicionado ao sistema para o controle da espessura da dupla camada elétrica, sendo um fator determinante na estabilidade do sol (BRINKER e SCHERER, 1990). Espera-se que maiores concentrações facilitem a deposição do revestimento. Além disso, sabe-se que o nitrato pode ser eletroreduzido à hidroxila, possibilitando o aumento local do pH (SHACHAM, AVNIR e MANDLER, 1999).
- Porcentagem de água: a molécula de água participa tanto das reações de hidrólise quanto de condensação, de forma que sua concentração pode alterar a taxa de ambas (BRINKER e SCHERER, 1990). Além disso, a porcentagem de água no sistema determina a tensão superficial resultante do solvente, influenciando na taxa de evaporação e contração do revestimento durante o processo de secagem. (BRINKER e SCHERER, 1990).
- Velocidade de agitação: a agitação do sistema influencia no grau de turbulência obtida e, conseqüentemente, nas taxas de reação de hidrólise e condensação.
- Tempo de hidrólise: a escolha do tempo de hidrólise pode ser determinante para obtenção de maiores graus de conversão dos precursores em silanol (OSTERHOLTZ e POHL, 1992).

Tendo em vista o grande número de variáveis selecionadas, um planejamento de triagem do tipo Plackett-Burman foi aplicado através do software STATISTICA 8. A Tabela 3 apresenta os níveis propostos para cada variável, formando a região de estudo. Ao todo realizou-se 19 experimentos, considerando 12 ensaios como primeiro número superior ao número de variáveis que seja múltiplo de quatro, 4 experimentos a mais para conferir maior grau de liberdade e 3 experimentos no ponto central, como discutido na seção 2.5.1.1

Utilizou-se como parâmetros de resposta nesta primeira etapa, apenas o ângulo de contato e a espessura do revestimento, a fim de se conhecer, primeiramente, o efeito de cada variável independente sobre a hidrofobicidade e a capacidade de formação do revestimento.

Tabela 3 - Níveis propostos para estudo no planejamento do tipo Plackett-Burman.

Variável	Nível Inferior (-)	Nível médio (0)	Nível Superior (+)
TEOS (mmol)	10	15	20
OTES (mmol)	5	10	15
% H ₂ O (% v/v)	20	30	40
[NaNO ₃] (mol/L)	0,1	0,2	0,3
pH	2,5	3,0	3,5
Tempo de hidrólise (h)	3	4	5
Velocidade de agitação (rpm)	450	550	650
Potencial (V)	-1,1	-1,2	-1,3
Tempo de deposição (s)	420	600	780
Temperatura de secagem (°C)	80	100	120
Tempo de secagem (h)	1	2	3

4.2 ETAPA 2 – PLANEJAMENTO COMPOSTO CENTRAL (PCC)

Em posse dos resultados do planejamento de triagem, selecionou-se três variáveis com maior relevância para o ângulo de contato e a espessura, para aplicação em um planejamento composto central (PCC), conforme mostrado na Tabela 4, a fim de se formular modelos matemáticos e superfícies de resposta, utilizando o software STATISTICA 8. Cabe ressaltar que, para essa etapa, onde o número de variáveis é menor e a resolução do planejamento é maior, avaliou-se também o efeito das três variáveis sobre o módulo de impedância na frequência de 0,01 Hz de amostras imersas por 5 horas em solução de NaCl 3,5% (m/v).

Tabela 4 - Níveis propostos para estudo no planejamento do tipo Plackett-Burman.

Experimento	Variável 1	Variável 2	Variável 3
1	-1	-1	-1
2	-1	-1	+1
3	-1	+1	-1
4	-1	1	1
5	1	-1	-1
6	1	-1	1
7	1	1	-1
8	1	1	1
9	-1,681	0	0
10	+1,682	0	0
11	0	-1,681	0
12	0	+1,682	0
13	0	0	-1,681
14	0	0	+1,682
15 (c)	0	0	0
16 (c)	0	0	0
17 (c)	0	0	0

4.3 PREPARO DO CORPO DE PROVA

Adquiriu-se corpos de prova de aço carbono SAE 1020 com composição química (%) C 0,190%; Mn 0,500%; Si 0,150%; P 0,023%; S 0,014% e dimensões iguais a 2,0 cm x 1,5 cm x 0,6 cm. Todas amostras metálicas apresentaram uma rosca (Figura 26) para o contato elétrico com uma haste de aço inox revestida, permitindo sua imersão completa em qualquer um dos meios utilizados neste trabalho. As superfícies utilizadas para deposição, em cada corpo de prova, foram as superfícies com dimensões 2,0 x 1,5 cm, de forma que as outras eram ocluídas com fita isolante, como mostrado na Figura 26.

Antes de qualquer deposição as superfícies selecionadas eram lixadas com lixas d'água de 100, 400, 1200 e 2000, e em seguida polidas com pasta de diamante ($\varnothing = 3,0 \mu\text{m}$), de forma que assumisse um aspecto espelhado. O preparo de superfície escolhido se deveu a necessidade de se minimizar defeitos sobre a superfície do corpo de prova, diminuindo possíveis erros experimentais. Após essa etapa, os corpos de prova eram imersos em banho ultrassônico de etanol 95% P.A. por 5 minutos, e, então, secos por meio de jato de ar quente.

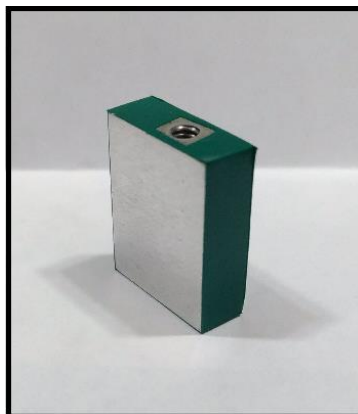


Figura 26 – Corpo de prova com face exposta de 2,0 cm x 1,5 cm e faces restantes revestidas com fita isolante. Fonte: própria.

4.4 SOLUÇÃO DE HIDRÓLISE

A escolha de TEOS (Sigma-Aldrich, 98,0%) como precursor do filme de sílica se deveu a sua grande utilização em diversos trabalhos que utilizam a eletrodeposição acoplada ao processo sol-gel, como relatado no item 2.3.4. Por apresentar quatro grupamentos hidrolisáveis e, por conseguinte, capazes de realizar reações de condensação (Figura 27), o TEOS confere maior adesão do revestimento ao substrato, além de elevado grau de coesão e dureza, devido à possibilidade de realizar quatro ligações cruzadas.

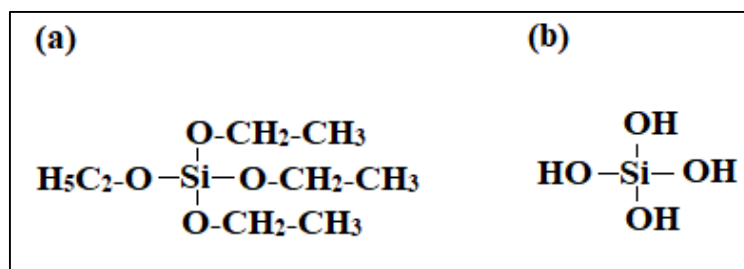


Figura 27 – Molécula de tetraetoxissilano (TEOS) (a) antes e (b) depois da reação completa de hidrólise.

Por sua vez, a utilização do OTES (Sigma-Aldrich, 97,5%), cuja molécula está destacada na Figura 28, se deveu à necessidade de funcionalizar a sílica, de forma a reduzir a energia livre de superfície. Embora precursores com cadeias orgânicas contendo 1 carbono (PURCAR, STAMATIN, *et al.*, 2012) e 12 carbonos (WU, ZHANG e HU, 2014) já terem sido reportados na literatura para fabricação de revestimentos superhidrofóbicos, optou-se por um precursor com grupamento orgânico de cadeia intermediária (8 carbonos), a fim aprimorar a hidrofobicidade, minimizando possíveis

efeitos de impedimento estérico causados por grupamentos orgânicos muito volumosos. Além disso, sua utilização previne a formação de rachaduras durante o processo de secagem, uma vez que os grupamentos orgânicos não promovem ligações covalentes.

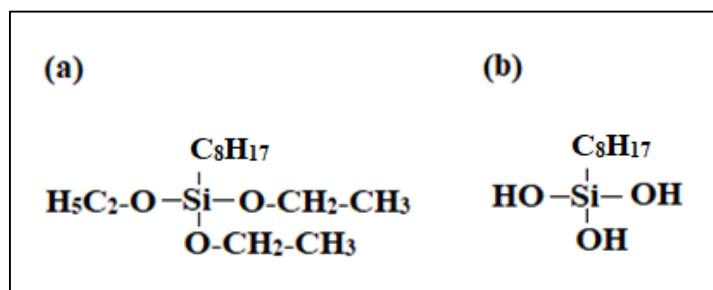


Figura 28 – Molécula de octiltrietoxissilano (OTES) (a) antes e (b) depois da reação completa de hidrólise.

A solução de hidrólise foi preparada por meio da mistura de solução aquosa de NaNO₃, em diferentes concentrações, com etanol 95% P.A., de forma que foram estudadas diferentes proporções água/etanol, mantendo-se o volume total igual a 100 mL. Em seguida adicionava-se as quantidades de TEOS e OTES adequadas para cada estudo, ajustando-se o pH com uma solução de HNO₃ 0,1 mol.L⁻¹ (não padronizada). Todas as soluções foram preparadas dentro de béqueres de 150 mL mantendo-as sob agitação a 25°C e tempos determinados para cada experimento. Cabe ressaltar que as soluções foram agitadas por meio de um agitador magnético com comprimento e diâmetro iguais a 3,0 cm e 0,7 cm, respectivamente.

Ao fim do processo, a agitação era removida e a célula eletrolítica montada em cima do próprio bécher de hidrólise, conforme mostra a Figura 29. Nessa, utilizou-se um eletrodo de referência de calomelano 3,0 M, situado lateralmente ao eletrodo de trabalho, com uma distância de centro a centro de 2,2 cm. Por sua vez, utilizou-se como contra-eletrodo uma placa de titânio (3,0 cm x 3,8 cm), posicionada diretamente em frente ao eletrodo de trabalho e a 3,0 cm de distância. Como todos os eletrodos de referência utilizados nesse trabalho foram eletrodos de calomelano 3,0 M, para fins de facilidade, todos os potenciais mencionados daqui em diante, serão em relação ao seu potencial.

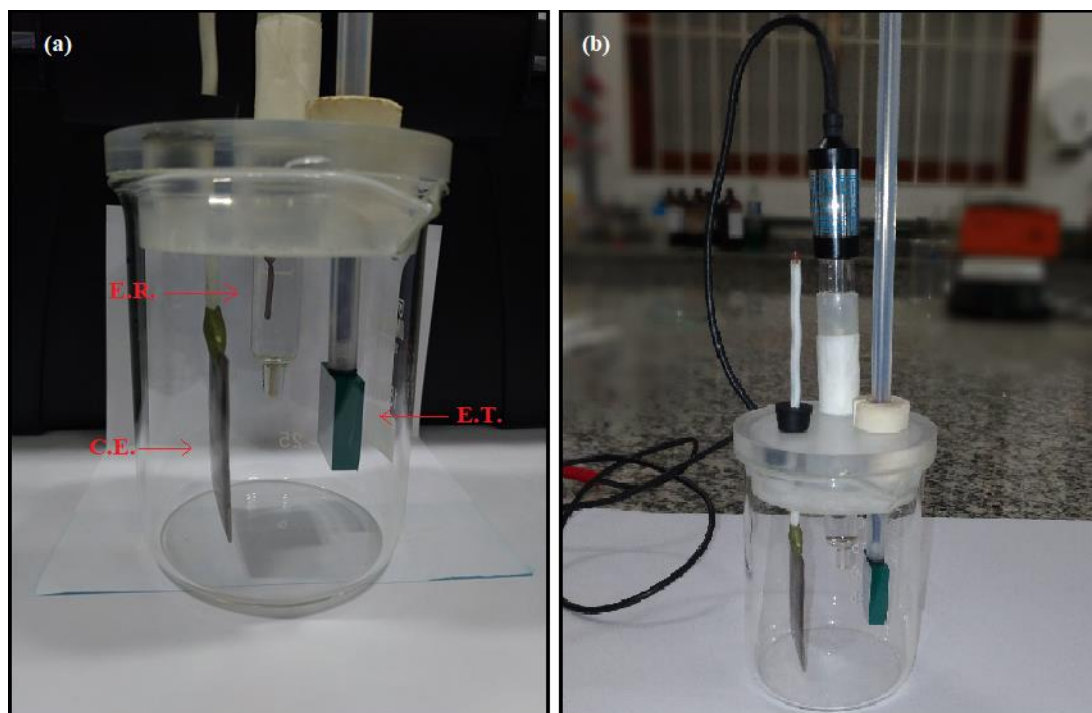


Figura 29 – Arranjo da célula eletrolítica mostrando o posicionamento dos eletrodos de trabalho (E.T.), referência (E.R.) e contra-eletrodo (C.E.). Fonte: própria.

O processo de eletrodeposição foi realizado com o auxílio do potenciostato PSGTAT302N da Metrohm, utilizando-se diferentes potenciais (medidos em relação ao eletrodo de referência) e diferentes tempos de deposição. Ao fim da eletrodeposição os corpos de prova revestidos foram imersos em água destilada e etanol por cerca de 3 segundos em cada, a fim de remover íons adsorvidos e eventuais depósitos decorrentes do processo de emersão da solução de hidrólise. Por fim, as fitas isolantes foram removidas das outras superfícies e a amostra colocada na estufa por tempo e temperatura determinados de acordo com os limites designados nos planejamentos experimentais.

4.5 ANÁLISES DE SUPERFÍCIE

Medidas de ângulo de contato foram realizadas através do Goniômetro medidor de ângulo de contato da Ossila, o qual utiliza o método polinomial para detecção da reta tangente à superfície da gota. A Figura 30 apresenta o equipamento, um esquema de medição e um exemplo de curva de resposta ao longo do tempo gerada pelo software. Para realização do ensaio pingou-se gotas de 8,0 μL , medidas com uma micropipeta, sobre cinco regiões distintas da superfície do revestimento, tomando-se a média da amostra como resultado.

O monitoramento do ângulo de contato com o tempo de imersão foi realizado por meio da imersão dos corpos de prova revestidos em uma solução de NaCl 3,5% (m/v). O procedimento de imersão se deu de forma similar ao de eletrodeposição, onde as faces que não foram analisadas tiveram suas superfícies cobertas com fita isolante. Por sua vez, o corpo de prova permaneceu suspenso na solução por meio de acoplamento com uma haste revestida. Após 4, 10, 24, 32 e 48 horas os cupons foram removidos da solução, promovendo-se a medição de seus ângulos de contato em cinco regiões distintas. A análise foi realizada em duplicata.

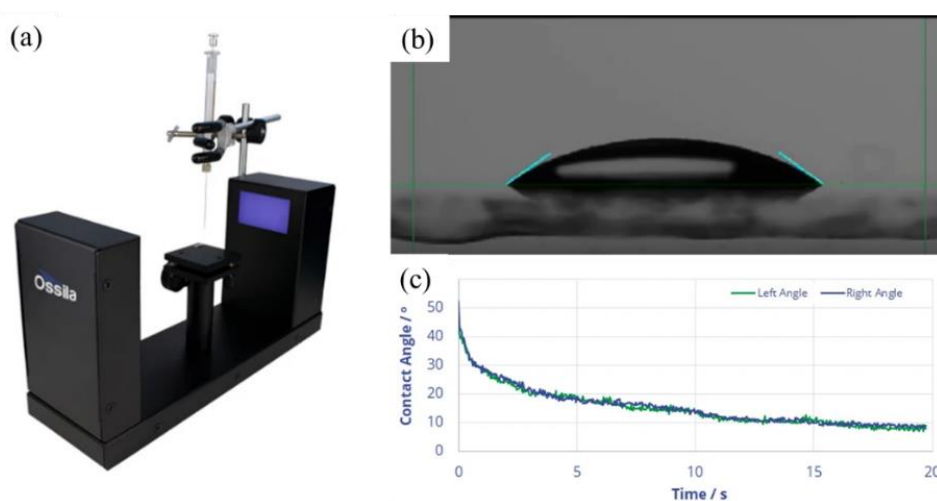


Figura 30 - (a) Equipamento utilizado para medição de ângulo de contato, (b) esquema do processo de medição e (c) curva produzida para os ângulos da esquerda e da direita. Fonte: site do fabricante (OSSILA)

Análises da morfologia dos revestimentos foram realizadas através de microscopia ótica (Smartzoom 5, ZEISS) e microscopia eletrônica de varredura (MEV, VEGA 3, TESCAN), enquanto mapeamentos elementares foram obtidos através da técnica de energia dispersiva de raio-X (EDS, QUANTAX EDS, Bruker).

4.6 ANÁLISE TÉRMICA

Análises termogravimétricas (TG) e termogravimetria derivada (DTG) foram realizadas através de um analisador térmico (Q600, TA Instruments), variando da temperatura ambiente até 600°C à uma taxa de 10^o/min em presença de ar atmosférico e nitrogênio.

Devido ao pequeno tamanho do porta amostras utilizado nas análises, realizou-se a deposição do revestimento em um fio de aço com 3,0 mm de diâmetro, cortando-se um pequeno pedaço com um alicate antes do momento da análise.

4.7 MEDIÇÃO DA ESPESSURA

Para medição das espessuras do revestimento, os corpos de prova eram ocluídos com uma fita isolante, deixando uma área quadrada de 1cm^2 exposta. Após a etapa de eletrodeposição, a fita isolante era removida, de forma que o revestimento permanecia como um degrau em relação ao corpo de prova não depositado. A Figura 31 apresenta um esquema do processo de deposição do revestimento para medição de espessura. Através da ferramenta de geração de perfil 3D do microscópio automático digital Smartzoom 5, 12 medidas de diferença de altura eram feitas nas regiões marcadas com letras de A à L, de forma que apenas a média era utilizada como parâmetro de resposta. Cabe ressaltar que para o caso de revestimentos com espessuras que se mostrassem inferiores a $1\ \mu\text{m}$ (capacidade de detecção menor que a do Smartzoom 5), utilizou-se o microscópio confocal a laser (LMS 800, ZEISS), o qual contém uma ferramenta semelhante para geração de perfil 3D.

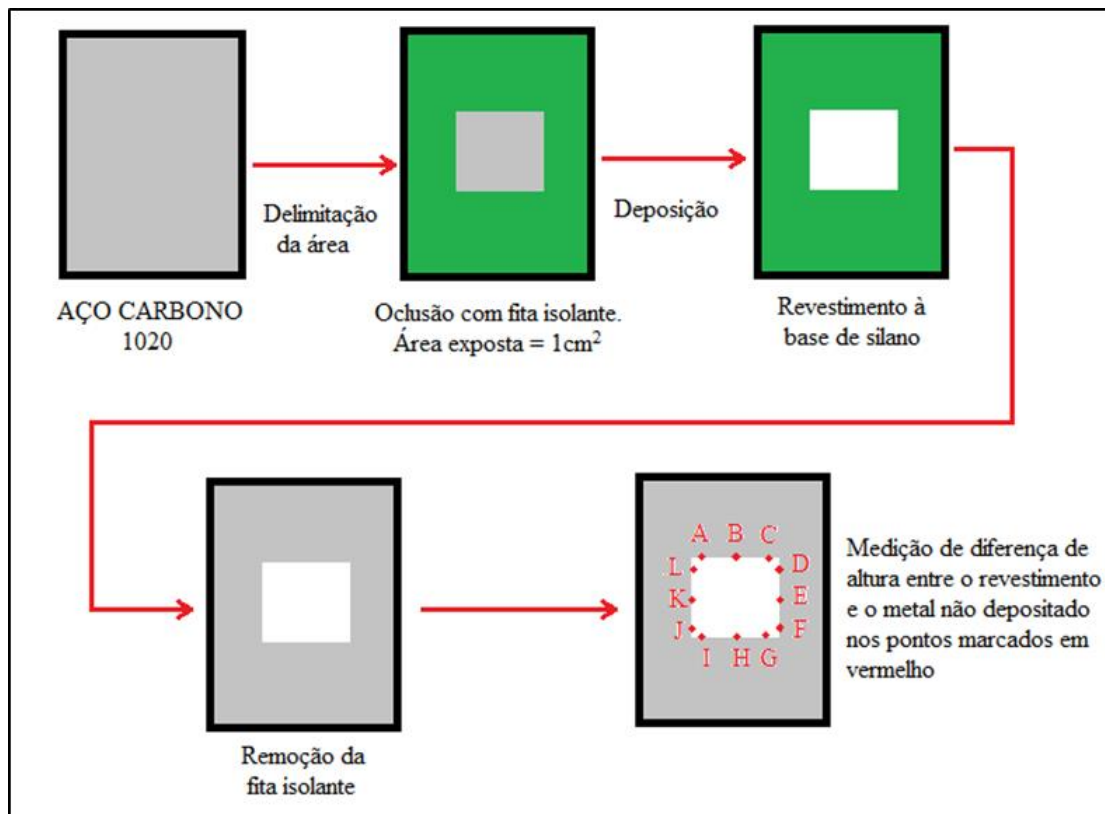


Figura 31 - Esquema de deposição do revestimento para medição de espessura. As letras indicam as regiões aproximadas onde as medidas foram realizadas. Fonte: própria.

4.8 ENSAIOS ELETROQUÍMICOS

4.8.1 Espectroscopia de Impedância Eletroquímica (EIE)

As análises de espectroscopia de impedância eletroquímica (EIE) foram realizadas com o auxílio de uma célula eletroquímica capaz de expor uma área de $0,64\text{ cm}^2$ do corpo de prova revestido ao eletrólito ($\text{NaCl } 3,5\%$ (m/v)). A célula continha calomelano $3,0\text{ M}$ como eletrodo de referência e a placa de titânio, já mencionada, como contra-eletródo.

Os ensaios foram realizados dentro de uma gaiola de Faraday, através do potenciostato modelo PGSTAT302N da Metrohm, utilizando o modo potenciostático. Os potenciais foram variados de acordo com uma onda senoidal de 10 mV de amplitude em relação ao OCP, com frequências que variaram de 10^5 até 10^{-2} Hz , tomando-se 8 pontos por década de frequência analisada.

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 PLANEJAMENTO DE TRIAGEM

A Tabela 5 apresenta as combinações dos níveis das 11 variáveis independentes e nas duas últimas colunas os resultados das variáveis de resposta medidas. Nessas, foi possível perceber ângulos que variaram de $31,7^\circ$ (hidrofílicos) até $162,9^\circ$ (superhidrofóbicos), de forma que condições de superhidrofobicidade foram encontradas apenas nos experimentos do ponto central e no experimento 4. Por sua vez, valores de espessura variaram de alguns nanômetros até $59,2 \mu\text{m}$. As amplas faixas de resposta obtidas para esse planejamento demonstraram a elevada dependência das variáveis de resposta nas condições de deposição. Cabe mencionar que, apesar de o experimento 4 ter apresentado elevados valores de ângulo de contato, o mesmo descascou durante o processo de secagem, perdendo parte do material depositado e deixando apenas uma camada de aproximadamente 80 nm de espessura remanescente.

A partir da análise de variância (ANOVA), estimou-se os efeitos relativos das variáveis independentes sobre o ângulo de contato, apresentados no gráfico de Pareto na Figura 32. Nessa, foi possível perceber que o pH ($p = 0,0007$), número de mols de OTES ($p = 0,0015$) e número de mols de TEOS ($p = 0,0031$) foram as três variáveis que apresentaram maior influência sobre o ângulo de contato. O efeito positivo apresentado pelo pH, indica que a combinação de hidrólise e eletrodeposição em pHs mais elevados induzem a formação de revestimentos mais hidrofóbicos. Por sua vez, as variáveis referentes ao número de mols de precursores exibiram efeitos opostos, confirmando que o aumento da quantidade de TEOS (precursor hidrofílico) tende a reduzir o ângulo de contato, enquanto o aumento da quantidade de OTES (precursor com grupamento orgânico) provoca seu aumento. Dessa forma, não apenas as quantidades de TEOS e OTES mostram-se relevantes, mas também a razão entre ambas.

A análise minuciosa dos revestimentos produzidos no planejamento PB ratifica a existência dessa razão, pois revestimentos com grandes quantidades de OTES em relação ao TEOS apresentaram elevada fragilidade, de forma que o mais leve cisalhamento com uma superfície sólida era capaz de remover o revestimento, enquanto os revestimentos com pouco OTES em relação ao TEOS se mostraram hidrofílicos.

Tabela 5 - Planejamento de triagem do tipo Plackett-Burman, onde os resultados para as variáveis de resposta estão dispostos nas duas últimas colunas

	TEOS (mmol)	OTES (mmol)	H ₂ O% (% v/v)	[NaNO ₃] (mol/L)	pH	Tempo hidrólise (h)	Agitação (rpm)	Potencial (V)	Tempo deposição (s)	Temp. (°C)	Tempo secagem (h)	Ângulo de contato (°)	Espessura (µm)
1	10	5	20	0,1	3,5	5	650	-1,1	780	120	1	125,7	0,05
2	20	5	20	0,1	2,5	3	450	-1,1	780	120	3	92,8	0,08
3	10	15	20	0,1	2,5	5	650	-1,3	420	120	3	110,5	0,54
4	20	15	20	0,1	3,5	3	450	-1,3	420	120	1	162,9	0,08
5	10	5	40	0,1	3,5	3	650	-1,3	780	80	3	147,5	35,67
6	20	5	40	0,1	2,5	5	450	-1,3	780	80	1	66,4	18,36
7	10	15	40	0,1	2,5	3	650	-1,1	420	80	1	104,3	0,03
8	20	15	40	0,1	3,5	5	450	-1,1	420	80	3	139,0	51,55
9	10	5	20	0,3	3,5	5	450	-1,1	420	80	1	135,9	4,67
10	20	5	20	0,3	2,5	3	650	-1,1	420	80	3	31,7	0,90
11	10	15	20	0,3	2,5	5	450	-1,3	780	80	3	140,2	18,59
12	20	15	20	0,3	3,5	3	650	-1,3	780	80	1	146,3	47,45
13	10	5	40	0,3	3,5	3	450	-1,3	420	120	3	143,3	27,18
14	20	5	40	0,3	2,5	5	650	-1,3	420	120	1	49,7	12,03
15	10	15	40	0,3	2,5	3	450	-1,1	780	120	1	128,9	0,23
16	20	15	40	0,3	3,5	5	650	-1,1	780	120	3	147,1	59,20
17 (C)	15	10	30	0,2	3,0	4	550	-1,2	600	100	2	152,8	40,02
18 (C)	15	10	30	0,2	3,0	4	550	-1,2	600	100	2	158,2	39,66
19 (C)	15	10	30	0,2	3,0	4	550	-1,2	600	100	2	154,3	38,76

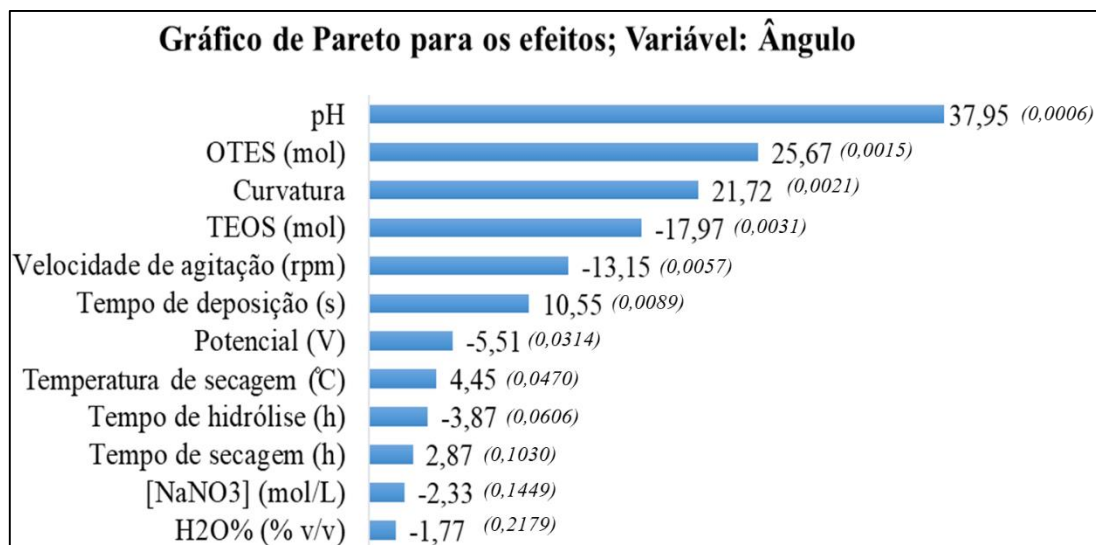


Figura 32 - Gráfico de Pareto apresentando o efeito e relevância relativos das variáveis independentes sobre o ângulo de contato e p-valor entre parêntesis.

Apesar de ser uma ferramenta de grande valia, os resultados do presente planejamento experimental não permitem explicar com clareza o motivo dos efeitos positivos ou negativos apresentados por algumas variáveis como: velocidade de agitação, tempo de hidrólise e concentração de NaNO₃. Para essas, seria possível esperar que o aumento de seus níveis induzisse maiores taxas de reação, conversão e facilidade de deposição, possibilitando ângulos de contato maiores. Entretanto, seus efeitos apontaram o oposto. Apesar de ser possível formular-se hipóteses para tais resultados, experimentos mais detalhados se fazem necessários, não sendo o principal foco do presente trabalho.

As outras variáveis, apesar de relativamente menos impactantes, podem ainda ser consideradas de fundamental importância para a formação de revestimentos superhidrofóbicos, ressaltando-se o papel da temperatura e tempo de secagem. Essas, confirmaram as expectativas descritas no item 4.1, induzindo maiores ângulos de contato. Dessa forma, os resultados de seus efeitos e de outras variáveis menos significativas serão utilizados para seleção de seus valores em uma próxima etapa de otimização.

A mesma análise foi aplicada para a espessura do revestimento (Figura 33), sendo possível perceber que, mais uma vez, o pH foi a variável com maior influência sobre a variável de resposta. Seu efeito positivo indica que maiores espessuras são esperadas ao utilizar-se valores de pH maiores. Por sua vez, a porcentagem volumétrica de água no sistema, a variável com o menor efeito para o ângulo de contato, figura como a segunda variável mais relevante para a espessura, apresentando um efeito positivo. Era de se esperar que tanto o pH quanto a porcentagem volumétrica de água se mostrassem fatores

relevantes para deposição do revestimento, pois, tanto as reações de hidrólise quanto condensação se baseiam em mecanismos do tipo S_N2 , ou seja, a concentração do catalisador (H^+ ou OH^-) e da água influenciam diretamente na reação. Assim como no ângulo de contato, o elevado efeito apresentado pela curvatura na Figura 33 representa um indício de que termos quadráticos são importantes para descrição do comportamento da espessura do revestimento.

O efeito dos precursores, apesar de menos relevantes para a espessura que para o ângulo de contato, indicam que o aumento de suas quantidades na solução produz revestimentos mais espessos. Tal fato pode ser explicado por efeitos de transferência de massa durante a deposição. Uma vez que os potenciais (módulo) e tempos de deposição aplicados são relativamente baixos para que efeitos eletroforéticos sejam predominantes, quanto maior a concentração de precursores nas proximidades do material metálico (dentro da região de gradiente de pH) maior será a extensão da deposição.

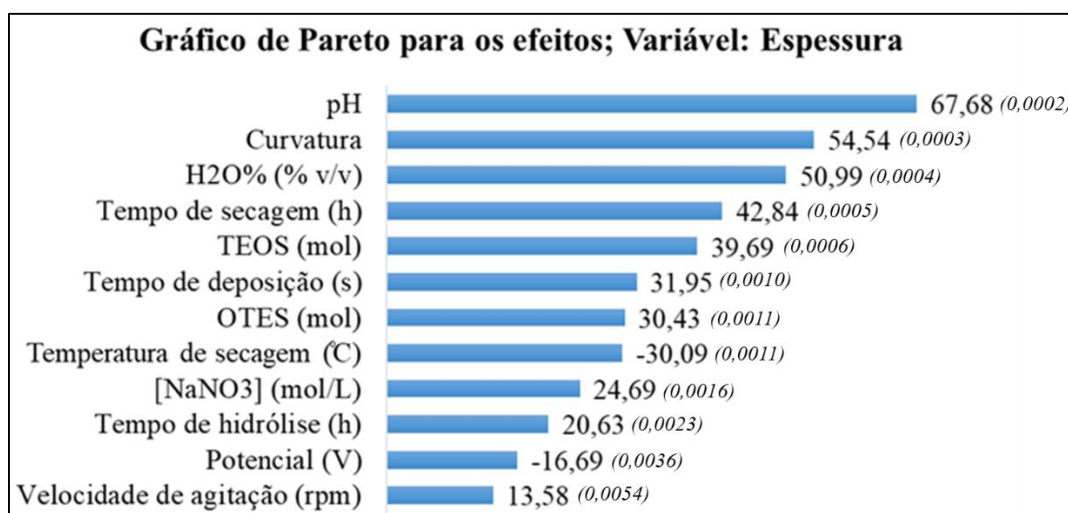


Figura 33 - Gráfico de Pareto apresentando o efeito e relevância relativos das variáveis independententes sobre a espessura e p-valor entre parêntesis.

Uma comparação final entre os resultados da Figura 32 e da Figura 33 nos permite identificar um grande número de variáveis com efeitos opostos nas variáveis de resposta (nº de mols de TEOS, velocidade de agitação, temperatura de secagem, tempo de hidrólise, concentração de $NaNO_3$ e porcentagem volumétrica de água). Tal fato demonstra que não necessariamente as condições de maior ângulo e maior espessura serão coincidentes.

A fim de confirmar tal hipótese e certificar que o planejamento PB de fato apontou os níveis das variáveis capazes de induzir maiores ângulos de contato e espessuras, duas novas condições de deposição foram propostas baseadas nos resultados da Figura 32 e da Figura 33. As condições C1 e C2, apresentadas na Tabela 6, foram determinadas baseadas nos resultados dos efeitos de cada variável sobre o ângulo de contato e a espessura, respectivamente. Dessa forma, variáveis que apresentaram efeitos positivos no ângulo de contato, tiveram computados em C1 seus níveis superiores, enquanto para as que tiveram efeitos negativos, computou-se seu nível inferior. O mesmo procedimento foi conduzido para C2.

Cabe ressaltar que essa não é uma tentativa de otimização, uma vez que o planejamento PB não permite tal procedimento. Além do mais, devido ao notório efeito apresentado pelas curvaturas, não necessariamente os níveis inferiores e superiores das variáveis independentes resultarão respostas máximas.

Tabela 6 - Novas condições de deposição propostas baseadas nos resultados do planejamento do tipo Plackett-Burman, onde C1 e C2 representam as novas condições para o ângulo de contato e espessura, respectivamente.

Variáveis independentes	Novas condições	
	C1 (ângulo)	C2 (espessura)
TEOS (mmol)	10	20
OTES (mmol)	15	15
H ₂ O% (% v/v)	20	40
[NaNO ₃] (mol/L)	0.1	0.3
pH	3.5	3.5
Tempo de hidrólise (h)	3	5
Velocidade de agitação (rpm)	450	650
Potencial (V)	-1.3	-1.3
Tempo de deposição (s)	780	780
Temperatura de secagem (°C)	120	80
Tempo de secagem (h)	3	3

A Figura 34 apresenta os resultados de ângulo de contato e espessura para as condições de deposição onde se espera maiores ângulos de contato (C1) e maiores espessuras (C2). Sua análise de fato indica a produção de um revestimento superhidrofóbico para a condição C1, com ângulo de contato igual a $153,4 \pm 7,3^\circ$ e $83,8 \pm 13,1 \mu\text{m}$ de espessura. Por sua vez, a deposição na condição C2 resultou em um

revestimento com ângulo de contato apenas hidrofóbico ($100,8 \pm 4,3^\circ$) e espessura igual a $83,1 \pm 25,6 \mu\text{m}$.

Apesar de serem diferentes, tanto C1 quanto C2 resultam em revestimentos com espessuras muito parecidas, e cerca de $20 \mu\text{m}$ maiores que a maior espessura obtida no planejamento PB (Tabela 5). Dessa forma, é possível traçar duas conclusões: (1) mais de uma combinação de variáveis pode resultar em um aumento de espessura, confirmando o efeito da curvatura na Figura 33, e (2) o planejamento PB de fato permitiu a determinação do efeito relativo das variáveis independentes.

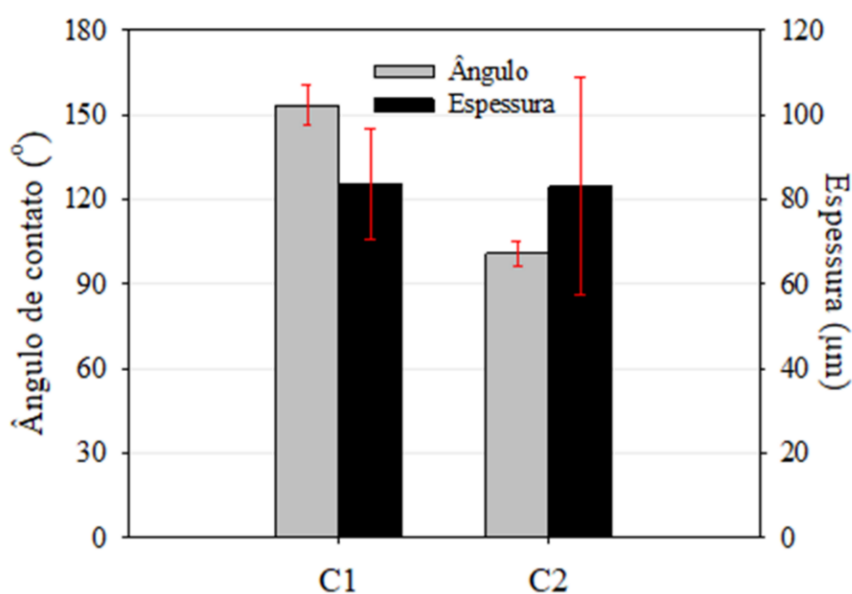


Figura 34 - Respostas de ângulo de contato e espessura para as condições de deposição C1 e C2.

De forma a se obter uma compreensão preliminar do grau de proteção conferido pelos revestimentos obtidos nas condições C1 e C2 análises de espectroscopia de impedância eletroquímica foram feitas em NaCl 3,5% (m/v) após 5 horas de imersão e comparadas com o aço sem revestimento. Os resultados estão destacados na Figura 35 através de um diagrama de Nyquist e na Figura 36 por um diagrama de Bode.

Como pode ser visto, o arco capacitivo para o revestimento superhidrofóbico (C1) foi muito maior que para C2 e para o próprio aço carbono, de forma que esses últimos tiveram que ser traçados em outra escala para que pudessem ser visualizados. As mesmas conclusões podem ser desenvolvidas analisando-se o diagrama de Bode (Figura 36), onde um pico nas altas frequências é percebido de forma marcante apenas para C1. Tais picos são comumente associados ao efeito barreira do revestimento impedindo a difusão do

eletrólito. Por isso o ângulo de fase do aço carbono não revestido é tão próximo de zero em altas frequências. Cabe ainda ressaltar que para C1, diferentemente das outras amostras, é possível perceber um pequeno pico para o ângulo de fase, ou mesmo um arco (diagrama de Nyquist) se formando em frequências intermediárias (entre 10 e 100 Hz). Chico *et al.* (2007), descreve que tais constantes de tempo podem aparecer devido a presença de heterogeneidades ou mesmo regiões do revestimento com diferentes densidades de ligações cruzadas.

Por sua vez, os picos em baixas frequências, apresentados pelo aço carbono e em menores escalas por C2 e C1 (menor ainda), podem ser associados à processos de transferência de carga, ou seja, reações de oxirredução na superfície do metal (CHICO, GALVÁN, *et al.*, 2007; FEDEL, DRUART, *et al.*, 2010). A análise dos resultados utilizando tal premissa indica que processos corrosivos podem estar ocorrendo depois de 5 horas de imersão, mesmo que em diferentes extensões ou taxas.

Embora tanto C1 quanto C2 não tenham apresentado qualquer sinal visual de corrosão após as 5 horas de imersão (diferentemente do aço carbono puro), os resultados de EIE identificaram que a superhidrofobicidade obtida no revestimento C1 lhe garantiu maior capacidade de proteção, uma vez que ambos tinham a mesma espessura.

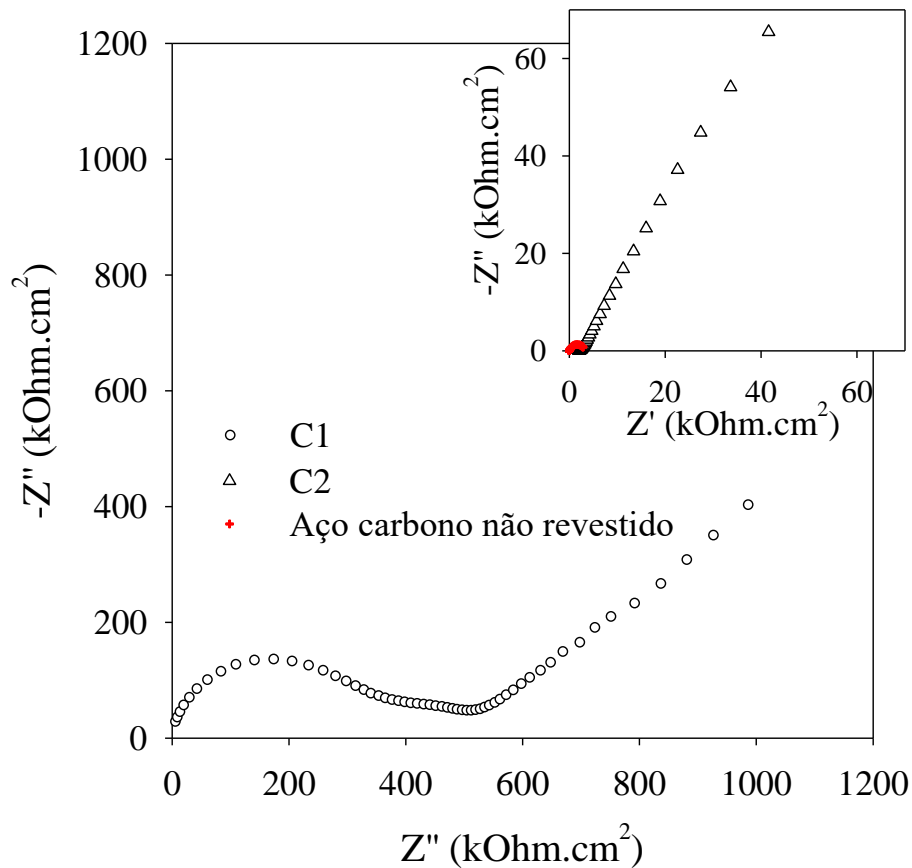


Figura 35 - Diagrama de Nyquist para impedância dos revestimentos produzidos nas condições C1, C2 e do aço carbono sem revestimento algum.

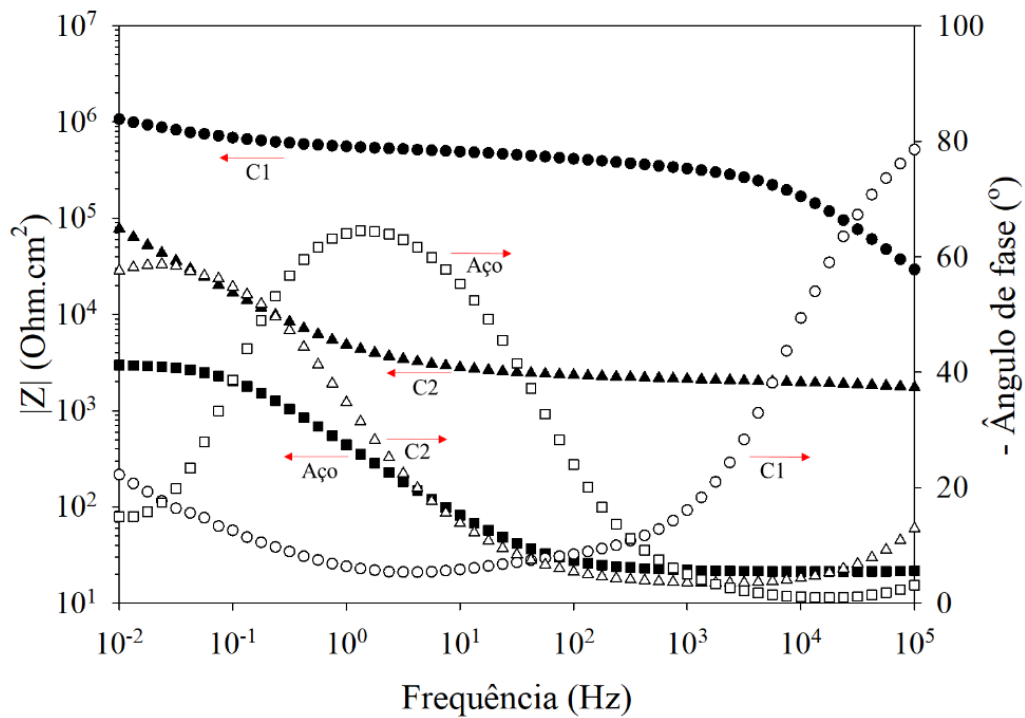


Figura 36 - Diagrama de Bode para o módulo de impedância e ângulo de fase dos revestimentos produzidos nas condições C1, C2 e do aço carbono sem revestimento algum.

5.2 PLANEJAMENTO COMPOSTO CENTRAL (PCC)

O planejamento de triagem permitiu a análise da região experimental, sendo possível direcionar o foco para condições que gerem maiores ângulos de contato e espessuras. Além disso, permitiu a seleção dos fatores que mais impactaram nas variáveis de resposta, possibilitando sua utilização em um novo planejamento com maior resolução, capaz de gerar modelos matemáticos descritivos do sistema. As variáveis selecionadas foram:

- pH – variável com o maior impacto tanto para o ângulo de contato quanto para espessura;
- r – nova variável formada a partir da razão entre o n° de mols de OTES/ n° de mols de TEOS. Essas, por sua vez, representam a segunda e terceira variáveis mais relevantes para o ângulo de contato, e quarta e sexta mais relevantes para a espessura. O número total de mols de precursores foi mantido em 40 mmol.
- H₂O% - apesar de ser a variável com menor importância relativa para o ângulo de contato, a porcentagem volumétrica de água no sistema foi o segundo fator mais relevante para a espessura.

Cabe ressaltar que as variáveis “n° de mols de TEOS” e “n° de mols de OTES” foram transformadas em uma única variável “r” devido às conclusões obtidas para o planejamento PB, onde ficou claro que deve existir uma razão adequada entre as duas, de forma a conciliar superhidrofobicidade e propriedades mecânicas. De preferência essa razão deve ser a mínima possível, ainda capaz de obter revestimentos superhidrofóbicos, pois elevadas quantidades de OTES em relação ao TEOS resulta em filmes com baixa coesão aparente, além do fato de o reagente OTES apresentar elevado custo relativo.

A Tabela 7 apresenta o planejamento composto central realizado, identificando as variáveis e seus respectivos níveis centrais, fatoriais e axiais. Para este planejamento os pontos centrais das variáveis foram deslocados levemente de seus respectivos valores, a fim de levá-los para condições mais próximas das indicadas no planejamento PB, tomando como base os resultados de seus efeitos relativos. Dessa forma, o ponto central do pH passou de 3,0 para 3,5, porcentagem volumétrica de 30 %(v/v) para 50 %(v/v), e a razão de OTES/TEOS de 0,67 para 0,80.

As outras 7 variáveis do planejamento PB, consideradas menos relevantes, tiveram seus valores fixados para a segunda etapa do planejamento, sendo eles: concentração de $\text{NaNO}_3 = 0,3 \text{ mol/L}$; tempo de hidrólise = 5 h; velocidade de agitação = 550 rpm; potencial de deposição = -1,3 V; tempo de deposição = 780 s; temperatura de secagem = 120 °C; tempo de secagem = 3h. Tais valores foram selecionados baseando-se nos efeitos de cada variável independente sobre cada variável de resposta no planejamento PB. Assim, variáveis que apresentaram efeitos positivos para ambas as variáveis de resposta, tiveram seus níveis superiores computados como constante, enquanto as que tiveram efeitos negativos tiveram seus níveis inferiores computados. Por outro lado, para o caso das variáveis independentes que apresentaram efeitos opostos nas variáveis de resposta, a seleção do valor a ser computado levou em conta sua importância relativa. Por exemplo, a variável $[\text{NaNO}_3]$ apresentou efeitos opostos para ângulo de contato (-) e espessura (+), entretanto, sua influência relativa foi muito maior para a espessura que para o ângulo de contato. Dessa forma, seu nível superior foi estabelecido como constante.

A única exceção a essa lógica foi o valor selecionado para a temperatura de secagem. Tal variável foi a sétima mais importante, tanto para a espessura quanto para o ângulo de contato, apresentando efeitos opostos em cada uma delas. Escolheu-se fixar a temperatura em seu nível máximo estudado (120 °C) pois sabe-se, através da literatura (BRINKER e SCHERER, 1990; VAN OOIJ, ZHU, *et al.*, 2005), que temperaturas maiores apesar de causar uma contração do revestimento, são responsáveis pela redução do número e tamanho de poros, e aumento do número de ligações cruzadas, aprimorando o efeito barreira.

Tabela 7 - Variáveis e níveis propostos para análise com planejamento composto central.

Variáveis	Axial (-)	Fatorial (-)	Central (0)	Fatorial (+)	Axial (+)
pH	2,66	3,0	3,5	4,0	4,34
r (OTES/TEOS)	0,46	0,60	0,80	1,00	1,14
H ₂ O% (% v/v)	23,2	30,0	40,0	50,0	56,8

Embora na Tabela 7 os pontos axiais para a porcentagem volumétrica de água apresentem decimais, do ponto de vista experimental, é impraticável tal medida em uma

proveta. Dessa forma, na tabela que mostra os resultados (Tabela 8) tais valores foram arredondados. Diferentemente do planejamento do tipo Plackett-Burman, no PCC a maioria dos ângulos de contato obtidos se mostraram superhidrofóbicos, indicando que a seleção dos valores para as constantes, antes variáveis no planejamento PB, foi adequada. Os maiores valores de ângulo de contato foram encontrados para os revestimentos 3 (ponto fatorial, 157,06°) e 13 (ponto axial, 157,91°), enquanto o revestimento produzido a partir do experimento 12 apresentou a maior espessura (95,60 µm).

Tabela 8 – Combinações dos níveis do planejamento composto central e resultados (colunas em negrito).

Experimento	pH	r	H ₂ O% (% v/v)	Ângulo (°)	Espessura (µm)
1	3,00	0,60	30	150,58	54,48
2	3,00	0,60	50	152,20	62,08
3	3,00	1,00	30	157,06	70,58
4	3,00	1,00	50	152,19	74,17
5	4,00	0,60	30	147,86	42,58
6	4,00	0,60	50	147,09	5,31
7	4,00	1,00	30	154,21	87,67
8	4,00	1,00	50	144,43	21,84
9	2,66	0,80	40	156,82	31,80
10	4,34	0,80	40	141,52	19,97
11	3,50	0,46	40	81,90	67,50
12	3,50	1,14	40	149,60	95,60
13	3,50	0,80	23	157,91	71,00
14	3,50	0,80	57	150,04	16,48
15 (C)	3,50	0,80	40	139,24	87,92
16 (C)	3,50	0,80	40	141,04	88,33
17 (C)	3,50	0,80	40	142,06	93,83

As menores espessuras de revestimento foram obtidas para os experimentos 6 (5,31 µm), 8 (21,84 µm), 10 (19,97 µm) e 14 (16,48 µm). Esses, independentemente do valor de *r*, combinaram elevados valores de pH com elevada porcentagem volumétrica de água em solução. Uma possível explicação para tal fato encontra-se nas propriedades de miscibilidades dos precursores nas soluções de hidrólise. Sabe-se que o OTES apresenta miscibilidade em água menor que o próprio TEOS, devido ao grupamento orgânico (octil). Dessa forma, sua adição resultava na formação de uma segunda fase no sistema (fase dispersa). A presença dessa segunda fase dificulta o transporte de massa e consequentemente a taxa de hidrólise do OTES. Entretanto, ao longo da hidrólise, os

grupamentos alcóxidos dos precursores (Si-O-R) são convertidos em silanol (Si-OH), um produto mais miscível em água, e álcool (etanol para o presente estudo), reduzindo a porcentagem volumétrica de água ao longo da reação. Para a maioria dos experimentos, a combinação dos níveis de pH e H₂O% foi adequada para promover a miscibilidade entre as duas fases. Entretanto, para o caso dos experimentos mencionados no início do parágrafo, acredita-se o que o elevado pH e porcentagem volumétrica de água não o permitiu dentro das 5 horas de hidrólise, sendo possível concluir que a extensão de moléculas hidrolisadas foi menor. Como consequência, houve baixa deposição e, em alguns casos, descamação do revestimento.

Por sua vez, o experimento 11 resultou no único revestimento hidrofílico, podendo-se creditar sua elevada interação relativa com a água à baixa concentração de OTES utilizada. Valores de ângulos de contato similares, ou mesmo inferiores, foram obtidos para os experimentos 2, 6, 10 e 14 do planejamento PB (Tabela 5), nos quais foram utilizados valores de r iguais a 0,36. Tais resultados corroboram com a ideia de que deve existir uma razão mínima de OTES e TEOS para garantir a superhidrofobicidade, dependendo das outras condições.

A fim de elucidar tal questão e mostrar de forma clara o efeito das três variáveis mais impactantes na formação dos revestimentos superhidrofóbicos, os próximos itens foram dedicados à formulação de modelos matemáticos e superfícies de resposta para o ângulo de contato, espessura e impedância.

5.2.1 Resultados do PCC – Ângulo de contato

Desenvolveu-se um modelo matemático de segunda ordem considerando um grau de confiabilidade de 95% através da metodologia ANOVA, utilizando-se os resultados da Tabela 8. Parâmetros como os coeficientes de determinação R^2 , R^2_{ajustado} e a significância estatística da falta de ajuste (*lack of fit*) são comumente utilizados para se determinar a adequação de um modelo aos pontos experimentais. A Tabela 9 apresenta tais parâmetros para o modelo construído. É possível perceber que os coeficientes de determinação são muito baixos, enquanto a falta de ajuste é estatisticamente significativa, indicando baixo nível de ajuste do modelo aos pontos experimentais.

Gráficos como o da Figura 37, correlacionam os resultados experimentais com os resultados obtidos através do modelo, sendo uma outra ferramenta para determinação da

sua adequação. Quanto mais dispersos e afastados da linha diagonal, menor é a capacidade de predição do modelo. Como pode ser visto na Figura 37 (a), os pontos apresentam elevada dispersão, sendo possível destacar a posição do resultado do experimento 11 (81,90°C). Cabe ressaltar que o mesmo experimento foi repetido, gerando resultados da mesma ordem. Dessa forma, optou-se por testar sua remoção do conjunto de dados do modelo para o ângulo de contato.

A Tabela 9 apresenta os resultados dos coeficientes de determinação após a remoção do experimento 11, apresentando um aumento substancial de R^2 e $R^2_{ajustado}$ para 0,95808 e 0,89521, respectivamente, indicando melhor ajuste do modelo. Além disso, a falta de ajuste, que antes era estatisticamente significativa, passou a ser não significativa, com p-valor igual a 0,32483. O efeito do ajuste melhorado pode também ser visualizado de forma gráfica através da comparação entre as Figura 37 (a) e (b). Nessa última é possível identificar os pontos muito mais próximos e bem distribuídos ao longo de uma região específica da diagonal. Dessa forma, concluiu-se que a remoção do resultado do experimento 11 foi benéfica para adequação do modelo aos outros pontos experimentais.

Tabela 9 - Coeficientes de determinação e significância estatística da falta de ajuste para o modelo matemático do ângulo de contato antes da remoção do experimento 11 (a) e após sua remoção (b).

Parâmetros	Valores	
	Antes da remoção	Após remoção
R^2	0,67105	0,95808
$R_{ajustado}$	0,24811	0,89521
p-valor falta de ajuste	0,00647	0,32483

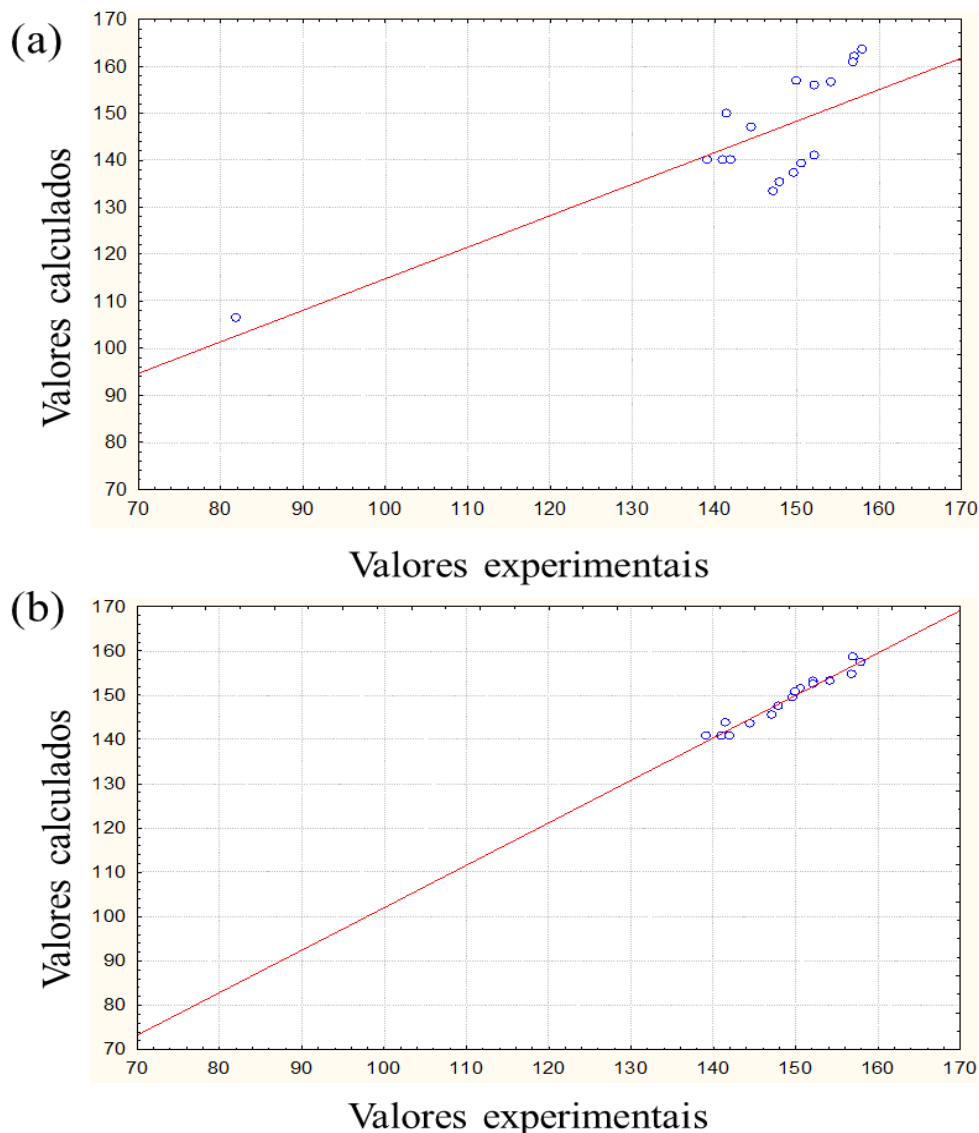


Figura 37 - Gráficos de valores de ângulo de contato calculados através do modelo matemático versus resultados experimentais, antes da remoção do ponto experimental 11 (a) e após a sua remoção (b).

Após a remoção do ponto experimental 11 do conjunto de dados do modelo, verificou-se a significância estatística dos termos da equação matemática proposta, como apresentado na Figura 38. Como pode ser visto, apenas os termos cujas barras horizontais cruzam a linha vertical representativa de p-level igual a 0,05, são consideradas estatisticamente significativas. Entretanto, os termos não podem ser removidos do modelo de uma única vez, sendo necessário o acompanhamento dos valores dos coeficientes de determinação a cada remoção.

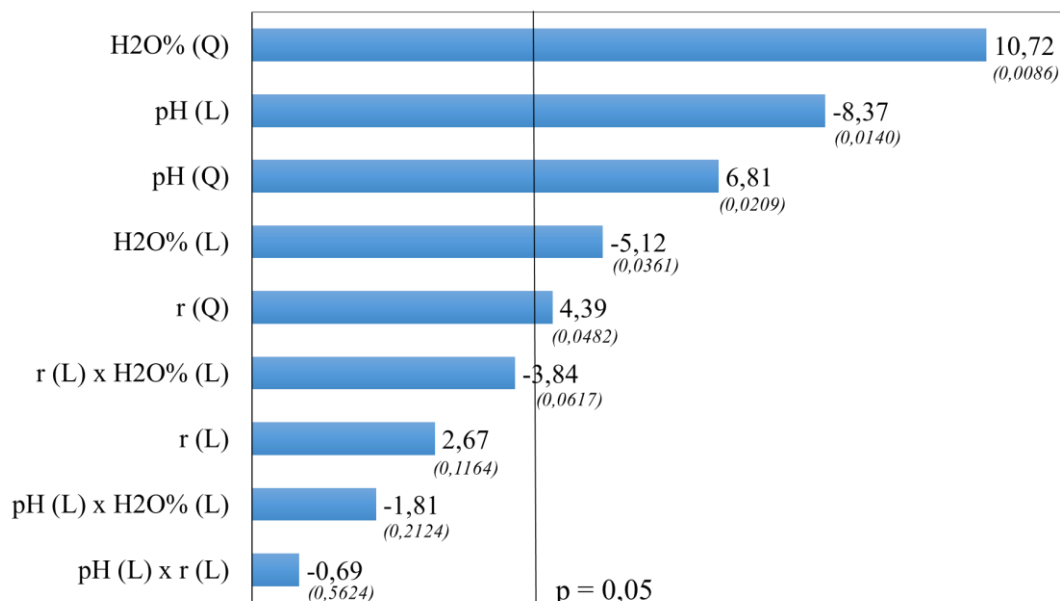


Figura 38 - Gráfico de Pareto com efeito relativo (t(2)) e significância estatística (p-valor entre parêntesis) dos termos lineares (L), quadráticos (Q) e de interação do modelo matemático desenvolvido para o ângulo de contato.

Após a remoção do termo “pH (L) x r (L)” os coeficientes de determinação para o modelo para o ângulo de contato foram 0,9563 (R^2) e 0,9064 ($R^2_{ajustado}$). Embora tenham restados outros dois termos não significativos, a remoção dos mesmos ocasionou em uma redução de ambos os coeficientes para valores inferiores a 0,9, os quais foram considerados insatisfatórios. Além disso, a significância estatística da falta de ajuste do modelo aumentou de 0,32483 para 0,3744, mantendo o status de não significativo. Dessa forma, após a remoção do experimento 11 e do termo de interação “pH (L) x r (L)”, o modelo foi considerado adequado para predição do ângulo de contato, gerando a equação 18.

$$\begin{aligned} \hat{\text{ÂNGULO}} = & 366,5136 - 82,2639(\text{pH}) + 11,8705(\text{pH})^2 - 46,5755(r) \\ & + 57,3139(r)^2 - 2,5203(\text{H2O}\%) + 0,0467(\text{H2O}\%)^2 \\ & - 0,1825(\text{pH})\times(\text{H2O}\%) - 0,9687(r)\times(\text{H2O}\%) \end{aligned} \quad (18)$$

A fim de proporcionar um maior entendimento da influência de cada variável independente no ângulo de contato, a equação 18 foi discretizada dentro do espaço fatorial do planejamento experimental, gerando os gráficos da Figura 39. Nessa, as imagens de (a) à (i) apresentam superfícies de resposta para o ângulo de contato, em função de duas variáveis, mantendo-se a terceira constante. Sua análise indica que, de

uma forma geral, maiores ângulos de contato são obtidos combinando-se baixos valores de pH e porcentagem volumétrica de água, com e maiores razões molares entre OTES e TEOS (r). Tal condição pode ser visualizada nas Figura 39 (a), (f) ou (g), onde o modelo prediz ângulos de $158,23^\circ$ para $\text{pH} = 3,0$; $\text{H}_2\text{O}\% = 30,0 \text{ \%}(v/v)$ e $r = 1,0$, indicando elevada proximidade com o resultado experimental da mesma condição ($157,06^\circ$).

Uma análise do efeito do pH a partir do PCC, parece indicar, em um primeiro momento, uma tendência oposta ao que foi previsto pelo planejamento do tipo PB, o qual mostrou que maiores valores de pH tendem a produzir revestimentos com maiores ângulos de contato. Entretanto, é importante ressaltar que o intervalo de estudo do pH no PCC foi deslocado para valores levemente maiores, o que pode ter alterado o resultado da análise. Além disso, as Figura 39 (d-f) mostram que o pH produz uma curvatura na superfície de resposta do ângulo, sendo de fato possível aumentar o ângulo com valores de pH mais altos (embora não sejam os mais altos possíveis). Dessa forma, não é possível dizer que os resultados dos dois planejamentos se opõem. Tal curvatura estimulada pelo pH pode ser função de dois efeitos:

- Em pHs menores ($< 3,5$): embora seja tácito que catalisadores não determinam o grau de conversão de uma reação, o tempo de hidrólise utilizado no presente trabalho (5h) é menor que os utilizados na literatura ($\geq 12\text{h}$) (WU, ZHANG e HU, 2014; CAO, WANG, *et al.*, 2017; JOTHI e PALANIVELU, 2013; LIU, HU, *et al.*). Assim, apesar de não haver qualquer conhecimento do tempo necessário para que a reação de hidrólise em função do pH para o sistema TEOS+OTES se complete, espera-se que apenas sistemas com maiores concentrações de catalisador (pHs mais baixos) consigam maiores graus de conversão dos grupamentos alcóxidos (Si-O-R), presente nos precursores, em silanol (Si-OH), garantindo melhor deposição.
- Em pHs maiores ($> 3,5$): nessas condições há necessidade de passagem de uma menor quantidade de corrente durante a eletrodeposição para formação de um gradiente de pH, quando comparado com um sistema cuja hidrólise foi realizada em baixos pHs. Nessa última, mais reações de redução terão que se suceder para geração de mais íons hidroxila, de forma a neutralizar a maior quantidade de íons H^+ em solução. Assim, para um mesmo potencial aplicado, maiores pHs facilitam a deposição do revestimento.

No que diz respeito a porcentagem volumétrica de água no sistema, como já discutido no planejamento do tipo Plackett-Burman, quando em elevadas quantidades no sistema etanol/água, essa reduz a miscibilidade do OTES, causando problemas na deposição e a redução do ângulo de contato. Entretanto, ao analisar-se as Figura 39 (d-f), é possível perceber que o ângulo de contato não decresce indefinitivamente com o aumento da quantidade de água. Há, porém, um ponto de mínimo entre 40-45 % (v/v) (dependendo do valor de r selecionado), sendo possível perceber um leve crescimento do ângulo de contato próximo de 50 % (v/v). Uma hipótese para a presença desse ponto de mínimo baseia-se no balanço entre os prejuízos causados pela queda de miscibilidade do OTES, com o benefício do aumento das taxas de hidrólise e condensação causados pelo aumento da concentração de moléculas de água.

Uma outra análise interessante que pode ser realizada com a ajuda das superfícies de resposta é a identificação das condições necessárias para produção de revestimentos superhidrofóbicos quando se deseja minimizar o volume de álcool e OTES utilizados. O primeiro, apesar de não ter um custo tão elevado, ainda assim representa um custo maior que a água, principalmente por estar em maiores quantidades. Enquanto o OTES, de fato apresenta elevado custo associado. A análise da Figura 39 (d) apresenta a possibilidade de se obter revestimentos com ângulos de contato maiores que 150° combinando valores de pH iguais a 3,0, de forma a estimular a hidrólise ácida, com porcentagens volumétricas de água iguais a 50 % (v/v) e razões de OTES/TEOS iguais a 0,6. A baixa quantidade de OTES assumida por essa condição, permite que haja um aumento na quantidade de água em solução, sem que haja grande prejuízo a sua miscibilidade no meio. O valor predito pelo modelo, para essa condição, foi igual a $153,54^\circ$, enquanto experimentos mediram $152,20^\circ$.

Embora não seja adequado expandir as conclusões obtidas pelo planejamento para condições fora da região experimental, um teste foi feito considerando as tendências visualizadas nas superfícies de resposta e estipulando-se novos níveis, ainda dentro da região axial. Dessa forma, combinou-se pH = 2,66, porcentagem volumétrica de água = 23 % (v/v) e $r = 1,0$. A medida apontou um ângulo de $161,12^\circ$, enquanto o modelo prevê $175,71^\circ$. Dessa forma, apesar do excelente resultado apresentado pela nova condição formulada, pode-se concluir que o modelo não é adequado para a região fora da axial.

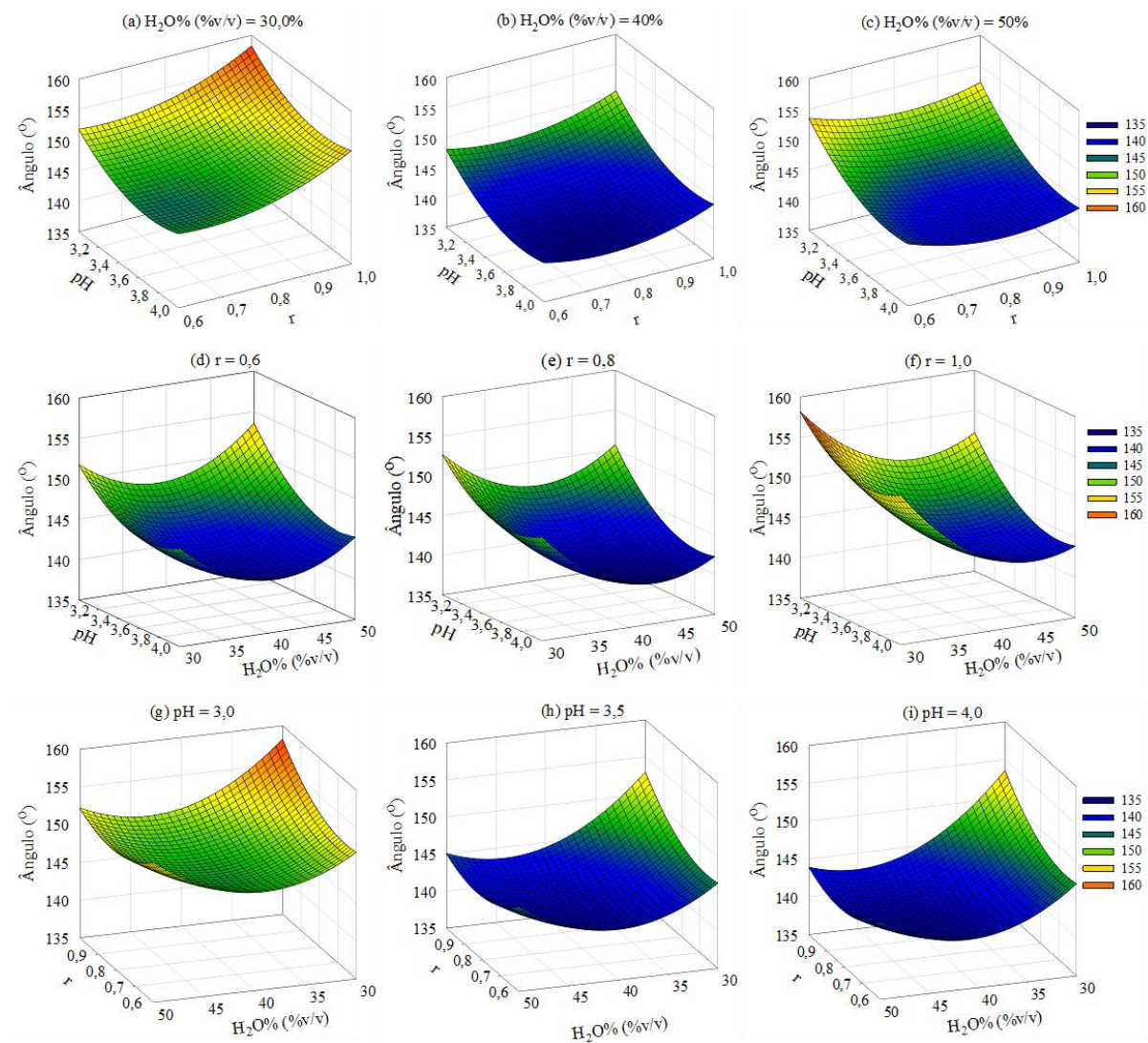


Figura 39 - Superfícies de resposta para o ângulo de contato combinando pH, porcentagem volumétrica de água e r duas a duas.

5.2.2 Resultados do PCC – Espessura

Assim como para o ângulo de contato, utilizou-se a metodologia ANOVA para formulação de um modelo matemático de segunda ordem para a espessura do revestimento. Entretanto, diferentemente do primeiro modelo, sem que se fizesse qualquer alteração, os coeficientes de determinação R^2 e $R^2_{ajustado}$ já apresentaram valores iguais a 0,96086 e 0,91053, respectivamente. Além disso, a falta de ajuste de modelo não foi estatisticamente significativa, assumindo um p-valor de 0,09461. De forma gráfica, a Figura 40 apresenta o arranjo espacial de pontos cujas coordenadas são dadas pelos valores de espessura calculados pelo modelo e os obtidos experimentalmente. Como os pontos encontram-se bem distribuídos ao longo da linha diagonal, sem grandes dispersões, e, levando-se em consideração os índices mencionados no início do parágrafo, é possível concluir que o modelo descreve bem os dados experimentais.

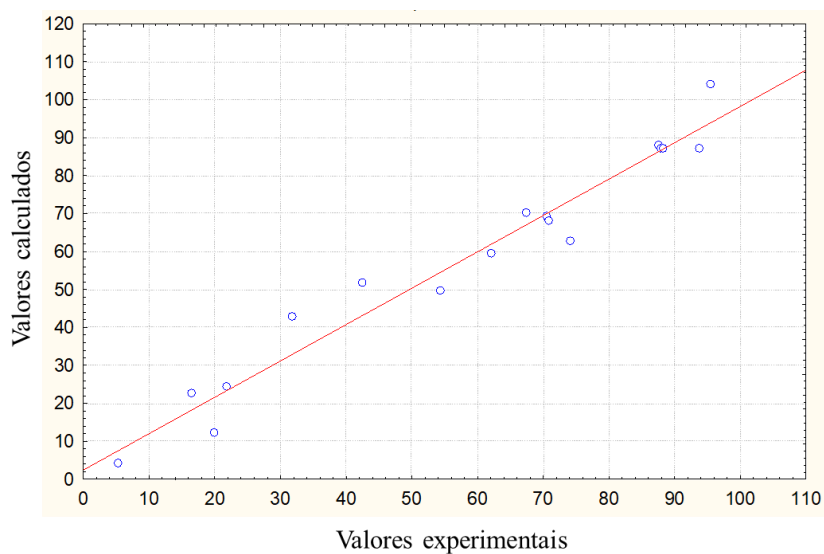


Figura 40 - Gráficos de valores de espessura calculados através do modelo matemático versus resultados experimentais.

A Figura 41 apresenta o gráfico de Pareto com os efeitos relativos e significância estatística de cada termo presente no modelo matemático para a espessura do revestimento. Como pode ser visto, apenas os termos cujas barras horizontais cruzam a linha vertical representativa de p-level igual a 0,05, são consideradas estatisticamente significativas. Assim como realizado para o ângulo de contato, removeu-se um termo de cada vez, começando pelo termo com menor significância estatística, r^2 . Tal remoção resultou na redução de R^2 para 0,95758 e no aumento do $R^2_{ajustado}$ e do p-valor da falta de

ajuste do modelo para 0,91515 e 0,10405. Futuras remoções dos outros termos não significativos, apesar de aumentarem o p-valor da falta de ajuste, provocaram uma queda dos outros parâmetros. Dessa forma, optou-se pela remoção apenas do termo quadrático da razão entre OTES e TEOS, resultando na equação 19.

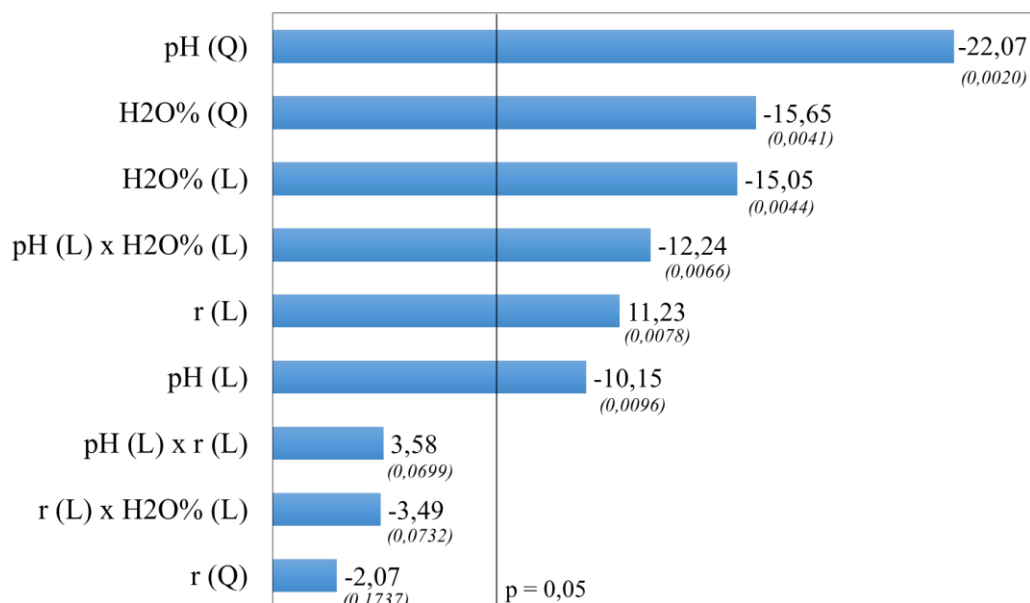


Figura 41 - Gráfico de Pareto com efeito relativo (t(2)) e significância estatística (p-valor entre parêntesis) dos termos lineares (L), quadráticos (Q) e de interação do modelo matemático desenvolvido para a espessura do revestimento.

$$\begin{aligned}
 \text{ESPESSURA} = & -1456,68 + 654,71(\text{pH}) - 84,57(\text{pH})^2 - 14,91(r) + 22,14(\text{H2O}\%) \\
 & - 0,15(\text{H2O}\%)^2 + 41,79(\text{pH})\times(r) - 2,86(\text{pH})\times(\text{H2O}\%) \\
 & - 2,04(r)\times(\text{H2O}\%)
 \end{aligned}
 \tag{19}$$

A fim de proporcionar um maior entendimento da influência de cada variável independente na espessura do revestimento, a equação 19 foi discretizada dentro do espaço fatorial do planejamento experimental, gerando os gráficos da Figura 42. Nessa, as imagens de (a) à (i) apresentam superfícies de resposta para a espessura, em função de duas variáveis, mantendo-se a terceira constante. É possível perceber que, devido a remoção do termo quadrático para a razão OTES/TEOS da equação, apenas o pH e a porcentagem volumétrica de água provocam uma curvatura da superfície, enquanto a espessura varia linearmente com r .

Uma das principais informações que pode ser extraída das curvas é que maiores espessuras de revestimentos podem ser obtidas através da combinação de baixos valores de porcentagem volumétrica de água ($\sim 30\% \text{v/v}$), níveis intermediários de pH ($\sim 3,6$) e elevadas razões molares OTES/TEOS.

Uma possibilidade para que o aumento de r influencie positivamente na espessura, é a baixa interação da água (solvente) com o revestimento repleto de grupamentos orgânicos provenientes do OTES. Como mencionado nos itens 2.3.2.3 e 4.1, elevadas tensões superficiais entre o solvente e a superfície do sólido são responsáveis pela sua contração durante o processo de secagem, garantindo a minimização dos poros e a continuação de reações de condensação. Por outro lado, superfícies muito hidrofóbicas, como é o caso dos revestimentos com maiores concentrações do grupamento orgânico, tais forças são reduzidas, fazendo com que o revestimento apresente maiores espessuras e menor densidade. Outra possibilidade, que não exclui a primeira, se baseia no volume ocupado e grau de interação do grupamento octil dentro da matriz do revestimento. Além de serem volumosos, tais radicais não promovem interações fortes com outras moléculas, minimizando o grau de compactação do revestimento. Por outro lado, ao utilizar-se proporções mais elevadas de TEOS, é possível alcançar maior grau de compactação do revestimento uma vez que o silanol proveniente de sua hidrólise, além de apresentar baixo grau relativo de impedimento estérico, é capaz de realizar até quatro ligações cruzadas com outras moléculas.

Como mencionado anteriormente, o pH provoca uma resposta parabólica na espessura, de forma que valores intermediários ($3,4 < \text{pH} < 3,6$) propiciam maiores espessuras. Com explicações semelhantes às discutidas nas superfícies de resposta do ângulo de contato, condições de pHs muito ácidas ($< 3,4$) exigem a passagem de mais corrente para redução eletroquímica da elevada concentração de íons H^+ , de forma a garantir o pH adequado para condensação das moléculas de silanol sobre a superfície do metal. Em contrapartida, condições de pH maiores que 3,6, apesar de facilitarem a formação do gradiente de pH, propiciam menores taxas de hidrólise. Logo, a deposição é dificultada e as espessuras obtidas menores.

No que diz respeito a porcentagem volumétrica de água, as Figura 42 (g) e (h) apontam claramente que maiores espessuras são obtidas quando utiliza-se menores

volumes de água (30% v/v). Tal condição garante maior miscibilidade do OTES, maiores graus de conversão em silanol e, por conseguinte, sua deposição.

Por fim, corroborando com tudo que foi discutido acima, as menores espessuras obtidas pelo modelo estão atreladas à combinação de elevadas quantidades de água e valores de pH, dificultado a hidrólise por completo dos precursores, e utilização de maiores proporções de TEOS como precursor, aumentando a contração durante a secagem e ausente de grupamentos volumosos.

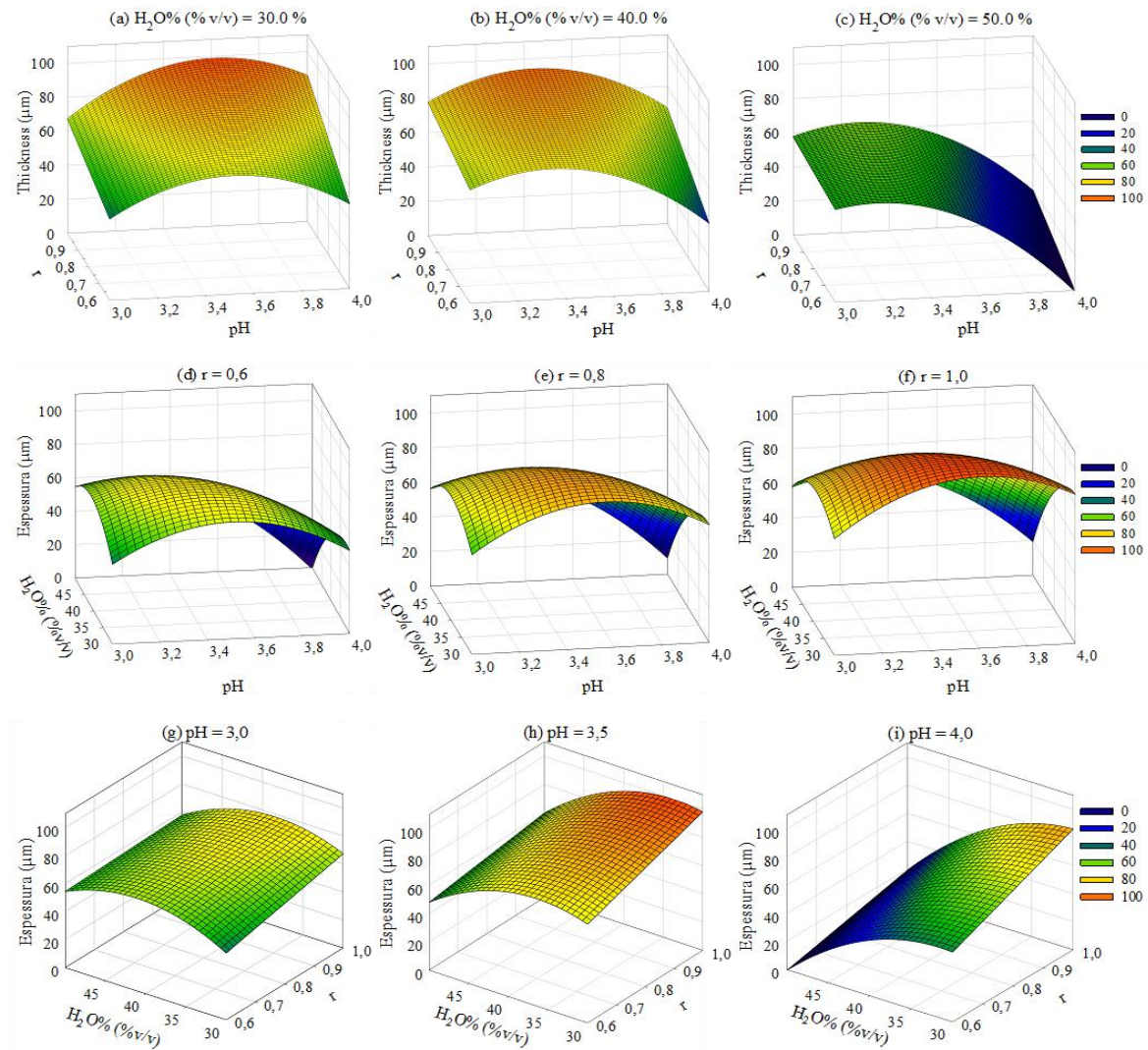


Figura 42 - Superfícies de resposta para o espessura combinando pH, porcentagem volumétrica de água e r duas a duas.

5.2.3 Resultados PCC – Impedância

O módulo de impedância foi testado como variável de resposta para a construção de um modelo matemático, uma vez que já se tem maior conhecimento sobre as condições que favorecem a deposição de revestimentos superhidrofóbicos. Embora não tenha aparecido como variável de resposta para o Plackett-Burman, é desejável que, além de superhidrofóbico, o revestimento apresente também características de proteção contra corrosão.

O módulo de impedância ($|Z|$) na frequência de 0,01 Hz após 5 horas de imersão foi selecionado como variável de resposta representativa da proteção contra corrosão, apenas para fins de comparação entre diferentes condições e construção de um modelo. Cabe ressaltar que a análise desse único parâmetro não é adequada para caracterizar por completo possíveis processos corrosivos ocorrendo em uma superfície e a proteção dada por um revestimento.

A frequência de 0,01 Hz foi selecionada por ser baixa o suficiente para possibilitar a detecção de um comportamento resistivo à transferência de carga (caso presente), característico de processos corrosivos. Uma ordem de frequência ainda mais baixa (10^{-3} Hz), apesar de proporcionar uma leitura mais ampla do espectro de frequências, exige que a amostra permaneça muito mais tempo sendo polarizada. Além disso, a análise do módulo de impedância em 0,01 Hz também é empregada em diversos artigos (LIU, HU, *et al.*; WU, ZHANG, *et al.*, 2012; WU, HU e JHANG, 2012) envolvendo revestimento por processamento sol-gel, facilitando a comparação de resultados.

Diferentemente das outras duas variáveis de resposta, cujos resultados variavam em uma pequena faixa (81-157° para o ângulo de contato e 5-91 μm para a espessura), resultados iniciais mostraram que o módulo de impedância variava da ordem de 10^3 até 10^7 Ohm.cm^2 . Além disso, percebeu-se que o desvio padrão também era dependente de cada condição, apresentando, em geral, valores uma ordem de grandeza inferiores aos da média. Dessa forma, o desvio padrão dos pontos centrais não poderia mais ser considerado representativo da região experimental como um todo. Portanto, decidiu-se aplicar uma réplica para cada condição experimental da Tabela 8, além de duas réplicas para o ponto central. Os resultados das médias e desvios padrão para o módulo de impedância estão apresentados na Tabela 10.

Tabela 10 - Média e desvio padrão para o módulo de impedância em 0,01 Hz após 5 horas de imersão em NaCl 3,5% m/v.

Experimento	Z 0,01 Hz após 5 h	
	Média (Ohm.cm ²)	Desvio padrão (Ohm.cm ²)
1	3,69E+04	1,45E+04
2	7,12E+04	3,99E+04
3	2,87E+06	8,75E+05
4	4,45E+06	1,57E+06
5	2,30E+06	1,66E+06
6	6,22E+03	9,96E+02
7	1,96E+05	1,65E+04
8	8,72E+04	1,11E+04
9	5,49E+06	2,55E+06
10	1,81E+05	3,93E+04
11	2,10E+05	2,95E+04
12	5,04E+05	7,48E+04
13	1,12E+07	7,34E+06
14	1,31E+04	9,48E+03
15	1,53E+05	5,57E+04

Apesar de diversas tentativas, não foi possível ajustar um modelo adequado para o módulo de impedância utilizando a metodologia ANOVA. O conjunto de dados da Tabela 10 resultou em um modelo com $R^2 = 0,5650$, $R^2_{\text{ajustado}} = 0,3948$ e p-level para falta de ajuste igual a zero (falta de ajuste é estatisticamente significativa), não sendo possível aumentar tais parâmetros nem com a remoção de valores que apresentavam grande afastamento do conjunto de dados (*outliers*) nem com a transformação de variáveis.

Tendo em vista que não foi possível produzir superfícies de resposta para o módulo de impedância, construiu-se a Figura 43, que apresenta de forma gráfica os resultados da Tabela 10. A análise de ambas permitiu identificar mais facilmente quais os melhores resultados de impedância e se há alguma tendência para obtenção dos mesmos.

Os experimentos que apresentaram maiores resultados de módulo de impedância foram o 3, 4, 5, 9 e o 13. A análise da Tabela 8 (condições de cada experimento) indica que as seguintes combinações podem produzir revestimentos com maiores capacidades de proteção:

- Alto pH com baixa H₂O%;

- Baixo pH com alta H₂O%;
- Baixo pH com baixa H₂O%;

De certa forma, a análise pura e simples desse grupo de resultados, demonstrou uma certa independência da variável r , uma vez que os mesmos variaram de 0,6 até 1,0, ou seja, valores de r dentro da região fatorial. Além disso, é possível concluir também que, apenas condições que combinam elevado pH com elevada concentração de água no sistema não devem resultar elevada capacidade relativa de proteção contra corrosão, como pode ser exemplificado pelo experimento 6, o qual apresenta o menor valor de módulo de impedância medido. Tal análise é consistente com o que foi discutido nos itens que abordaram o ângulo de contato e a espessura, onde foi indicado que elevadas porcentagens volumétricas de água minimizam a miscibilidade do OTES, enquanto maiores valores de pH, reduzem a taxa de hidrólise. Não por acaso, a maioria dos revestimentos com maiores impedâncias apresentam superhidrofobicidade. A exceção fica por conta do experimento 5, que emprega uma baixa razão OTES/TEOS (0,6).

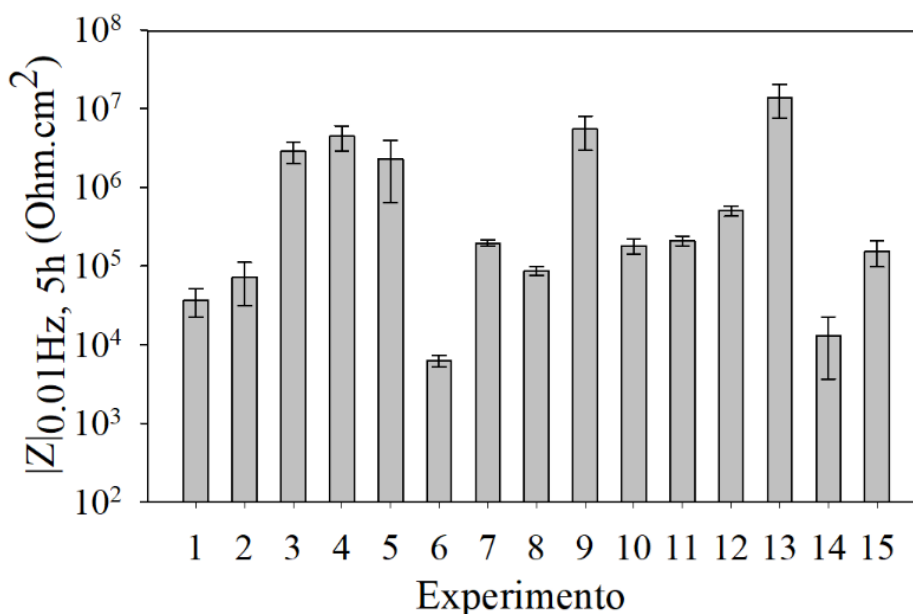


Figura 43 – Resultado do módulo de impedância na frequência de 0,01 Hz após 5 horas de imersão.

5.2.4 Resultados PCC – condição melhorada

Em busca de um melhor entendimento da morfologia, hidrofobicidade, espessura, e capacidade de proteção contra corrosão do tipo de revestimento produzido, escolheu-se analisar uma condição aprimorada segundo os resultados do planejamento composto

central, dentro da região de validade do modelo matemático (região fatorial). A condição escolhida coincide com o ponto experimental 3 ($\text{pH} = 3,0$; $r = 1,0$; $\text{H}_2\text{O}\% = 30,0$), o qual apresentou ângulo de contato e módulo de impedância iguais a $157,06^\circ$ e $2,87 \times 10^6 \text{ Ohm.cm}^2$, respectivamente. Embora sua espessura ($70,58 \text{ }\mu\text{m}$) não seja a maior indicada pelo planejamento, ainda assim é mais espesso que a maioria dos revestimentos encontrados na literatura para eletrodeposição e imersão de filmes por processamento sol-gel (ZHANG, CHEN e , 2016). Além disso, priorizou-se por uma condição com maior hidrofobicidade e capacidade de proteger contra corrosão em detrimento à espessura. Dessa forma, para facilitar sua referência nos próximos tópicos, o ponto experimental 3 será chamado, a partir de agora de PCC03.

5.2.4.1 Estrutura do revestimento

Apesar de imperceptível visualmente, o revestimento apresenta elevada densidade de poros, como mostrado na Figura 44, a qual apresenta a microscopia ótica (a) e a microscopia eletrônica de varredura (b) da amostra PCC03. Além da porosidade, a Figura 44 permite identificar a presença de rugosidades em escalas milimétricas e micrométricas. Embora não se tenha alcançado medidas em escalas nanométricas, espera-se que essa combinação de rugosidades tenha contribuído para o aumento do ângulo de contato obtido pelo revestimento, de acordo com o modelo de Cassie-Baxter (CASSIE e BAXTER, 1944). A análise da Figura 44 (b) ressalta que a formação do revestimento se deu pela aglomeração aleatória de partículas pouco menores que $5 \text{ }\mu\text{m}$.

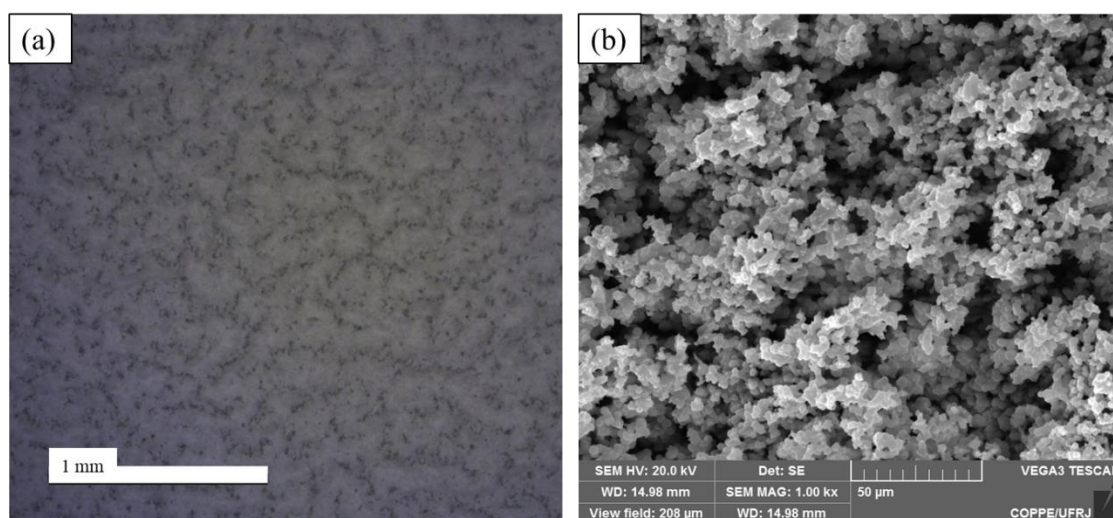


Figura 44 - Microscopias ótica (a) e eletrônica de varredura (b) para a superfície da amostra PCC03.

Independentemente das deposições terem sido realizadas sempre posicionando-se os corpos de prova paralelos ao contra eletrodo (placa plana) a uma distância de 3,0 cm (como mostrado na Figura 29 (a)), de forma que o corpo de prova estivesse centralizado em relação à altura da solução no bécher, diferenças de espessuras eram percebidas de forma mais marcante entre a região superior do corpo de prova (região mais próxima à interface solução/ar) e a região inferior (mais próxima ao fundo do bécher).

A Tabela 11 apresenta o resultado de medição de espessura para o revestimento PCC03, nas regiões que foram descritas na Figura 31. É possível perceber uma grande dispersão entre diferentes regiões, sendo mais pronunciada entre a região superior (média igual a 86,00 μm) e a inferior (média igual a 46,33 μm). O mesmo comportamento se repetiu para as outras amostras do PCC, mantendo-se desvios padrões variando entre 10-30% do valor da média.

Tabela 11 - Medidas de espessura ao longo de 12 pontos para o revestimento PCC03.

Localização	Ponto	Medida (μm)	Média localizada (μm)
Superior	A	80,00	86,00
	B	85,00	
	C	93,00	
Lateral direita	D	74,00	68,33
	E	76,00	
	F	55,00	
Inferior	G	46,00	46,33
	H	43,00	
	I	50,00	
Lateral esquerda	J	65,00	81,67
	K	80,00	
	L	100,00	
Média		70,58	
Desvio padrão		18,73	

A literatura expõe diversas explicações para heterogeneidades em processos de eletrodeposição de materiais metálicos, de forma que algumas delas podem se aplicar para o presente estudo, guardando-se as devidas proporções. A primeira situação se deve à utilização de eletrodos de trabalho e contra-eletrodo apresentando áreas muito diferentes,

de forma que as linhas de corrente venham a se acumular nas bordas do eletrodo menor, induzindo maiores taxas de deposição nessas regiões (TAN e LIM, 2003) . Para o caso do presente estudo, o contra eletrodo apresenta uma área igual a $11,4 \text{ cm}^2$, enquanto o eletrodo de trabalho tem apenas $3,0 \text{ cm}^2$. Embora heterogeneidades desse tipo possam ocorrer, não provocariam as diferenças marcantes de espessura relatadas entre as regiões superior e inferior.

Uma segunda explicação consiste na geração de bolhas formadas por reações de oxirredução, que impedem a formação contínua do revestimento e, ao se desprenderem, provocam um movimento convectivo ascendente, devido ao seu trajeto para a superfície da solução (AGAR, 1947). Apesar de tal fenômeno poder provocar diferenças de espessuras entre as regiões superior e inferior do revestimento, o potencial máximo de $-1,3 \text{ V}$ foi escolhido devido à sua baixa geração de bolhas, não sendo possível visualizar qualquer movimentação das mesmas no fluido.

A terceira e mais plausível explicação, se deve a variações de densidade do fluido durante a eletrodeposição, provocando um movimento convectivo ascendente, similar ao movimento de convecção natural que se passa em superfícies aquecidas. Segundo Wagner (1949) e Ibl (1958), ao atingir-se a corrente limite catódica durante o processo de eletrodeposição de íons metálicos, efeitos de transferência de massa se tornam o fator limitante para que reações ocorram na interface de um catodo. Dessa forma, a concentração dos íons dentro da camada de difusão de Nernst (onde a transferência de massa se dá apenas por difusão) é praticamente nula quando comparada com a do seio do fluido, resultando em uma diferença de densidade. Devido à efeitos gravitacionais, o fluido com menor densidade ascende, gerando um movimento convectivo capaz de alterar a concentração de íons e conseqüentemente a distribuição de correntes.

Embora o presente trabalho não trate da deposição de íons metálicos, espera-se que o mesmo efeito convectivo seja observado, seja pela depleção de moléculas de silanol conforme elas se depositem, reduzindo a densidade dentro da camada de difusão, ou mesmo pela formação de produtos de condensação de menor densidade que a solução, fazendo com que seu movimento ascendente priorize a deposição na região superior.

A Figura 45 apresenta um indício da deposição privilegiada na região superior do corpo de prova devido à efeitos convectivos, de forma que o filme depositou-se até mesmo sobre a resina onde o corpo de prova estava embutido. Por outro lado, a região

inferior apresentou menor opacidade, sendo visível sua menor espessura. Cabe ressaltar que diferenças de espessura oriundas do processo de imersão-emersão foram descartadas, uma vez que a literatura reporta revestimentos por *dip-coating* com espessuras em geral menores que 1 μm , enquanto para o presente caso, observou-se diferenças entre as regiões superiores e inferiores maiores que 30 μm .

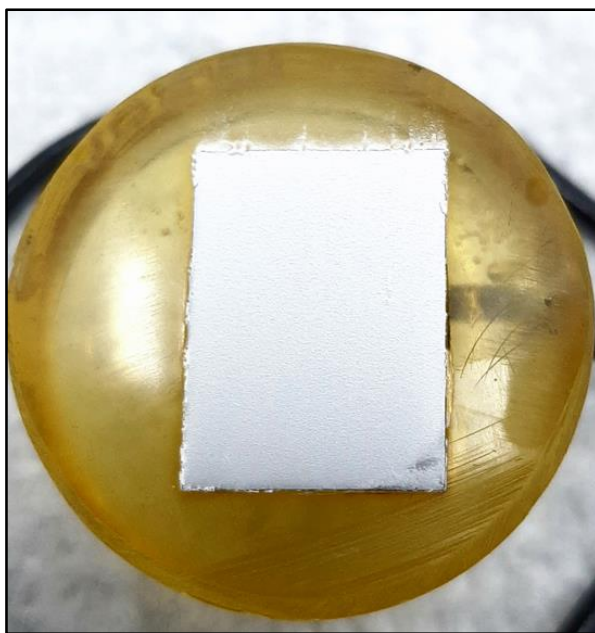


Figura 45 - Deposição realizada em um corpo de prova embutido, mostrando a presença de revestimento depositado também sobre a resina da parte superior do corpo de prova.

Apesar das diferenças de espessura apresentadas, análises de MEV e EDS realizadas na região superior, intermediária e inferior, discriminados nas Figura 46 (a), (b) e (c), não mostram diferenças perceptíveis na morfologia do revestimento, nem na distribuição de silício e carbono, os quais se mostraram homogêneos. Por sua vez, o mapeamento elementar para o ferro, indica cores mais vivas para esse elemento justamente nas regiões onde há presença de poros mais profundos. Não há indícios de que o poro atravesse a espessura do revestimento e alcance o aço. Entretanto, é possível esperar que no poro a espessura do revestimento seja menor, permitindo que a penetração do raio-X detecte a presença de ferro nessas regiões.

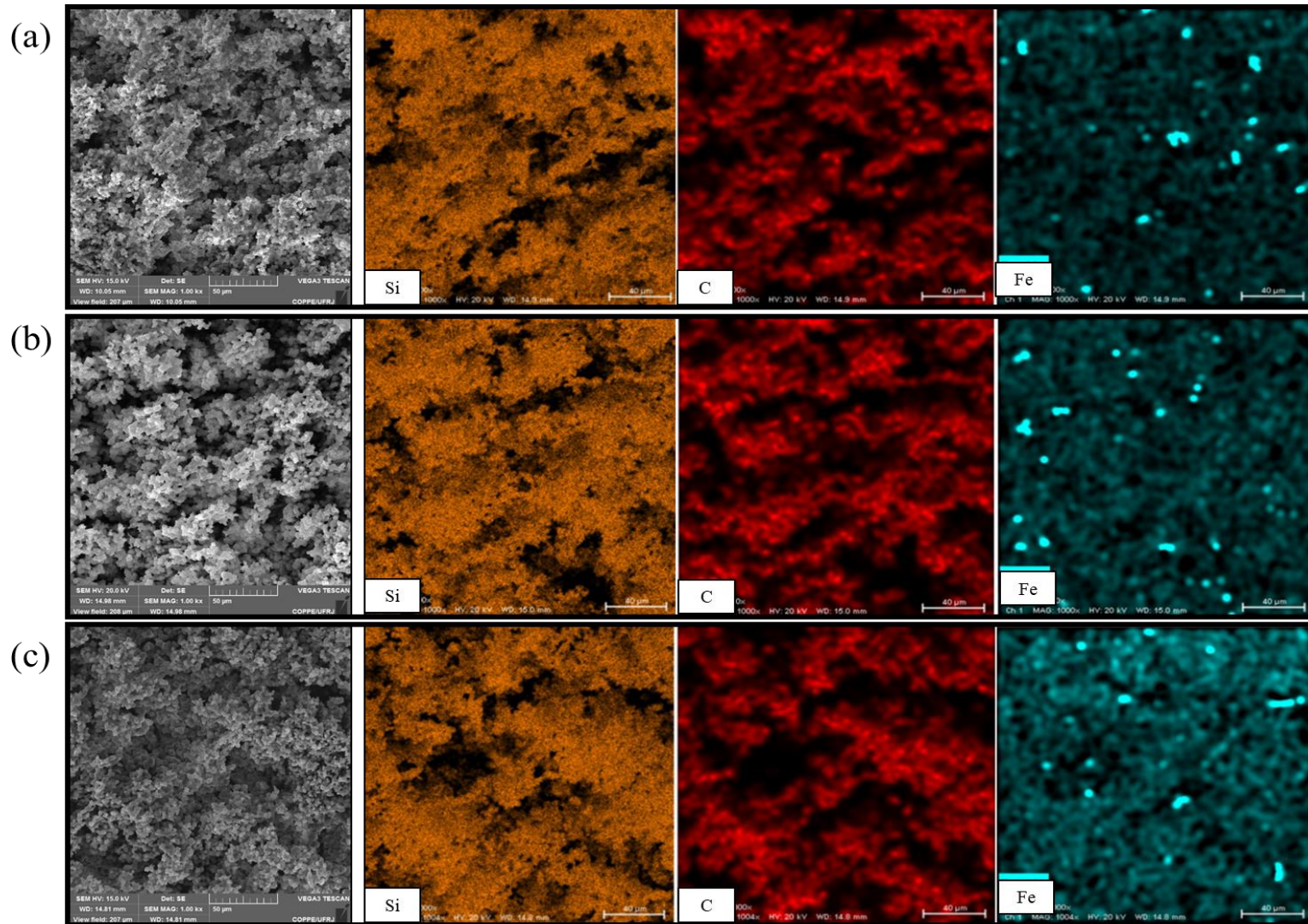


Figura 46 - Imagens de microscopia eletrônica de varredura nas regiões (a) superior, (b) intermediária e (c) inferior do revestimento PCC03 com mapeamento elementar para Si, C e Fe.

Além da percepção de diferenças de espessura, o manuseio dos revestimentos ao longo dos dois planejamentos realizados nesta tese permitiu entender que, em sua maioria (incluindo o PCC03), os filmes são compostos por duas camadas. A primeira, aderida ao metal, apresenta-se mais fina, densa e coesa, enquanto a segunda, depositada sobre a primeira camada, apresenta elevada porosidade e fragilidade. A Figura 47 apresenta um experimento onde pressionou-se uma fita adesiva sobre uma região do revestimento PCC03 e após a sua remoção, parte do mesmo permaneceu aderido ao corpo de prova, enquanto a outra parte foi arrancada junto com a fita.

A região cinza escuro na Figura 47 (a) detalha a camada mais densa e coesa que permaneceu aderida ao corpo de prova após a remoção da fita, enquanto a região mais branca indica a que não foi tocada pelo adesivo. Cabe ressaltar que sucessivas imposições da fita adesiva sobre a mesma região não causaram remoções consideráveis do revestimento, comprovando a maior coesão do mesmo. Por sua vez, a Figura 47 (b) apresenta a diferença de altura gerada pela remoção da camada de revestimento menos coesa, em um ponto aleatório, sendo essa medida igual a $40,8 \mu\text{m}$.

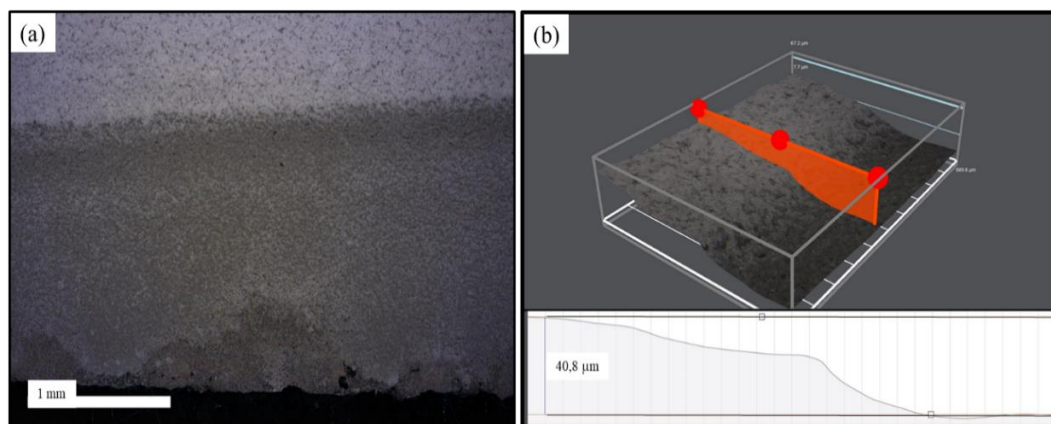


Figura 47 - (a) Microscopia ótica do revestimento PCC03 identificando a região onde uma camada do revestimento foi removida com fita adesiva (região mais escura) e (b) perfil 3D do degrau formado após tal remoção.

A presença de duas camadas de depósito, com diferentes densidades, também foi descrita por Sibottier et al. (2006) em um revestimento eletrodepositado a partir de TEOS, APTES e MPTMS em eletrodos de ouro, porém em dimensões menores. Tendo em vista que partículas coloidais de organosílica são formadas na camada de difusão, a partir do gradiente de pH desenvolvido durante a eletrodeposição, os autores propuseram uma hipótese de que as maiores concentrações de OH^- mais próximas à superfície induziam a agregação de tais partículas em filme mais denso, e, portanto, mais fino. O mesmo

processo também ocorre nas regiões mais externas da camada de difusão, porém com menores concentrações de OH^- e precursores (parte deles já foi incorporada ao revestimento).

5.2.4.2 Avaliação da resistência à corrosão através de ensaios de imersão

Apesar de revestimentos superhidrofóbicos possuírem um nicho de aplicação mais bem definido quando expostos à atmosfera, por reduzirem o tempo de contato do material metálico com a água, nesta seção, testou-se o efeito de sua proteção sob uma condição de imersão em um meio com elevada condutividade (NaCl 3,5 %m/v) ao longo de 48 horas. Espera-se que tal teste discrimine o comportamento eletroquímico do sistema metal/revestimento, além de produzir respostas aceleradas do que poderia ser uma exposição prolongada à uma atmosfera marinha úmida.

A Figura 48 (a) apresenta o monitoramento do potencial de circuito aberto ao longo das 48 horas de imersão. De acordo com a mesma, o potencial apresenta um comportamento ascendente, reduzindo drasticamente a taxa de variação após 5 horas de imersão e estabilizando em torno de $-0,25$ V. As Figura 48 (b) e (c) apresentam os resultados de impedância e ângulo de fase em diversos tempos de imersão para amostra PCC03. O comportamento apontado no diagrama de Nyquist é bastante similar ao descrito na Figura 35, exceto por exibir maiores valores de impedância e não apresentar um segundo arco capacitivo em médias frequências.

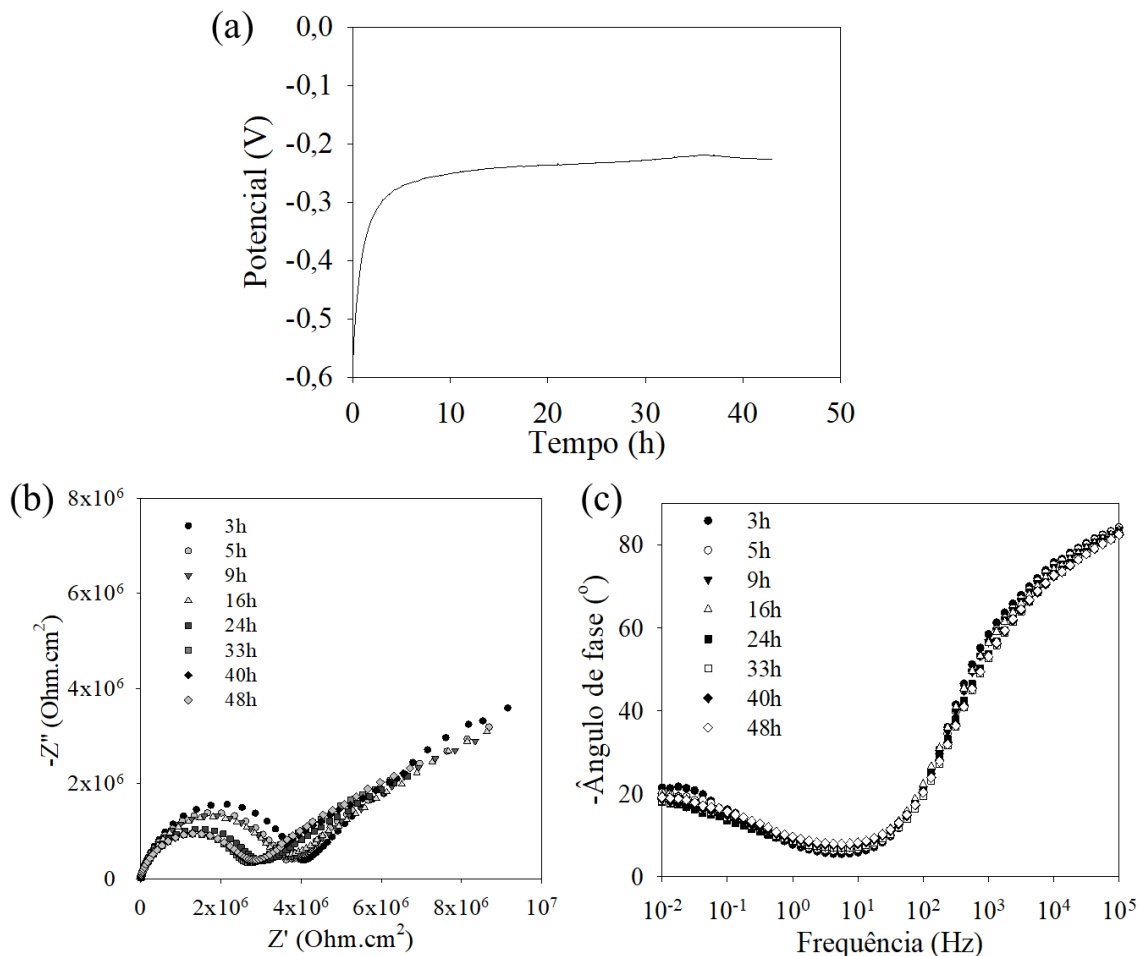


Figura 48 - Resultados da exposição do revestimento PCC03 a 48 horas de imersão em NaCl 3,5 %m/v, onde (a) apresenta o monitoramento do potencial ao longo das 48h de imersão, (b) o diagrama de Nyquist com a impedância e (c) diagrama de Bode com o ângulo de fase.

A interpretação e modelagem matemática de resultados de impedância, como os da Figura 48, podem ser realizadas, a partir da associação de itens presente no sistema eletroquímico, com elementos resistivos e capacitivos, como mostrado na Figura 49 (CHICO, GALVÁN, *et al.*, 2007; DEFLORIAN, ROSSI, *et al.*, 2010; ROUZMEH, NADERI e MAHDAVIAN, 2017). Nessa, a proteção dada por um revestimento pode ser comparada à um capacitor, enquanto seus poros ou defeitos que permitem a passagem do eletrólito, podem ser modelados pela combinação da resistência do poro com a capacitância da dupla camada elétrica e a resistência à transferência de carga na superfície do metal.

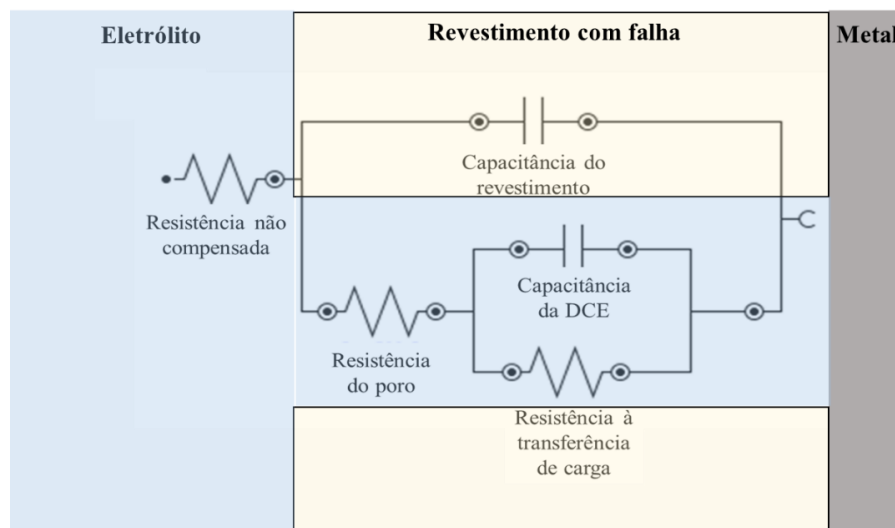


Figura 49 - Esquemas de circuito elétrico representativo de um revestimento protetor que apresente falhas.

Segundo Chico *et al.* (2007), cada combinação em paralelo entre um capacitor e um resistor pode ser identificado nos diagramas de impedância como um arco capacitivo (diagrama de Nyquist) ou um pico no ângulo de fase (diagrama de Bode). Dessa forma, dependendo do número de arcos capacitivos encontrados no diagrama, a modelagem mais simples consiste em adicionar sucessivos capacitores e resistores em paralelo, como mostrado na Figura 50. Segundo essa modelagem, os arcos presentes em maiores frequências estão associados aos elementos mais próximos do eletrólito, arcos em frequências intermediárias às diferentes fases e defeitos presentes no revestimento, e, nas mais baixas frequências, estão os elementos que modelam as reações de oxirredução através da dupla camada elétrica.

Correlacionando com os resultados da Figura 48, é possível identificar apenas um arco capacitivo nas altas frequências, indicando resistências para o revestimento superiores a $2 \times 10^6 \text{ Ohm.cm}^2$, mesmo após 48 horas de imersão. Devido à ausência de outros arcos capacitivos, é possível esperar que, dentro do tempo de análise, o eletrólito não tenha penetrado no revestimento suficientemente para entrar em contato com o aço, indicando que não há processo de corrosão em andamento. Além disso, a taxa de decaimento do módulo de impedância se mostrou baixa, sendo possível perceber a sobreposição das curvas de impedância no diagrama de Nyquist nas últimas horas de análise.

A análise nas baixas frequências, segundo o diagrama de Nyquist (Figura 48 (b)), indicou uma relação quase linear entre Z' e $-Z''$, não sendo possível modelar tal

comportamento pela combinação de elementos capacitivos e resistivos. Zhang *et al.* (2016) obtiveram comportamento semelhante em um revestimento superhidrofóbico similar ao empregado no presente trabalho, tendo caracterizado como uma impedância de Warburg. Esse elemento representa a resistência à difusão linear semi-infinita de produtos de corrosão sendo transportados do eletrodo para o seio da solução ou o transporte de oxigênio na direção inversa (WOLYNEC, 2013; ZHANG, CHEN e , 2016). Entretanto, a modelagem matemática de tal resistência resulta em uma reta com inclinação igual a 45° , não sendo o caso para o presente trabalho. Dessa forma, é possível que outro tipo de resistência à transferência de massa, que não a linear semi-infinita, predomine nas baixas frequências.

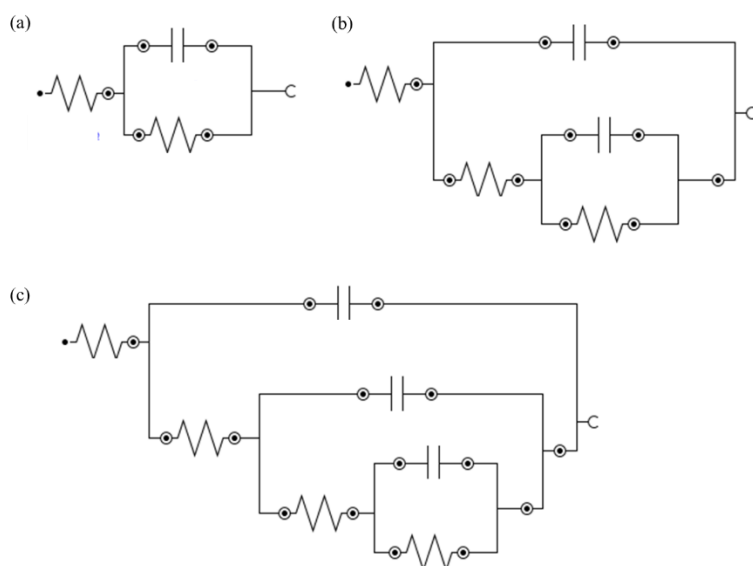


Figura 50 - Esquema de capacitores e resistores combinados em série em paralelo para modelagem matemática dos resultados de impedância.

A Figura 51 compara os perfis de ângulo de contato e módulo de impedâncias na frequência de 0,01 Hz ao longo das 48 horas de imersão. Corroborando com o que foi descrito acima, os valores de impedância de fato se mostraram estáveis durante a imersão, apresentando valores de $|Z|$ sempre superiores a $6 \times 10^6 \text{ Ohm.cm}^2$. Tal perfil não foi acompanhado pelo ângulo de contato, o qual apresentou elevada taxa de decaimento nas primeiras 10 horas de imersão, assumindo um perfil com menor decaimento após esse tempo. Após as 48 horas de imersão o ângulo obtido foi de $109,0^\circ$, indicando uma perda mais acentuada da hidrofobicidade do que revestimentos similares que utilizaram precursores com cadeias orgânicas mais longas, os quais apresentaram ângulos pouco

superiores à 150° para as mesmas condições de imersão (WU, ZHANG e HU, 2014; ZHANG, CHEN e , 2016).

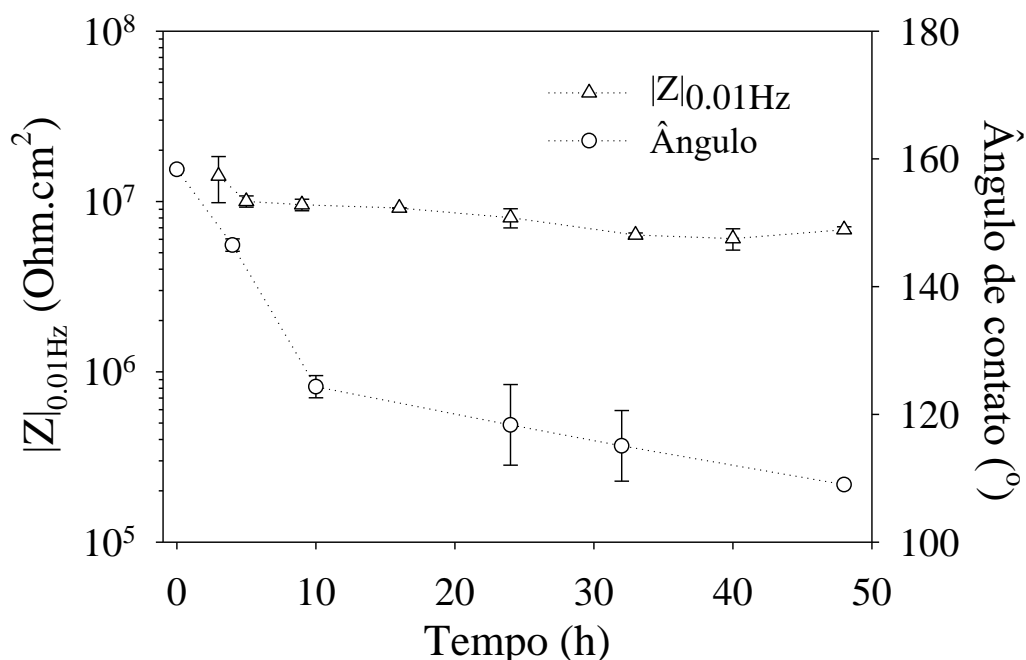


Figura 51 – Monitoramento do ângulo de contato e módulo de impedância nas baixas frequências ao longo da imersão em NaCl 3,5 % m/v.

Cabe ressaltar que os baixos resultados do ângulo de contato mediante à exposição prolongada ao eletrólito podem se dever a forma como conduziu-se a imersão dos corpos de prova. Esses tiveram suas faces não revestidas pelo filme superhidrofóbico, ocluídas com fita isolante. Entretanto, apesar da tentativa de não expor o aço ao eletrólito, as arestas ficaram vulneráveis, de forma que houve bastante formação de produto de corrosão no meio de imersão, e esses se aderiram ao revestimento, como mostrado na Figura 52. Nessa, é possível perceber a maior concentração de óxidos de ferro próximo às bordas do corpo do revestimento e também em alguns pequenos defeitos no mesmo. Por outro lado, nas amostras que foram submetidas à impedância, por terem sido utilizadas em uma célula eletroquímica especial que expunha uma área centralizada do corpo de prova, não se identificou qualquer formação de óxido de ferro. Dessa forma, é possível sugerir que as arestas do revestimento consistiram em um ponto de fácil acesso para penetração do eletrólito, prejudicando a medição dos ângulos de contato.

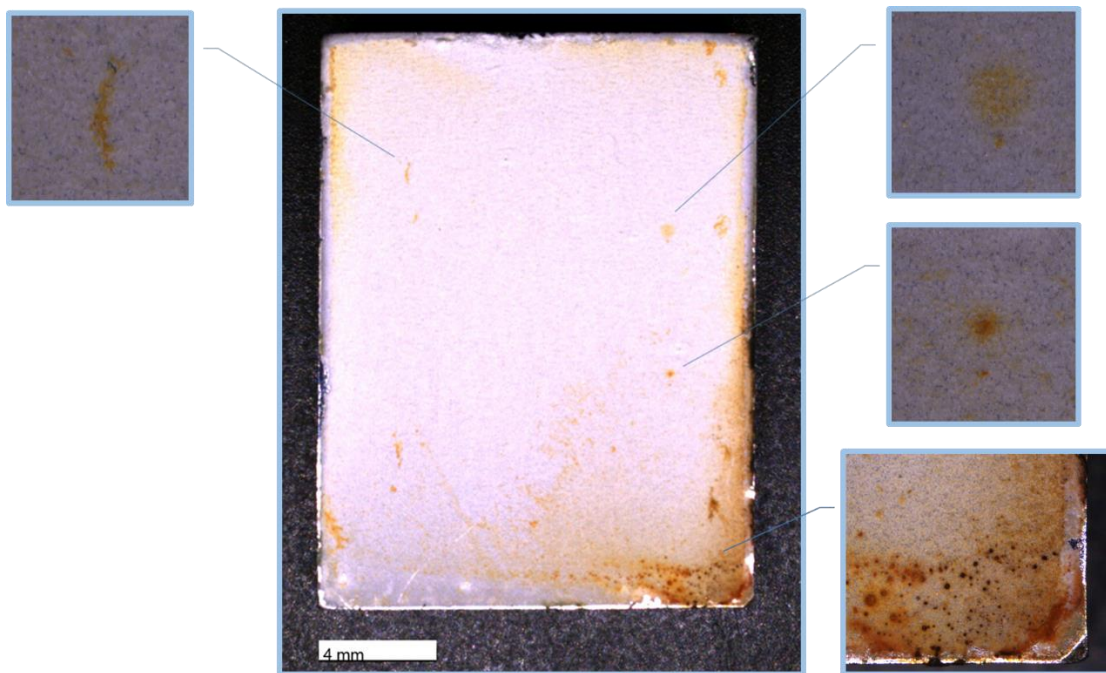


Figura 52 - Imagem de um dos corpos de prova utilizados para medição do ângulo de contato após 48 horas de imersão.

Os resultados de MEV/EDS após 48 horas de imersão estão discriminados na Figura 53, onde é possível perceber que o revestimento manteve porosidade e rugosidade aparentemente iguais às de antes da imersão (Figura 46). Além disso, de acordo com os mapeamentos elementares, carbono, silício e oxigênio mantiveram sua uniformidade ao longo do revestimento, indicando não haver degradação química.

As alterações em relação a análise antes da imersão (Figura 46), ficaram por conta de detecção de sódio e cloreto, e a nova forma de distribuição do ferro sobre a superfície. É possível perceber que a presença de Cl e Na é detectada em regiões comuns aos dois elementos, indicando a deposição de sal sobre a superfície. Por sua vez, o ferro, que antes aparecia em pontos específicos da imagem, onde os poros eram mais profundos, após a imersão, encontra-se mais bem distribuído sobre superfície, devido à deposição de produtos de corrosão.

A imagem mostra ainda a menor detecção de ferro na região intermediária do corpo de prova (Figura 53 (b)), corroborando com a hipótese de que as regiões próximas à aresta foram as responsáveis pela formação de produtos de corrosão. Cabe ressaltar que a presença dos três elementos sobre a superfície pode ser um dos fatores responsáveis pela redução do ângulo de contato com o tempo de imersão.

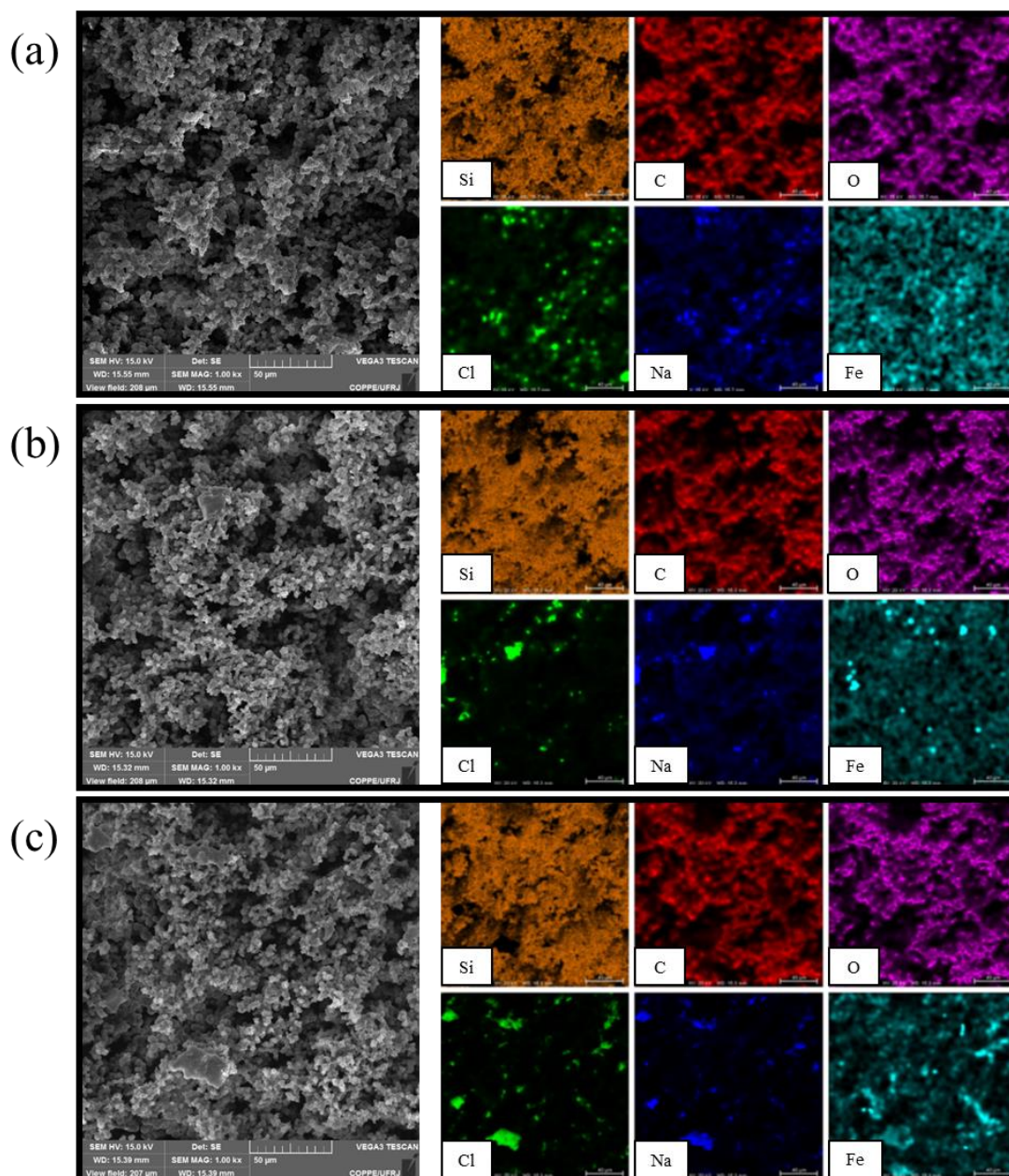


Figura 53 - Resultados de MEV/EDS com mapeamento de Si, C, O, Cl, Na e Fe nas regiões (a) superior, (b) intermediária e (c) inferior do corpo de prova, após 48 horas de imersão em NaCl 3,5 %m/v.

A Tabela 12 apresenta a quantificação relativa dos elementos considerando a média e desvio padrão das três regiões de análise, em amostras antes e depois da imersão. Por não se ter utilizado um método de padronização para as análises, optou-se por não discutir o aumento ou diminuição de massa de um determinado elemento, com exceção do cloro, que não foi detectado antes da imersão, porém figura nos resultados de porcentagem mássica após a mesma. Cabe ressaltar que a presença de sódio antes da imersão se deve ao NaNO_3 utilizado na solução de deposição, indicando que o procedimento de lavagem do revestimento em água e etanol não remove tais íons por

completo. Além disso, a proporção Si:O:C permanece praticamente constante indicando não ter havido degradação química da superfície. Tal resultado corrobora com os resultados de uniformidade identificados pelo mapeamento elementar antes e depois da imersão.

Tabela 12 - Porcentagem mássica elementar antes e depois de 48 horas de imersão em NaCl 3,5% (m/v).

Elemento	0h de imersão		48h de imersão	
	Média (% m)	desvio (% m)	Média (% m)	desvio (% m)
C	20,19	1,91	21,89	0,92
O	18,96	1,52	19,81	0,77
Si	16,71	3,04	18,14	0,50
Fe	1,78	0,91	1,57	0,33
Na	1,11	0,23	1,97	0,96
Cl	0,00	0,00	1,61	1,22

5.3 EFEITO DA QUANTIDADE TOTAL DE PRECURSORES

Os resultados do planejamento do tipo Plackett-Burman indicaram que as quantidades de precursores TEOS e OTES foram altamente relevantes tanto para o ângulo de contato quanto para a espessura. Entretanto, na transição do planejamento PB para o PCC, optou-se por transformar essas duas variáveis em uma única, a razão molar OTES/TEOS, mantendo-se a quantidade de precursores igual a 40 mmol. Uma vez que os modelos identificaram que a utilização de $r = 1$ resulta em maiores ângulos de contato e espessuras, é necessário estudar o efeito da quantidade de precursores mantendo-se essa razão constante.

A Figura 54 apresenta os perfis de resposta do ângulo de contato, espessura e módulo de impedância em função da quantidade total de precursores, mantendo-se $r = 1,0$ (condições do PCC03). Apesar de se esperar que o aumento da concentração de precursores na solução de hidrólise reduzisse problemas de transferência de massa durante a eletrodeposição, aumentando indefinidamente a espessura do revestimento, foi possível perceber uma queda da mesma para a condição de 55 mmol de precursores. Tal fato pode ser explicado pela incapacidade de tornar miscível toda a quantidade de precursores adicionada, sendo possível identificar a presença de uma pequena quantidade de uma segunda fase sobrenadando sobre a superfície, mesmo após 5 horas de hidrólise.

Apesar dessa inconveniência, os resultados tanto da impedância quanto do ângulo de contato se mostraram crescentes, com uma tendência a estabilizar para valores não muito distantes de 55 mmol. Além disso, o perfil similar assumido entre o ângulo e a impedância corrobora com outros resultados discutidos ao longo do texto, indicando que os dois estão altamente atrelados.

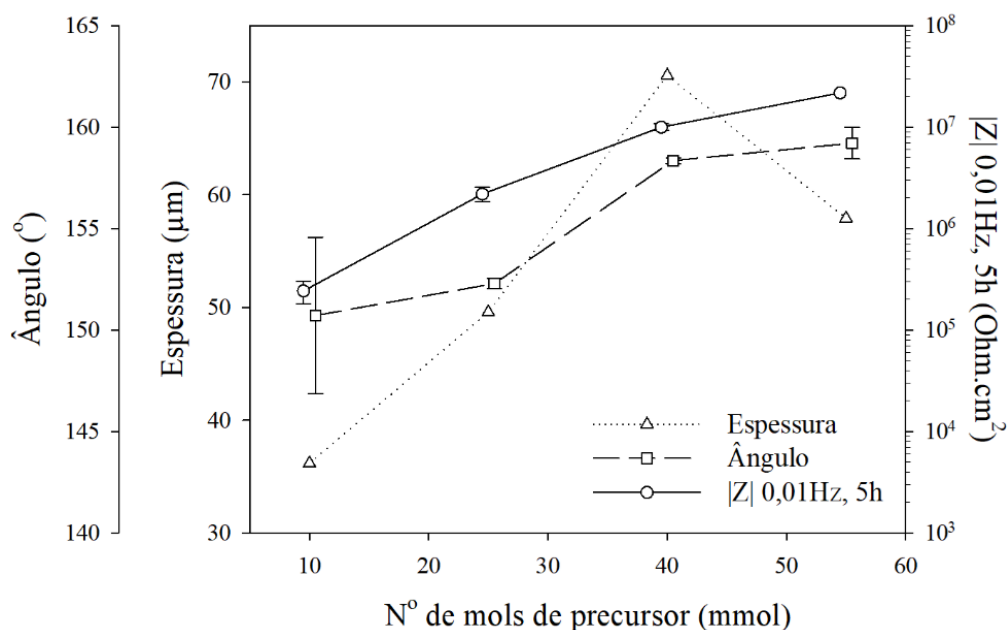


Figura 54 - Perfis de resposta para o ângulo de contato, espessura e módulo de impedância em 0,01 Hz e 5 h de imersão, em função da quantidade total de precursores, mantendo-se $r = 1$.

5.4 PADRONIZAÇÃO DA ESPESSURA DO REVESTIMENTO

Na tentativa de identificar se a minimização de efeitos de transferência de massa, através do aumento da concentração de precursores, poderia diminuir o desvio padrão da espessura das amostras, traçou-se sua evolução em função da quantidade de precursores adicionada à solução de hidrólise, como mostrado na Figura 55.

Apesar da expectativa de que o aumento do número de mols de precursor fosse capaz de reduzir a espessura da camada de difusão de Nernst, os resultados indicaram uma tendência média de aumento do desvio padrão da espessura. Tal resultado pode ser um indicativo de que a taxa de difusão dos precursores é muito lenta, comparada com a taxa de reação na superfície do eletrodo, de forma que o aumento da quantidade de precursores do seio da solução intensificou a diferença de concentração entre a camada

de difusão e o seio da solução, intensificando, também, a convecção natural ao longo da placa plana.

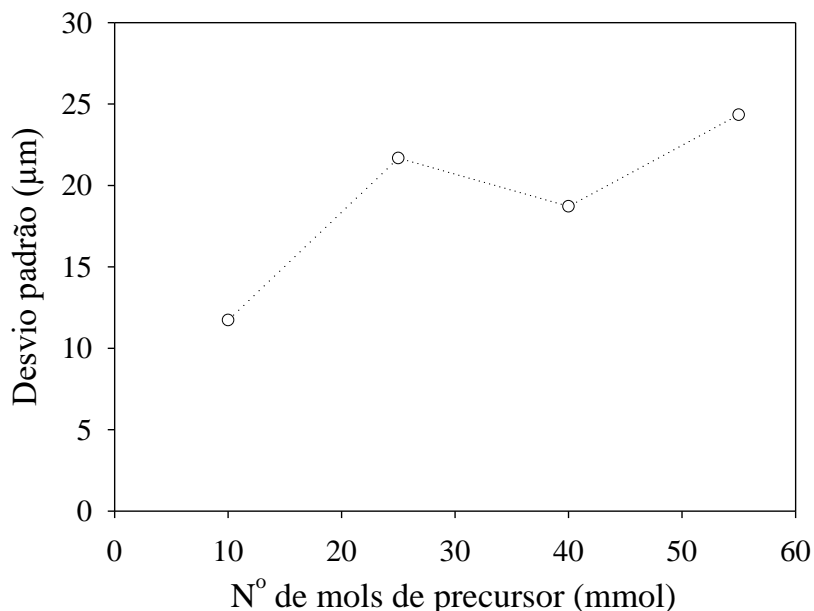


Figura 55 - Evolução do desvio padrão da espessura para as amostras de PCC03 com diferentes quantidades de precursores, mantendo-se $r = 1,0$.

Tendo em vista que redução da espessura da camada de difusão por meio do aumento da concentração aumentou o desvio padrão da espessura do depósito, para fins de entendimento, testou-se o procedimento de eletrodeposição com o reator imerso em um banho ultrassônico de (25 kHz). Tal solução foi reportada para deposição de filmes metálicos como forma de promover agitação multidirecional, impedindo a adesão de bolhas à superfície do catodo e gradientes de concentração (SCHWARTZ, 1994).

Entretanto, como mostrado na Figura 56, tal método não permitiu a deposição de forma adequada, formando um revestimento muito fino e transparente. A cavitação gerada pelo ultrassom promoveu constantemente a dispersão das espécies em solução, impedindo a formação do gradiente de pH próximo à superfície do metal, condição necessária para a deposição. Em função de tal processo acentuado de mistura, ao fim da deposição, percebeu-se um aumento da turbidez da solução de hidrólise, devido à homogeneização dos íons hidroxila formados na eletrodeposição e condensação dos precursores. Como a solução é muito diluída, não houve a formação de um gel. Dessa forma, é possível concluir que métodos de agitação, como um todo, não devem se mostrar adequados para uniformização da deposição.

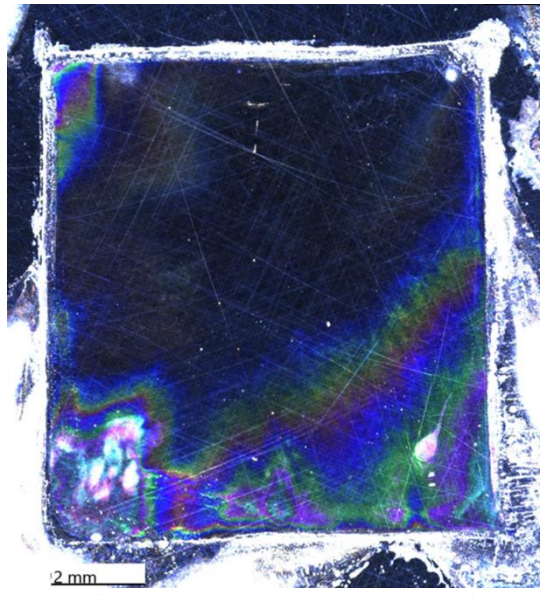


Figura 56 - Deposição do revestimento PCC03 em banho ultrassônico com 25 kHz de frequência.

6 CONCLUSÕES

O presente trabalho desenvolveu e avaliou diversas condições em escala de bancada para fabricação de revestimentos superhidrofóbicos, através da técnica de eletrodeposição acoplada ao processamento sol-gel, a fim de proteger o aço carbono 1020 da corrosão em meio de NaCl 3,5% (m/v). A fim de determinar a influência relativa de onze variáveis presentes no processo, aplicou-se um planejamento de triagem do tipo Plackett-Burman, o qual permitiu identificar que o pH e o número de mols dos precursores TEOS e OTES foram as variáveis que mais impactaram na obtenção de revestimentos com elevada repulsão pela água. Por sua vez, o pH e a porcentagem volumétrica de água presente na solução de hidrólise foram as variáveis com maior influência sobre a espessura do revestimento. Um estudo posterior com superfícies de resposta para essas variáveis permitiu aprofundar o entendimento de como elas se relacionam para aumentar ou diminuir o ângulo de contato, espessura dos revestimentos e módulo de impedância na frequência de 0,01 Hz após 5 horas de imersão em NaCl 3,5% (m/v).

A partir dos resultados dos planejamentos foi possível sugerir uma condição de deposição aprimorada, com ângulos de contato e espessura de 157° e 70 µm, respectivamente. No que diz respeito à sua tendência a proteger contra corrosão, tal revestimento apresentou módulos de impedância na frequência de 0,01 Hz superiores a 6×10^6 Ohm.cm², mesmo após 48 horas de imersão e perda da superhidrofobicidade. Ainda segundo os resultados, tal perda se deve à penetração de eletrólito no revestimento e não a um processo de degradação química, sugerindo ser possível a regeneração da superhidrofobicidade após um processo de secagem em temperaturas em torno de 250°C.

Apesar de processo de eletrodeposição acoplado ao processo sol-gel ser considerado um método simples para produção de revestimento uniformes, os resultados desta tese indicam a formação de revestimentos mais espessos nas regiões superiores do corpo de prova de aço carbono, em relação à região inferior, devido à efeitos de convecção natural ao longo da superfície, durante o processo de deposição. Apesar disso, não há indícios de que as regiões de menor espessura tenham menor capacidade de proteger o aço contra corrosão. Dessa forma, mesmo com os elevados módulo de impedância e hidrofobicidade obtidos, mais estudos devem ser realizados a fim de identificar formas de homogeneizar a espessura do revestimento, bem como minimizar a queda da superhidrofobicidade com o tempo de imersão.

7 TRABALHOS FUTUROS

Tendo em vista os resultados apresentados e as conclusões obtidas, é possível enunciar as seguintes propostas para trabalhos futuros:

- Utilizar técnicas de impedância localizada para identificação do efeito de heterogeneidades na proteção por efeito barreira dada pelos revestimentos.
- Avaliar teorias que explicam as diferenças de espessura na região superior e inferior.
- Promover ensaios de análise térmica sob condições de temperatura estática diferentes, permitindo identificar o tempo necessário para remoção completa da água que percola no revestimento durante a imersão e possibilidade prática de regeneração da superhidrofobicidade.

REFERÊNCIAS

AGAR, J. N. Diffusion and convection at electrodes. **Discussions of the Faraday Society**, v. 1, n. 1, p. 26-37, 1947.

ALTUBE, A. et al. Influence of deposition conditions on the protective behavior of tetraethyl orthosilicate sol-gel films on AA5754 aluminum alloy. **Progress in Organic Coatings**, v. 74, p. 281-287, 2012.

BARD, A. J.; FAULKNER, L. R. Techniques based on concepts of impedance. em: BARD, A. J.; FAULKNER, L. R. **Electrochemical Methods - Fundamentals and applications**. 2. ed. [S.l.]: John Wiley & Sons, 2001. Cap. 10, p. 368-416.

BASU, B. J. et al. Effect of microstructure and surface roughness on the wettability of superhydrophobic sol-gel nanocomposite coatings. **J Sol-Gel Sci Technol**, v. 56, p. 278-286, 2010.

BERGNA, H. E. The Colloid Chemistry of Silica. **Advances in Chemistry; American Chemical Society**, Washington DC, p. 1-47, 1994.

BRASSARD, J. D.; SARKAR, D. K.; PERRON, J. Fluorine Based Superhydrophobic Coatings. **Applied Sciences**, v. 2, p. 453-464, 2012.

BRINKER, C. J.; SCHERER, G. W. Drying. Em: BRINKER, C. J.; SCHERER, G. W. **Sol-Gel Science The Physics and Chemistry of Sol-Gel Processing**. [S.l.]: Academic Press INC, 1990. Cap. 8, p. 453-509.

BRINKER, C. J.; SCHERER, G. W. Film Formation. em: BRINKER, C. J.; SCHERER, G. W. **Sol-Gel Science The Physics and Chemistry of Sol-Gel Processing**. [S.l.]: Academic Press, INC, 1990. Cap. 13, p. 788-835.

BRINKER, C. J.; SCHERER, G. W. hydrolysis and condensation II: Silicates. Em: BRINKER, C. J.; SCHERER, G. W. **Sol-Gel Science: The Physics and Chemistry of Sol-Gel Processing**. San Diego: Academic Press, 1990. Cap. 3, p. 97-234.

BRINKER, C. J.; SCHERER, G. W. Introduction. Em: BRINKER, C. J.; SCHERER, G. W. **Sol-Gel Science the Physics and Chemistry of Sol-Gel Processing**. San Diego: Academic Press, 1990. Cap. 1.

CALABRESE, L. et al. Adhesion aspects of hydrophobic silane zeolite coatings for corrosion protection of aluminium substrate. **Progress in Organic Coatings**, v. 77, p. 1341–1350, 2014.

CALADO, V.; MONTGOMERY, D. Planejamento Fatorial. Em: CALADO, V.; MONTGOMERY, D. **Planejamento de Experimentos Usando o Statistica**. Rio de Janeiro: e-papers, 2003. Cap. 2, p. 43-111.

CALADO, V.; MONTGOMERY, D. Superfícies de Resposta. Em: CALADO, V.; MONTGOMERY, D. **Planejamento de Experimentos Usando o Statistica**. Rio de Janeiro: e-papers, 2003. p. 111-151.

CAO, Z. et al. One step GODTES co-deposition on steels Electro-induced fabrication and characterization of thickness-controlled coatings. **Chemical Engineering Journal**, v. 320, p. 588-607, Março 2017.

CASSIE, A. B. D.; BAXTER, S. Wettability of porous surfaces. **Transactions of the Faraday Society**, v. 40, n. 1, p. 546-551, 1944.

CASTRO, Y. et al. Silica Sol-Gel Coatings on Metals Produced by EPD. **Journal of Sol-Gel Science and Technology**, v. 26, p. 735–739, 2003.

CASTRO, Y. et al. Coatings produced by electrophoretic deposition from nanoparticulate silica sol–gel suspensions. **Surface and Coatings Technology**, v. 182, p. 199-203, 2004.

CHICO, B. et al. Electrochemical impedane spectroscopy study of the effect of curing time on the early barrier properties of silane systems applied on carbon steel substrates. **Progress in Organic Coatings** , v. 60, n. 1, p. 45-53, 2007.

DEFLORIAN, F. et al. Electrochemical investigation of high-performance silane sol-gel films containing clay nanoparticles. **Progress in Organic Coatings**, v. 69, n. 1, p. 158-166, 2010.

DESSOUKY, W. I. et al. Improved adhesion of superhydrophobic layer on metal surfaces via one step spraying method. **Arabian Journal of Chemistry**, v. 10, p. 368–377, 2017.

FEDEL, M. et al. Compatibility between cataphoretic electro-coating and silane surface layer for corrosion protection of galvanized steel. **Progress in Organic Coatings**, v. 69, n. 1, p. 118-125, 2010.

FERNANDES, B. S. et al. Evaluation of the influence of experimental parameters in the formation of a vinyltrimethoxysilane film on 1010 carbon steel through electrochemical impedance spectroscopy and contact angle techniques. **Electrochimica Acta**, v. 124, p. 137-142, 2014.

FRANQUET, A. et al. Effect of bath concentration and curing time on the structure of non-functional thin organosilane layers on aluminium. **Electrochimica Acta**, v. 48, n. 9, p. 1245-1255, 2013.

GAO, N. et al. Superhydrophobic Composite Films Based on THS and Nanoparticles. **Journal of Bionic Engineering**, v. 7 Suppl., p. S59–S66, 2010.

GENTIL, V. Água - Ação corrosiva. Em: GENTIL, V. **Corrosão**. 3. ed. Rio de Janeiro: LTC, 1996. Cap. 16, p. 154-199.

GENTIL, V. Corrosão: mecanismos básicos. Em: GENTIL, V. **Corrosão**. 3. ed. Rio de Janeiro: LTC, 1996. Cap. 6, p. 45-49.

GENTIL, V. Métodos para Combate à Corrosão. Em: GENTIL, V. **Corrosão**. 6. ed. Rio de Janeiro: LTC, 2012. Cap. 18, p. 223-224.

GENTIL, V. Revestimentos Não Metálicos Orgânicos - Tintas e Polímeros. Em: GENTIL, V. **Corrosão**. 6. ed. Rio de Janeiro: LTC, 2012. Cap. 24, p. 258-285.

GIORDANO, G. et al. Electrochemical deposition of silica sol–gel films on stainless steel: preliminary analysis of key variables. **Journal of Sol-Gel Science and Technology**, v. 76, p. 233–240, 2015.

GIORDANO, G. et al. Multilayer Deposition of Silica Sol–Gel Films by Electrochemical Assisted Techniques. **The Journal of Physical Chemistry C**, v. 120, p. 28820–28824, 2016.

GUO, Z.; LIU, W.; SU, B.-L. Superhydrophobic surfaces: From natural to biomimetic to functional. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 353, p. 335–355, 2011.

HASAN, A.; PANDEY, L. M. Kinetic studies of attachment and re-orientation of octyltriethoxysilane for formation of self-assembled monolayer on a silica substrate. **Materials Science and Engineering C**, v. 68, p. 423–429, 2016.

HIEMENZ, P. C.; RAJAGOPALAN, R. Electrical double layer and its interactions. Em: HIEMENZ, P. C.; RAJAGOPALAN, R. **Principles of Colloid and Surface Chemistry**. [S.l.]: Marcel Dekker, Inc, 1997. p. 499-533.

HIEMENZ, P. C.; RAJAGOPALAN, R. Van der Waals Forces. In: HIEMENZ, P. C.; RAJAGOPALAN, R. **Principles of Colloid and Surface Chemistry**. New York: Marcel Dekker, Inc., 1997. p. 462-496.

IBL, N.; MULLER, R. H. Studies of Natural Convection at Vertical Electrodes. **Journal of the Electrochemical Society**, v. 105, n. 6, p. 346-353, 1958.

ILER, R. K. Polymerization of Silica. Em: ILER, R. K. **The Chemistry of Silica**. [S.l.]: John Wiley & Sons, 1978. p. 172-311.

JOTHI, K. J.; PALANIVELU, K. Synergistic effect of silane modified nanocomposites for active corrosion protection. **Ceramics International**, p. 7619–7625, 2013.

JÚNIOR, J. A. A.; BALDO, J. B. The behaviour of zeta potential of silica suspensions. **New Journal of Glass and Ceramics**, v. 4, p. 29-37, Abril 2014.

KIM, S. H. Fabrication of Superhydrophobic Surfaces. In: KIM, S. H. **Superhydrophobic Surfaces**. [S.l.]: CRC Press, 2009. Cap. 1, p. 3-18.

KUAN, C. Y. et al. Growth characteristics of hierarchical ZnO structures prepared by one-step aqueous chemical growth. **Ceramics International**, v. 38, p. 1255–1260, 2012.

KUNST, S. R. et al. The effects of curing temperature on bilayer and monolayer hybrid films: mechanical and electrochemical properties. **Journal of Applied Electrochemistry**, v. 44, n. 7, p. 759–771, 2014.

LANDOLT, D. Introduction. Em: LANDOLT, D. **Corrosion and Surface Chemistry of Metals**. 1. ed. [S.l.]: EPFL Press, 2007. Cap. 1, p. 1-9.

LIU, L. et al. Improving the formation and protective properties of silane films by the combined use of electrodeposition and nanoparticles incorporation. **Electrochimica Acta**, v. 52, n. 2, p. 538-545.

LIU, L.; MANDLER, D. Electro-assist deposition of binary sol–gel films with graded structure. **Electrochimica Acta**, v. 102, p. 212– 218, 2013.

LIU, Y. H. et al. Electrodeposited silica film interlayer for active corrosion protection. **Corrosion Science**, v. 120, p. 61-74, 2017.

LV, D. et al. Fabrication and corrosion resistance properties of super-hydrophobic coatings on iron and steel modifying rough surfaces. **RSC Advances**, v. 6, p. 93419–93427, 2016.

MAGALHAES, C. A. P. et al. Electrophoretic deposition of hybrid film on aluminium 2024 using sol–gel boehmite nanoparticles. **Surface & Coatings Technology**, v. 289, p. 165–171, 2016.

MINAMI, T. Advanced Sol-Gel Coatings for Practical Applications. **J. Sol-Gel Sci. Technol.**, v. 65, p. 4-11, 2013.

MONTEMOR, M. F. Functional and smart coatings for corrosion protection: A review of recent advances. **Surface and Coatings Technology**, v. 258, p. 17-37, Junho 2014.

NUNES, L. P. Avaliação da Resistência a Corrosão Através da Monitoração. Em: NUNES, L. P. **Fundamentos da Resistência à Corrosão**. Rio de Janeiro: Editora Interciência Ltda., 2007. p. 253-267.

NUNES, L. P. Princípios Básicos da Corrosão Eletroquímica. In: NUNES, L. P. **Fundamentos da Resistência a Corrosão**. Rio de Janeiro: Interciência, 2007. Cap. 2, p. 5-53.

OSSILA. Ossila. Disponível em: <<https://www.ossila.com/pages/contact-angle-measurements-surface-wetting>>. Acesso em: 29 fev. 2020.

OSTERHOLTZ, F. D.; POHL, E. R. Kinetics of the hydrolysis and condensation of organofunctional alkoxy silanes: a review. **Journal of Adhesion Science and Technology**, v. 6, n. 1, p. 127-149, 1992.

PARALE, V. G. et al. OTES modified transparent dip coated silica coatings. **Ceramics International**, p. 835–840, 2013.

PHANASGAONKAR, A.; RAJA, V. S. Influence of curing temperature, silica nanoparticles- and cerium on surface morphology and corrosion behaviour of hybrid silane coatings on mild steel. **Surface & Coatings Technology**, v. 203, p. 2260–2271, 2009.

PIERRE, A. C. Applications of Sol-Gel Processing. Em: PIERRE, A. C. **Introduction to Sol-Gel Processing**. [S.l.]: SPRINGER SCIENCE+BUSINESS MEDIA, LLC, 1998. p. 347-380.

PIERRE, A. C. Colloidal Particles and Sols. In: PIERRE, A. C. **Introduction to Sol-Gel Processing**. Nova York: Springer, 1998. Cap. 3, p. 91-163.

PIERRE, A. C. General Introduction. In: PIERRE, A. C. **Introduction to Sol-Gel Processing**. Nova York: SPRINGER SCIENCE+BUSINESS MEDIA, LLC, 1998. Cap. 1, p. 1-8.

PIERRE, A. C. The Chemistry of Precursors Solutions. In: PIERRE, A. C. **Introduction to Sol-Gel Processing**. Nova York: Springer Science+Business Media, 1998. Cap. 2, p. 11-85.

PURCAR, V. et al. Fabrication of hydrophobic and antireflective coatings based on hybrid silica films by sol-gel process. **Surface & Coatings Technolog**, v. 206, p. 4449-4454, 2012.

PURCAR, V. et al. Influence of hydrophobic characteristic of organo-modified precursor on wettability of silica film. **Bull. Mater. Sci.**, v. 37, p. 107-115, 2014.

QIAN, B.; SHEN, Z. Fabrication of Superhydrophobic Surfaces by Dislocation-Selective Chemical Etching on Aluminum, Copper, and Zinc Substrates. **Langmuir**, v. 21, p. 9007-9009, 2005.

QU, M. et al. Fabrication of Superhydrophobic Surfaces on Engineering Materials by a Solution-Imersion Process. **Advanced Functional Materials**, v. 17, p. 593–596, 2007.

RHA, S. K. et al. Characteristics of silicon oxide thin films prepared by sol electrophoretic deposition method using tetraethylorthosilicate as the precursor. **Current Applied Physics**, v. 9, p. 551-555, 2009.

RODRIGUES, M. I.; IEMMA, A. F. Comparação do uso das metodologias. Em: RODRIGUES, M. I.; IEMMA, A. F. **Planejamento de experimentos e otimização de processos: uma estratégia sequencial de planejamento**. 1a. ed. Campinas: Casa do Pão, 2005. Cap. 4, p. 125-128.

RODRIGUES, M. I.; IEMMA, A. F. Seleção de Variáveis - Plackett & Burman. Em: RODRIGUES, M. I.; IEMMA, A. F. **Planejamento de experimentos e otimização de processos: uma estratégia sequencial de planejamentos**. 1. ed. Campinas: Casa do Pão, 2005. Cap. 6, p. 229-264.

ROUZMEH, S. S.; NADERI, R.; MAHDAVIAN, M. Steel surface treatment with three different acid solutions and its effect on protective properties of the subsequent silane coating. **Progress in Organic Coatings**, v. 112, n. 1, p. 133-140, 2017.

SANTANA, I. et al. Silica-based hybrid coatings for corrosion protection of carbon steel. Part I: Effect of pretreatment with phosphoric acid. **Surface & Coatings Technology**, v. 236, p. 476-484, 2013.

SCHWARTZ, M. Deposition from Aqueous Solutions: An Overview. In: BUNSHAH, R. F. **Handbook Deposition Technologies for Films and Coatings**. 2. ed. New Jersey: NOYES PUBLICATIONS, 1994. Cap. 10, p. 506-616.

SHACHAM, R.; AVNIR, D.; MANDLER, D. Electrodeposition of Methylated Sol-Gel Films on Conducting Surfaces. **Advanced Materials**, v. 11, p. 384-388, 1999.

SHAW, D. J. Charged Interfaces. In: SHAW, D. J. **Introduction to Colloid and Surface Chemistry**. [S.l.]: Butterworth Heinemann, 1991. p. 174-209.

SHAW, D. J. The Colloidal State. In: SHAW, D. J. **Introduction to Colloid and Surface Chemistry**. [S.l.]: Butterworth Heinemann, 1991. p. 1-20.

SHAW, D. J. Chapter 8 - Colloid Stability. In: SHAW, D. J. **Introduction to Colloid and Surface Chemistry**. [S.l.]: Butterworth Heinemann, 1992. p. 210-243.

SHEEN, Y. C. et al. Non-fluorinated superamphiphobic surfaces through sol-gel processing of methyltriethoxysilane and tetraethoxysilane. **Materials Chemistry and Physics**, v. 114, p. 63-68, 2009.

SHEFFER, M.; GROYSMAN, A.; MANDLER, D. Electrodeposition of sol-gel films on Aluminium for Corrosion protection. **Corrosion Science**, v. 45, p. 2893-2904, 2003.

SIBOTTIER, E. et al. Factors Affecting the Preparation and Properties of Electrodeposited Silica Thin Films Functionalized with Amine or Thiol Groups. **Langmuir**, v. 22, p. 8366-8373, 2006.

TAN, Y.-J.; LIM, K. Y. Understanding and improving the uniformity of electrodeposition. **Surface and Coatings Technology**, v. 167, n. 1, p. 255-262, 2003.

TELLES, P. C. S. Aços-carbono. In: TELLES, P. C. S. **Materiais para Equipamentos de Processo**. 6. ed. Rio de Janeiro: Interciência, 2003. Cap. 4, p. 87-110.

TOLEDANO, R. et al. Electrochemical Co-deposition of Sol-Gel/Metal Thin Nano Composite Films. **Chemistry Of Materials**, v. 20, p. 4276–4283, 2008.

TOMMASELLI, M. A. G.; KURI, S. E.; MARIANO, N. A. Espectroscopia de impedância para avaliar o efeito do molibdato de sódio incorporado no concreto. **Metalurgia & Materiais**, Ouro Preto, v. 61, p. 397-402, 2008.

TOTAL MATERIA. Corrosion of Carbon Steel. **Total Materia**, 2001. Disponível em: <<http://www.totalmateria.com/articles/Art60.htm>>. Acesso em: 29 Novembro 2017.

TURKEVICH, J. Colloidal Gold. Part I: Historical and preparative aspects, morphology and structure. **Gold Bull.**, v. 18, p. 86-91, 1985.

VAN OOIJ, W. J. et al. Corrosion protection properties of organofunctional silanes — An overview. **Tsinghua Sciece and Technology**, v. 10, n. 6, p. 639 - 664, 2005.

WAGNER, C. The Role of Natural Convection in Electrolytic Processes. **Journal of the Electrochemical Society**, v. 95, n. 4, p. 161-173, 1949.

WANG, H. et al. Fabrication and anti-frosting performance of super hydrophobic coating based on modified nano-sized calcium carbonate and ordinary polyacrylate. **Applied Surface Science**, v. 253, p. 8818–8824, 2007.

WANG, H. et al. One-step coating of fluoro-containing silica nanoparticles for universal generation of surface superhydrophobicity. **Chem. Commun.**, p. 877–879, 2008.

WOLYNEC, S. Noções Básicas de Eletroquímica: Equilíbrio. Em: WOLYNEC, S. **Técnicas Eletroquímicas em Corrosão**. São Paulo: Edusp, 2013. Cap. 1, p. 13-34.

WOLYNEC, S. Técnica de Impedância Eletroquímica. Em: WOLYNEC, S. **Técnicas Eletroquímica em Corrosão**. 1. ed. São Paulo: EDUSP, 2013. Cap. 6, p. 115-146.

WU, L. K.; HU, J. M.; ZHANG, J. Q. Electrodeposition of zinc-doped silane films for corrosion protection of mild steels. **Corrosion Science**, v. 59, p. 348–351, 2012.

WU, L. K.; ZHANG, X. F.; HU, J. M. Corrosion protection of mild steel by one-step electrodeposition of superhydrophobic silica film. **Corrosion Science**, v. 85, p. 482–487, 2014.

WU, L.-K. et al. Improved corrosion performance of electrophoretic coatings by silane addition. **Corrosion Science**, v. 56, n. 1, p. 58-66, 2012.

XU, S.; WANG, Z. L. One-Dimensional ZnO Nanostructures: Solution Growth and Functional Properties. **Nano Research**, v. 4, p. 1013-1098, Novembre 2011.

YU, D. et al. Corrosion resistance of three-layer superhydrophobic composite coating on carbon steel in seawater. **Electrochimica Acta**, v. 97, p. 409-419, 2013.

ZHANG, X. F.; CHEN, R. J.; , H. J. M. Superhydrophobic surface constructed on electrodeposited silica films by two-step method for corrosion protection of mild steel. **Corrosion Science**, v. 104, n. 1, p. 336–343, 2016.