

JULIANA DE ALMEIDA PASSADORE

**ESTUDO E CARACTERIZAÇÃO DE FILMES HIDROFÓBICOS E SUA
UTILIZAÇÃO COMO TRATAMENTO ANTICORROSIVO PARA METAIS**

**São Paulo
2013**

JULIANA DE ALMEIDA PASSADORE

**ESTUDO E CARACTERIZAÇÃO DE FILMES HIDROFÓBICOS E SUA
UTILIZAÇÃO COMO TRATAMENTO ANTICORROSIVO PARA METAIS**

Dissertação apresentada à Escola
Politécnica da Universidade de São
Paulo para a obtenção do Título de
Mestre em Engenharia

**São Paulo
2013**

JULIANA DE ALMEIDA PASSADORE

**ESTUDO E CARACTERIZAÇÃO DE FILMES HIDROFÓBICOS E SUA
UTILIZAÇÃO COMO TRATAMENTO ANTICORROSIVO PARA METAIS**

Dissertação apresentada à Escola
Politécnica da Universidade de São Paulo
para a obtenção do Título de Mestre em
Engenharia

Área de concentração: Engenharia Química

Orientadora: Prof^a. Dr^a. Idalina Vieira Aoki

**São Paulo
2013**

Este exemplar foi revisado e corrigido em relação à versão original, sob responsabilidade única do autor e com a anuência de seu orientador.

São Paulo, de julho de 2013.

Assinatura do autor _____

Assinatura do orientador _____

FICHA CATALOGRÁFICA

Passadore, Juliana de Almeida

Estudo e caracterização de filmes hidrofóbicos e sua utilização como tratamento anticorrosivo para metais / J.A. Passadore. -- versão corr. -- São Paulo, 2013.

111 p.

Dissertação (Mestrado) - Escola Politécnica da Universidade de São Paulo. Departamento de Engenharia Química.

1.Anticorrosivos 2.Metais 3.Superfície hidrofóbica I.Universidade de São Paulo. Escola Politécnica. Departamento de Engenharia Química II.t.

DEDICATÓRIA

Com amor, a Felipe Carvalho Valença por todo
o suporte, compreensão e motivação
durante estes últimos anos.

Aos meus pais, Osvaldo Passadore Junior
e Maria Idília dos Santos Almeida
pelo apoio constante.

AGRADECIMENTOS

À Profa. Dra Idalina Vieira Aoki pelas explicações, sugestões e comentários ao meu trabalho, por sempre olhar criticamente todos os dados apresentados e me incentivar a enxergar, por diversos aspectos, um resultado obtido. Por ser uma das poucas orientadoras, em todo departamento de Engenharia Química da Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, que permite e incentiva que alunos que exerçam outras atividades profissionais, realizem mestrado.

Ao meu namorado, Felipe, pela companhia constante em todas as minhas idas ao laboratório durante os finais de semana e feriados.

Aos meus pais, Osvaldo e Idilia, por toda dedicação, amor e compreensão durante toda a minha vida.

Ao meu irmão, Bruno, por nossa amizade.

A minha prima, Mariana, por todas as idas as mais diferentes bibliotecas para retirada de livros para minha dissertação.

Ao Prof. Dr. Hercílio, à Profa. Dra. Isabel e à Profa. Dra. Cristiane por todos os ensinamentos transmitidos durante este trabalho.

À Profa. Dra. Márcia Temperini e ao Klester dos Santos Souza pela ajuda na realização e análise dos ensaios de espectroscopia.

A todos meus amigos do LEC, principalmente a Rocio, Monica, Tereza, Vera e Fernando, por toda paciência e ajuda durante a etapa experimental de meu estudo.

RESUMO

A corrosão é um fenômeno de interface que deteriora um metal através de reações químicas ou eletroquímicas, sendo caracterizada como um processo espontâneo, onde os materiais são transformados do estado metálico para uma forma combinada, decorrente da interação dos compostos metálicos com as substâncias do meio que estão inseridos. Como os prejuízos oriundos de processos corrosivos são elevados (estimativas mostram que os valores variam em torno de 3% a 4% do PIB de uma nação), estudos que minimizem estes processos são de vital importância econômica.

Nos últimos anos, diversas pesquisas foram realizadas com o intuito de estudar superfícies hidrofóbicas e super-hidrofóbicas devido à sua função de autolimpeza, baixa aderência de contaminantes e proteção contra os efeitos corrosivos. Estudos recentes propõem a utilização de ácidos carboxílicos como precursores à formação destas camadas protetoras, sendo que melhores resultados foram obtidos utilizando ácidos carboxílicos de cadeias longas (acima de 11 carbonos).

O ácido n-tetradecanóico ($\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{12}\text{COOH}$) pode ser utilizado sobre cobre e, após 10 dias de imersão em solução alcoólica de 0,06 mol/L, uma película super-hidrofóbica é formada sob o substrato, porém as características superficiais do metal são afetadas e uma camada esverdeada de carboxilato de cobre é formada.

O presente trabalho, além de comprovar o efeito protetor desta camada super-hidrofóbica formada, propôs a utilização do ácido n-tetradecanóico em um tratamento superficial, de forma a atuar como uma película protetora contra processos corrosivos, considerando curtos períodos de imersão em solução de ácido mirístico de forma a preservar as características superficiais do metal utilizado e torná-lo comercialmente e esteticamente mais atrativo.

Os metais avaliados foram: cobre, latão e aço carbono. As técnicas eletroquímicas empregadas para a avaliação da película formada foram: curva de polarização, resistência de polarização linear (R_p) e espectroscopia de impedância eletroquímica (EIE). Medidas de ângulo de contato foram realizadas a fim de comprovar a

hidrofobicidade do filme formado e espectroscopia de infravermelho e Raman, além da difratometria de raios X, a fim de caracterizar sua composição química.

Melhores resultados foram obtidos para cobre, onde os ensaios comprovaram um aumento da hidrofobicidade da superfície metálica à medida que se aumentava o tempo de imersão dos corpos-de-prova em solução alcoólica 0,06 mol/L de ácido n-tetradecanóico, atingindo valores de $116,1^\circ$ e $149,8^\circ$ após, respectivamente, 12 horas e 5 dias de imersão. Além disso, através de medidas de espectroscopia de impedância eletroquímica, também foi avaliado o grau de proteção da película hidrofóbica formada com relação ao substrato puro, sendo observado um aumento na proteção da superfície após 12 horas de imersão.

Palavras-chave: Cobre, latão, aço carbono, ácido n-tetradecanóico, cloreto, tratamento anti-corrosivo, superfície hidrofóbica.

ABSTRACT

Corrosion is an interface phenomenon that deteriorates a metal by chemical or electrochemical reactions. It is characterized as a spontaneous process, where materials are transformed from the metallic state to a combined form. As corrosive processes damages are high (estimates show that the values vary around 3% to 4% of a nation GDP), studies that minimize corrosion reactions are of vital economic importance.

Recently, several studies were performed in order to study hydrophobic and super-hydrophobic layers due to its self-cleaning function, low adherence of contaminants and protection against corrosive effects. Recent studies propose the use of carboxylic acids as precursors to the formation of such protective layers, with best results being obtained using long chain carboxylic acids (up to 11 carbons).

Over copper, the usage of n-tetradecanoic acid ($\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{12}\text{COOH}$) has showed good results after 10 days immersion in 0.06 mol/L ethanolic solution. Experimental results proved that the super hydrophobic surface could improve significantly the corrosion resistance of copper, although the surfaces have been strongly modified and a green oxidation layer (which is a copper carboxylate) has been formed over the etched copper surface.

Besides proving the protective effect of the super-hydrophobic layer formed, this work also studied the use of n-tetradecanoic acid as a temporary protective layer, considering short immersion periods. In this way, the metal surface characteristics were preserved.

The metals studied were: copper, brass and carbon steel. The electrochemical techniques employed for evaluation of the formed film were: polarization curves, linear polarization resistance (R_p) and electrochemical impedance spectroscopy (EIS). Contact angle measurements were performed to prove the hydrophobicity of the film and X-ray diffraction, Raman and Infrared spectroscopy were also utilized to characterize its composition.

Test samples of these metals were immersed, at ambient temperature, in 0.06 mol/L of n-tetradecanoic ethanolic solution, for different immersion periods, in order to monitor the formation of the protective layer and its hydrophobicity. Furthermore, in order to study the formation and persistence of the formed film, electrochemical tests were also performed in 3.5 wt. % NaCl solution.

The results obtained for copper demonstrate an increase of the metal surface hydrophobicity for longer immersion time in 0.06 mol/L n-tetradecanoic acid solution, reaching values of 116.1° and 149.8° after, respectively, 12 hours and 5 days of immersion. Furthermore, the degree of protection of hydrophobic film was also evaluated by electrochemical impedance spectroscopy measurements and the best results were obtained for 12hs of immersion.

Keywords: Copper, carbon steel, brass, n-tetradecanoic acid, chloride, anticorrosion treatment, hydrophobic surface.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Imagens de superfícies super-hidrofóbicas presentes na natureza. (A) Inseto <i>Microvelia</i> andando sobre lâmina de água. (B) Detalhe de uma de suas patas, onde é possível observar a existência de finos pelos que repelem a água e possibilitam o inseto a andar sobre a água (BUSH et al., 2008). (C) Antena de um inseto onde é possível verificar o não espalhamento de micro gotas (QUÉRÉ D., 2011).....	4
Figura 2 – (A) Imagens obtidas via MEV da superfície de uma pétala de <i>Rosa sinensis</i> . (B) Formato de uma gota de água sobre uma pétala da <i>Rosa sinensis</i> (FENG et al., 2010).	5
Figura 3 – (A) Imagem de uma flor-de-lotus. (B) Imagens obtidas via MEV da superfície de uma pétala de uma flor-de-lótus (Yoon et al., 2006)	5
Figura 4 – Mecanismo de coleta de partículas. (A) Superfície com histerese do ângulo de contato elevada e sem características de auto limpeza. (B) Superfície com histerese do ângulo de contato baixa e com características de auto limpeza – os contaminantes aderem à superfície da gota de água. (BARTHLOTT e NIENHUIS, 1997)	7
Figura 5 – Medição da histerese do ângulo de contato. (A) método de aumento e diminuição de volume. (B) método de inclinação do plano. (RAME HART, 2011)....	8
Figura 6 – Representação do ângulo de contato de uma gota sobre uma superfície sólida. (A) Gota antes do momento de adesão com a superfície sólida. (B) Gota aderida à superfície sólida (MOTTA, 2004).....	9
Figura 7 – Representação do modelo proposto por Wenzel. A gota de água penetraria pela superfície rugosa do substrato (WENZEL, 1936).....	10
Figura 8 – Representação do modelo proposto por Cassie-Baxter. A rugosidade do substrato geraria bolsas de ar sobre a fase sólida, impedindo que a gota de água se espalhasse (CASSIE e BAXTER, 1944).....	11
Figura 9 – Representação esquemática da fabricação de superfícies hidrofóbicas em um material polimérico (LI et al., 2007)	12
Figura 10 – Mecanismo de adsorção de um inibidor orgânico (adaptado de SCHWARTZ, 2001).....	16

Figura 11 – Representação ilustrativa da estrutura organizada formada sobre cobre (TAO, 1993).....	18
Figura 12 – Modelo entre a interface sólido/gás minimizando ataque de agentes oxidantes e outros (LIU et al, 2006).	19
Figura 13 – Imagem obtida via MEV de uma amostra de cobre imersa por: (a) 7 dias em solução alcoólica 0,06 mol/L de ácido mirístico; (b) 10 dias em solução alcoólica 0,06 mol/L de ácido mirístico. (MILOSEV et al., 2010).....	20
Figura 14 – Estrutura química da possível geometria formada após reação do grupo $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{12}\text{COO}^-$ com: (A) Cobre; (B) Zinco. (ZHANG et al., 2011).....	21
Figura 15 – Curvas de polarização anódica e catódica em um diagrama logarítmico (WOLYNEC, 2003).....	24
Figura 16 – Representação de um sistema metal/solução. (A) Diagrama de Nyquist e (B) Diagrama de Bode (AOKI, DE MELO, 2009).....	28
Figura 17 – Representação esquemática dos principais componentes do MEV (DEVADID et al., 2000)	29
Figura 18 – Representação esquemática da difração de raios X por um cristal (KAHN, notas de aula).....	33
Figura 19 – Representação esquemática da sequência dos ensaios realizados.....	38
Figura 20 – Imagens obtidas via MEV para aço carbono (A) puro, lixado – aumento 10.000x; (B) ativado – aumento 5.000x; (C) ativado – 10.000x	42
Figura 21 – Imagens obtidas via MEV para cobre (A) puro, lixado – aumento 10.000x; (B) ativado – aumento 5.000x; (C) ativado – 10.000x	44
Figura 22 – Imagens obtidas via MEV para latão (a) puro, lixado – aumento 10,000x; (b) ativado – aumento 5,000x; (c) ativado – 10,000x.....	45
Figura 23 – Diagramas de EIE para amostras de cobre imersas, por diferentes períodos, em etanol puro. (A) Diagramas de Nyquist (B) Diagramas de Bode de ângulo de fases e módulo de impedância contra $\log f$	47
Figura 24 – Diagramas de EIE para amostras de cobre imersas, por diferentes períodos, em solução alcoólica 0,06 mol/L de ácido mirístico. (A) Diagramas de Nyquist (B) Diagramas de Bode de ângulo de fases e módulo de impedância contra $\log f$	48

Figura 25 – Aspecto visual dos corpos-de-prova de cobre após 48 horas de imersão em (A) etanol puro, (B) solução alcoólica 0,06 mol/L de ácido mirístico.....	49
Figura 26 – Cinética de formação do filme adsorvido de ácido mirístico e sua desestruturação sobre cobre após diferentes tempos de imersão.....	50
Figura 27 – Diagramas de EIE para amostra de cobre previamente imersa por 10 dias em solução alcoólica 0,06 mol/L de ácido mirístico e para cobre sem tratamento, após 24 horas de imersão em solução 3,5% m/m de NaCl. (A) Diagramas de Nyquist (B) Diagramas de Bode de ângulo de fase e módulo de impedância contra log f.....	52
Figura 28 – Curvas de polarização para o cobre, após 24 horas de imersão em NaCl 3,5% m/m, após 10 dias de imersão prévia em solução alcoólica de ácido mirístico ou sem tratamento.....	53
Figura 29 – Imagens obtidas da película super-hidrofóbica formada sobre cobre após 10 dias de imersão em solução alcoólica de ácido mirístico. (a) aspecto antes dos ensaios eletroquímicos (b) aspecto depois dos ensaios eletroquímicos, após 24 horas de imersão em solução 3,5% em massa de NaCl.....	54
Figura 30 – Imagens obtidas via MEV para cobre (A) após 10 dias de imersão em solução de ácido mirístico – aumento 50x; (B) após 10 dias de imersão em solução de ácido mirístico – aumento 5.000x; (C) após 10 dias de imersão em solução de ácido mirístico – 10.000x.....	55
Figura 31 – Diagramas de EIE para amostras de cobre em NaCl 3,5% m/m imersas previamente por diferentes períodos em solução alcoólica 0,06 mol/L de ácido mirístico. (A) Diagramas de Nyquist (B) Diagramas de Bode de ângulo de fase e módulo de impedância contra log f.....	57
Figura 32 – Diagramas de EIE para amostra de latão previamente imersa por 10 dias em solução alcoólica 0,06 mol/L de ácido mirístico e para latão sem tratamento, após 24 horas de imersão em solução 3,5% m/m de NaCl. (A) Diagramas de Nyquist (B) Diagramas de Bode de ângulo de fase e módulo de impedância contra log f.....	59

Figura 33 – Curvas de polarização para o latão, após 24 horas de imersão em solução 3,5% m/m NaCl, após 10 dias de imersão prévia em solução alcoólica de ácido mirístico.	60
Figura 34 – Imagens obtidas via MEV para latão (A) após 10 dias de imersão em solução de ácido mirístico – aumento 50x; (B) após 10 dias de imersão em solução de ácido mirístico – aumento 5,000x; (C) após 10 dias de imersão em solução de ácido mirístico – 10,000x.....	62
Figura 35 – Diagramas de EIE para amostras de latão em NaCl 3,5% m/m imersas previamente por diferentes períodos em solução alcoólica 0,06 mol/L de ácido mirístico (A) Diagramas de Nyquist (B) Diagramas de Bode de ângulo de fases e módulo de impedância contra log f.....	63
Figura 36 – Diagramas de EIE para amostras de aço carbono em NaCl 3,5% m/m imersas previamente por diferentes períodos em solução alcoólica 0,06 mol/L de ácido mirístico. (A) Diagramas de Nyquist (B) Diagramas de Bode de ângulo de fases e módulo de impedância contra log f.....	65
Figura 37 – Curvas de polarização para o aço carbono em solução 3,5% m/m NaCl para diferentes tempos de imersão prévia em solução alcoólica de ácido mirístico.	67
Figura 38 – Diagramas de EIE para amostras de cobre imersas em solução 3,5% m/m de NaCl para diferentes tempos tendo sido previamente imersas por 12 horas em solução alcoólica 0,06 mol/L de ácido mirístico (a) Diagramas de Nyquist (b) Diagramas de Bode de ângulo de fases e módulo de impedância contra log f.	69
Figura 39 – Módulo de impedância a 50 mHz em função do tempo de imersão em solução 3,5% m/m NaCl para cobre protegido após 12 horas de imersão prévia em solução de ácido mirístico.	70
Figura 40 – Imagens obtidas para cobre após 12 horas de imersão em solução alcoólica 0,06 mol/L de ácido mirístico (A) antes da imersão em solução salina, (B) após 24 horas de imersão em solução 3,5% em massa de NaCl.....	71
Figura 41 – Imagens obtidas via MEV para cobre (a) ativado – aumento 10.000x; (b) após 12 horas de imersão – aumento 10.000x; (c) após 12 horas de imersão – aumento 25.000x.....	72

Figura 42 – Diagramas de EIE para amostras de cobre previamente imersas por 12 horas em solução alcoólica 0,06 mol/L de ácido mirístico e medidas realizadas para diferentes concentrações de solução de NaCl. (A) Diagramas de Nyquist (B) Diagramas de Bode de ângulo de fases e módulo de impedância contra log f.	73
Figura 43 – Diagramas de EIE para amostras de latão previamente imersas por 12 horas em solução alcoólica 0,06 mol/L de ácido mirístico e medidas realizadas para diferentes tempos de imersão em solução salina 3,5% em massa de NaCl. (A) Diagramas de Nyquist (B) Diagramas de Bode de ângulo de fases e módulo de impedância contra log f.	74
Figura 44 – Módulo de impedância a 50 mHz em função do tempo de imersão em solução 3,5% de NaCl para latão protegido após 12 horas de imersão em solução de ácido mirístico.....	75
Figura 45 – Imagens obtidas para latão após 12 horas de imersão em solução alcoólica 0,06 mol/L de ácido mirístico (a) antes da imersão em solução salina, (b) após 24 horas de imersão em solução salina.	76
Figura 46 – Imagens obtidas via MEV para latão (a) ativado – aumento 10.000x; (b) após 12 horas de imersão – aumento 10.000x; (c) após 12 horas de imersão – aumento 25.000x.....	77
Figura 47 – Imagens obtidas via MEV para aço carbono (a) ativado – aumento 10.000x; (b) após 12 horas de imersão – aumento 10.000x; (c) após 12 horas de imersão – aumento 25.000x.....	79
Figura 48 – Diagramas de EIE para amostras de aço carbono previamente imersas por 12 horas em solução alcoólica 0,06 mol/L de ácido mirístico e medidas realizadas para diferentes tempos de imersão em solução salina 3,5% em massa de NaCl. (A) Diagramas de Nyquist (B) Diagramas de Bode de ângulo de fases e módulo de impedância contra log f.	79
Figura 49 – Módulo de impedância a 50 mHz em função do tempo de imersão em solução 3,5% de NaCl para aço carbono protegido após 12 horas de imersão prévia em solução de ácido mirístico.	81

Figura 50 – Imagens obtidas para aço carbono após 12 horas de imersão em solução alcoólica 0,06 mol/L de ácido mirístico (A) antes da imersão em solução salina, (B) após 24 horas de imersão em solução salina.	81
Figura 51 – Medidas de ângulo de contato para cobre após diferentes tempos de imersão em solução alcoólica de 0,06 mol/L de ácido mirístico.....	84
Figura 52 – Imagens obtidas por microscopia ótica (MO) durante as medidas de ângulo de contato. (A) sobre cobre ativado; (B) sobre cobre após 12 horas de imersão na solução de ácido mirístico e (C) sobre cobre após 10 dias de imersão.	84
Figura 53 – Imagens obtidas durante as medidas de ângulo de contato. (A) e (B) sobre cobre após 10 dias de imersão na solução de ácido mirístico.	85
Figura 54 – Imagens obtidas após diferentes tempos de imersão em solução alcoólica de ácido mirístico utilizando cobre como substrato. (A) após 12 horas, (B) após 24 horas e (C) após 10 dias.	86
Figura 55 – Medidas de ângulo de contato para latão após diferentes tempos de imersão em solução alcoólica de 0,06 mol/L de ácido mirístico.....	87
Figura 56 – Imagens obtidas por microscopia ótica (MO) durante as medidas de ângulo de contato. (A) sobre latão ativado, (B) sobre latão após 12 horas de imersão na solução de ácido mirístico e (C) sobre latão após 10 dias de imersão.	88
Figura 57 – Imagens obtidas após diferentes tempos de imersão em solução alcoólica de ácido mirístico utilizando latão como substrato. (a) após 12 horas, (b) após 24 horas e (c) após 10 dias.	88
Figura 58 – Medidas de ângulo de contato para aço carbono após diferentes tempos de imersão em solução alcoólica de 0,06 mol/L de ácido mirístico.....	90
Figura 59 – Imagens obtidas por microscopia ótica (MO) durante as medidas de ângulo de contato. (A) sobre aço carbono ativado; (B) sobre aço carbono após 12 horas de imersão na solução de ácido mirístico e (C) sobre aço carbono após 10 dias de imersão na solução de ácido mirístico.	90
Figura 60 – Imagens obtidas após diferentes tempos de imersão em solução alcoólica de ácido mirístico utilizando aço carbono como substrato. (A) após 12 horas; (B) após 3 dias e (C) após 10 dias de imersão.	91

Figura 61 – Espectros no Infravermelho para: (A) cobre após 10 dias de imersão em ácido mirístico; (B) latão após 10 dias de imersão em ácido mirístico; (C) ácido mirístico puro, estado sólido.....	92
Figura 62 – Espectros Raman de ácido mirístico puro, estado sólido, obtidos com laser 1064.....	93
Figura 63 – Espectros Raman do miristato de cobre sintetizado no laboratório, estado sólido, obtidos com laser 785 nm.....	94
Figura 64 – Espectro Raman para latão após 12 horas de imersão em solução de ácido mirístico, obtidos com laser 785 nm.....	94
Figura 65 – Espectro Raman para latão após 10 dias de imersão em solução de ácido mirístico obtidos com laser 785 nm.....	95
Figura 66 – Espectro Raman para aço carbono após 12 horas de imersão em solução de ácido mirístico, obtidos com laser 785 nm.....	96
Figura 67 – Espectro Raman para cobre após 10 dias de imersão em solução de ácido mirístico obtidos com laser 785 nm.....	97
Figura 68 – Espectro Raman para cobre após 12 horas de imersão em solução de ácido mirístico, obtidos com laser 785 nm.....	97
Figura 69 – Difratoograma de raios X para cobre após 10 dias de imersão em solução alcoólica de ácido mirístico.....	98
Figura 70 – Difração de raios X para latão após 10 dias imersão em solução alcoólica de ácido mirístico	100

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Valores da densidade de corrente de corrosão (i_{corr}) e grau de proteção após 24h de imersão em NaCl 3,5% m/m para diferentes tempos de imersão prévia de amostras de cobre em solução alcoólica de ácido mirístico.	54
Tabela 2 – Valores do módulo da impedância $ Z $ e grau de proteção em meio de solução NaCl 3,5% m/m para diferentes tempos de imersão prévia das amostras de cobre em solução alcoólica de ácido mirístico.	57
Tabela 3 – Valores de resistência de polarização linear (R_p) em solução 3,5% m/m de NaCl para diferentes tempos de imersão de prévia das amostras de cobre em solução alcoólica de ácido mirístico.	58
Tabela 4 – Valores da densidade de corrente de corrosão (i_{corr}) e grau de proteção após 24h de imersão em NaCl 3,5% m/m para diferentes tempos de imersão prévia de amostras de latão em solução alcoólica de ácido mirístico.	60
Tabela 5 – Valores do módulo da impedância (Z) e o grau de proteção em meio de NaCl 3,5% m/m para diferentes tempos de imersão de amostras de latão em solução alcoólica de ácido mirístico.	64
Tabela 6 – Valores de resistência a polarização linear (R_p) e de densidade de corrente corrosão (i_{corr}) em meio de NaCl 3,5% m/m para diferentes tempos de imersão de amostras de latão em solução alcoólica de ácido mirístico.	64
Tabela 7 – Valores do módulo da impedância (Z) e o grau de proteção em NaCl 3,5% m/m para diferentes tempos de imersão prévia das amostras de aço carbono em solução alcoólica de ácido mirístico.	66
Tabela 8 – Valores da densidade de corrente de corrosão (i_{corr}) e do grau de proteção em meio de NaCl 3,5% m/m para diferentes tempos de imersão de amostras de aço carbono em solução alcoólica de ácido mirístico.	67
Tabela 9 – Valores do módulo da impedância (Z) para cobre após 12 horas de imersão prévia em solução de ácido mirístico, variando o tempo de imersão em solução 3,5% m/m de NaCl	70

Tabela 10 – Valores do módulo da impedância (Z) para latão após 12 horas de imersão em solução de ácido mirístico, variando tempo de imersão em solução salina 3,5% em massa de NaCl.....	74
Tabela 11 – Valores do módulo da impedância (Z) para aço carbono, após 12 horas de imersão em solução de ácido mirístico, variando tempo de imersão em solução salina 3,5% em massa de NaCl	80
Tabela 12 – Medidas de ângulo de contato (CA) sobre cobre para diferentes tempos de imersão prévia em solução de ácido mirístico.....	82
Tabela 13 – Medidas de ângulo de contato (CA) sobre latão em graus para diferentes tempos de imersão prévia em solução de ácido mirístico.....	86
Tabela 14 – Medidas de ângulo de contato (CA) para diferentes tempos de imersão sobre aço carbono.....	89
Tabela 15 – Identificação dos picos do difratograma de cobre após 10 dias de imersão em solução alcoólica de ácido mirístico.	99
Tabela 16 – Identificação dos picos do difratograma de latão após 10 dias de imersão em solução alcoólica de ácido mirístico.	100

SUMÁRIO

INTRODUÇÃO	1
1. REVISÃO DA LITERATURA	4
1.1 ESTUDO DE SUPERFÍCIES HIDROFÓBICAS E SUPER-HIDROFÓBICAS	4
1.1.1 Avaliação da hidrofobicidade de superfícies metálicas	6
1.1.2 Modelos matemáticos para medição do ângulo de contato	8
1.1.3 Métodos usados para preparação de superfícies hidrofóbicas	11
1.2 IMPORTÂNCIA DO ESTUDO DE TRATAMENTOS ANTICORROSIVOS	13
1.2.1 Mecanismos de proteção contra a corrosão sobre cobre e suas ligas	16
1.2.2 Tratamento de superfícies para obtenção de películas hidrofóbicas com características anticorrosivas	17
1.3 TÉCNICAS ELETROQUÍMICAS UTILIZADAS PARA AVALIAÇÃO DE PROCESSOS CORROSIVOS	22
1.3.1 Curvas de polarização	22
1.3.2 Resistência de polarização linear	24
1.3.3 Espectroscopia de impedância eletroquímica (EIE)	25
1.4 TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO SUPERFICIAL DA CAMADA PROTETORA FORMADA	28
1.4.1 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)	28
1.4.2 Espectroscopia no Infravermelho	30
1.4.3 Espectroscopia Raman	31
1.4.4 Difração de Raios X	32
2. MATERIAIS E MÉTODOS	34
2.1 MATERIAIS	34
2.1.1 Corpos-de-prova	34
2.1.2 Soluções de ácido mirístico para formação da camada hidrofóbica	34
2.1.3 Eletrólitos	35
2.2 MÉTODOS	35
2.2.1 Tratamento superficial	35
2.2.2 Ativação dos substratos metálicos e criação do padrão de rugosidade adequado	35
2.2.3 Avaliação <i>in situ</i> da formação da camada hidrofóbica em solução alcoólica de ácido mirístico sobre cobre	36
2.2.4 Persistência em solução de NaCl do filme formado e a influência do tempo de imersão prévia em solução de ácido mirístico na proteção contra a corrosão para os diferentes metais.	36
2.2.5 Avaliação da persistência do filme formado após fixado o tempo de imersão adequado para diferentes metais	38
2.2.6 Estudo da hidrofobicidade da camada protetora formada	39
2.2.7 Caracterização morfológica da camada protetora por MEV	39
2.2.8 Obtenção de espectros no Infravermelho da camada protetora	39
2.2.9 Obtenção de espectros Raman da camada protetora	40
2.2.10 Caracterização da composição da camada protetora via difratometria de raios X (DRX)	40
3. RESULTADOS E DISCUSSÃO	41
3.1 ATIVAÇÃO DOS SUBSTRATOS METÁLICOS E CRIAÇÃO DA CONFIGURAÇÃO DE RUGOSIDADE ADEQUADA	41
3.2 AVALIAÇÃO <i>IN SITU</i> DA FORMAÇÃO DA CAMADA PROTETORA EM SOLUÇÃO ALCOÓLICA DE ÁCIDO MIRÍSTICO SOBRE COBRE	46

3.2.1	Comportamento de cobre imerso em etanol puro	46
3.2.2	Estudo da formação da camada adsorvida sobre cobre quando em imersão em solução alcoólica de ácido mirístico	48
3.3	PERSISTÊNCIA EM SOLUÇÃO DE NaCl DO FILME FORMADO E A INFLUÊNCIA DO TEMPO DE IMERSÃO PRÉVIO EM SOLUÇÃO DE ÁCIDO MIRÍSTICO NA PROTEÇÃO CONTRA CORROSÃO PARA OS DIFERENTES METAIS	51
3.3.1	Avaliação da persistência do filme sobre cobre	51
3.3.1.1	Avaliação da persistência do filme e sua proteção contra a corrosão em solução de NaCl 3,5% m/m após 10 dias de imersão prévia em solução de ácido mirístico	51
3.3.1.2	Avaliação da persistência do filme e sua proteção contra a corrosão em solução de NaCl 3,5% m/m após diferentes tempos de imersão prévia em solução de ácido mirístico	56
3.3.2	Avaliação da persistência do filme sobre latão	58
3.3.2.1	Avaliação da persistência do filme e sua proteção contra a corrosão em solução de NaCl 3,5% m/m após 10 dias de imersão prévia em solução de ácido mirístico	58
3.3.2.2	Avaliação da persistência do filme formado e sua proteção contra a corrosão em solução de NaCl 3,5% m/m após diferentes tempos de imersão prévia em solução de ácido mirístico	62
3.3.3	Avaliação da persistência do filme formado sobre aço carbono	65
3.3.3.1	Avaliação da persistência do filme e sua proteção contra a corrosão em solução de NaCl 3,5% m/m após diferentes tempos de imersão prévia em solução de ácido mirístico	65
3.4	AVALIAÇÃO DA PERSISTÊNCIA DO FILME FORMADO APÓS FIXADO O TEMPO DE IMERSÃO ADEQUADO PARA DIFERENTES METAIS	68
3.4.1	Persistência do filme formado utilizando cobre como substrato	68
3.4.2	Persistência do filme formado utilizando latão como substrato	73
3.4.3	Persistência do filme formado utilizando aço carbono como substrato	77
3.5	ESTUDO DA HIDROFOBICIDADE DA CAMADA PROTETORA FORMADA	82
3.5.1	Hidrofobicidade da camada hidrofóbica de ácido mirístico formada sobre cobre	82
3.5.2	Hidrofobicidade da camada hidrofóbica de ácido mirístico formada sobre latão	86
3.5.3	Hidrofobicidade da camada hidrofóbica de ácido mirístico formada sobre aço carbono	88
3.6	CARACTERIZAÇÃO SUPERFICIAL DA CAMADA PROTETORA FORMADA VIA ENSAIOS DE ESPECTROSCOPIA NO INFRA-VERMELHO	91
3.7	CARACTERIZAÇÃO SUPERFICIAL DA CAMADA PROTETORA FORMADA VIA ENSAIOS DE ESPECTROSCOPIA RAMAN	93
3.8	CARACTERIZAÇÃO SUPERFICIAL DA CAMADA PROTETORA FORMADA VIA DIFRATOMETRIA DE RAIOS X	98
4.	CONCLUSÕES	102
5.	SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	104
	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	105

INTRODUÇÃO

Corrosão pode ser definida como a deterioração de um material, geralmente metálico, por ação química ou eletroquímica, inserido em um determinado meio.

Como, em geral, se trata de um processo espontâneo, os materiais metálicos vão sendo constantemente transformados, de modo que a durabilidade e desempenho dos mesmos deixam de satisfazer os fins a que se destinam (GENTIL, 1982).

Os problemas oriundos de processos corrosivos são frequentes e afetam os mais variados setores macroeconômicos. Segundo a *World Corrosion Organization*, os custos anuais da corrosão no mundo alcançaram a marca de US\$ 2,2 trilhões em 2010 - valor que representa quase 3% do Produto Interno Bruto mundial (WCO, 2011). Estas perdas econômicas podem ser classificadas em perdas diretas, que incluem atividades como substituição de peças ou equipamentos que sofreram corrosão, serviços de proteção e manutenção, etc. e perdas indiretas, que incluem paralisações acidentais, perda de eficiência de um processo, contaminação, etc.

Por ser um processo interfacial, o controle da corrosão está baseado em métodos que atuam, de alguma forma, no metal, na interface ou no meio e podem ser segmentados da seguinte forma (JAMBO, 2008):

- Seleção de materiais: deve-se sempre utilizar materiais adequados para cada tipo de aplicação, visando o menor custo/benefício e garantindo a segurança industrial e ambiental;
- Modificação da interface: como é na interface metal/meio que ocorrem as reações de oxidação do metal, sua alteração pode ser decisiva no controle da corrosão. Um bom exemplo deste método seria o uso de inibidores de corrosão, que podem ser adsorvidos na superfície metálica e isolar a superfície do contato com o meio corrosivo. Além disso, através de métodos eletroquímicos, em alguns casos, é possível que esta modificação ocorra através da alteração do potencial eletroquímico do metal em relação ao meio, como observado em técnicas de proteção catódica;

- Modificação do meio: a modificação do meio também pode ser uma forma de controle da corrosão. O controle do pH, por exemplo, pode ser muito significativo no combate à corrosão;

Dentre os métodos apresentados, o combate à corrosão através da modificação da interface será o método analisado no presente trabalho. Como a corrosão metálica está, normalmente, associada à exposição do metal num meio no qual existe a presença de moléculas de água tornando o meio condutor, uma linha de pesquisa recente, de pesquisadores como Liu et al. (2006) e Li et al. (2007), estudou agentes hidrofóbicos para obter um filme super-hidrofóbico adsorvido compacto e estável. Sobre substratos metálicos, previamente tratados para criar padrão de rugosidade superficial específico, ácidos carboxílicos de cadeias longas são amplamente utilizados. Após a imersão dos mesmos em soluções de ácido carboxílico por longos períodos (isto é, mais de 7 dias), há a formação de uma película protetora espessa com características hidrofóbicas e que inibe processos corrosivos do metal estudado.

Por outro lado, mesmo comprovadas estas qualidades, como desvantagens à sua utilização, é importante destacar que há uma modificação das características superficiais do metal, assim como perda do mesmo, já que a película formada é gerada a partir do próprio metal. Sobre o metal se forma uma camada espessa de produtos de corrosão com cores características e que dependem do metal analisado.

Neste cenário, o presente trabalho teve como objetivo avaliar a influência do tempo de imersão na solução alcoólica 0,06 mol/L de ácido n-tetradecanóico (comercialmente conhecido como ácido mirístico) na formação de películas hidrofóbicas sobre cobre, latão e aço carbono. De maneira semelhante aos ensaios realizados por Liu et al. (2006) e Li et al. (2007), houve a avaliação da película super-hidrofóbica formada após períodos longos de imersão nesta solução e, em uma etapa posterior, a realização do mesmo ensaio considerando tempos de imersão mais curtos, isto é, até 24 horas de imersão.

Para avaliar a formação e persistência da camada, técnicas de levantamento de curvas de polarização, medidas de resistência de polarização linear (R_p) e de espectroscopia

de impedância eletroquímica (EIE) foram realizadas, assim como medidas de ângulo de contato a fim de avaliar a hidrofobicidade da película. Para caracterizar a superfície metálica e a película formada foram utilizadas técnicas de espectroscopia Raman, espectroscopia no infravermelho, difração de raios X e microscopia eletrônica de varredura (MEV).

No capítulo 1 desta dissertação são apresentados os fundamentos teóricos e conceituais (definição de ângulo de contato, ângulo de rolamento e histerese do ângulo) ligados ao estudo da hidrofobicidade, além dos três principais modelos matemáticos (Young, Wenzel e Cassie-Baxter) que são a base desta linha de pesquisa. É discutida a importância do estudo de tratamento anticorrosivos sobre metais, focando na técnica de tratamento superficial para obtenção de películas hidrofóbicas. Além disso, são abordadas também as principais técnicas eletroquímicas e de caracterização superficial que foram utilizadas nos ensaios realizados.

No capítulo 2 são apresentadas todas as características dos materiais utilizados e são descritos os métodos utilizados durante os ensaios realizados. É importante destacar que, além do estudo da hidrofobicidade da camada protetora formada, três conjuntos principais de ensaios foram realizados: (i) avaliação *in situ* da formação da camada protetora em solução alcoólica de ácido mirístico; (ii) persistência, em solução de NaCl, do filme formado e a influência do tempo de imersão prévio em solução de ácido mirístico; (iii) avaliação da persistência do filme formado após fixado o tempo de imersão adequado.

O capítulo 3 é a parte mais importante desta dissertação, uma vez que são apresentados e discutidos todos os resultados obtidos nos ensaios realizados.

No capítulo 4 é apresentado um conjunto de conclusões e perspectivas associadas ao presente trabalho e no capítulo 5 as principais recomendações para trabalhos futuros.

Todos os livros e artigos citados ao longo do texto são mostrados ao final da dissertação, em Referências Bibliográficas.

1. REVISÃO DA LITERATURA

1.1 ESTUDO DE SUPERFÍCIES HIDROFÓBICAS E SUPER-HIDROFÓBICAS

Pesquisas envolvendo superfícies super-hidrofóbicas iniciaram-se há muitos anos. No início do século XX, Olliver (1936) observou ângulos de contato da ordem de 180° em superfícies cobertas com fuligem e trióxido de arsênio.

Até a década de 1930, acreditava-se que a hidrofobicidade era resultado das características do líquido utilizado nos ensaios e que o substrato exercia um papel secundário sobre este parâmetro, isto é, ao analisar uma gota de água repousando sobre um material, acreditava-se que a molhabilidade deste material dependeria, mais fortemente, das características químicas da água.

Wenzel e Cassie-Baxter (1944) foram os primeiros estudiosos a proporem e comprovarem modelos empíricos que explicavam as características hidrofóbicas observadas em determinadas superfícies, com base na influência exercida pela rugosidade desses substratos (ZHANG et al., 2007).

Até o início da década de 90, pouco foi desenvolvido nessa área de pesquisa, resumindo-se a alguns estudos que tentavam explicar situações empíricas na natureza em que a hidrofobicidade era observada como, por exemplo, insetos se locomovendo sobre uma lâmina de água ou antenas de mosquitos, conforme apresentado na figura 1.

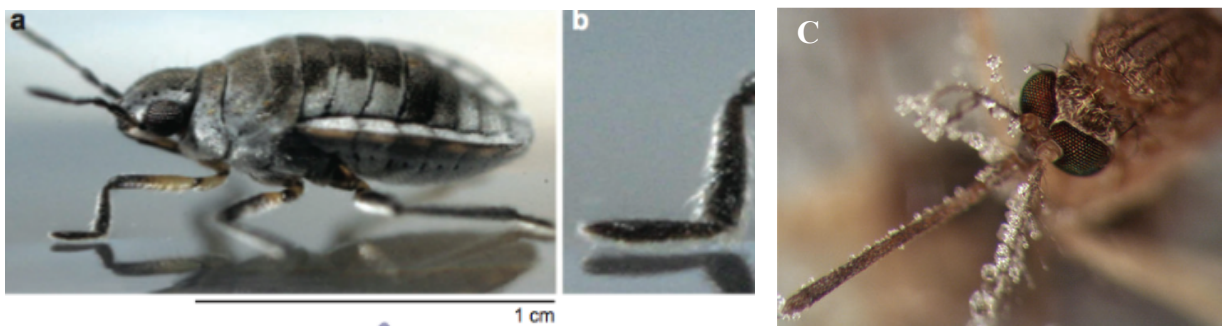


Figura 1 – Imagens de superfícies super-hidrofóbicas presentes na natureza. (A) Inseto *Microvelia* andando sobre lâmina de água. (B) Detalhe de uma de suas patas, onde é possível observar a existência de finos pelos que repelem a água e possibilitam o inseto a andar sobre a água (BUSH et al., 2008). (C) Antena de um inseto onde é possível verificar o não espalhamento de micro gotas (QUÉRÉ D., 2011).

Além dos exemplos mencionados anteriormente, superfícies com elevada hidrofobicidade eram, frequentemente, observadas em pétalas de rosas e, por este motivo, foram alvo de diversos estudos.

Na figura 2, é possível observar imagens obtidas via microscopia de varredura (MEV) de uma pétala da *Rosa sinensis*, sendo que esta estrutura é característica de superfícies com elevada hidrofobicidade.

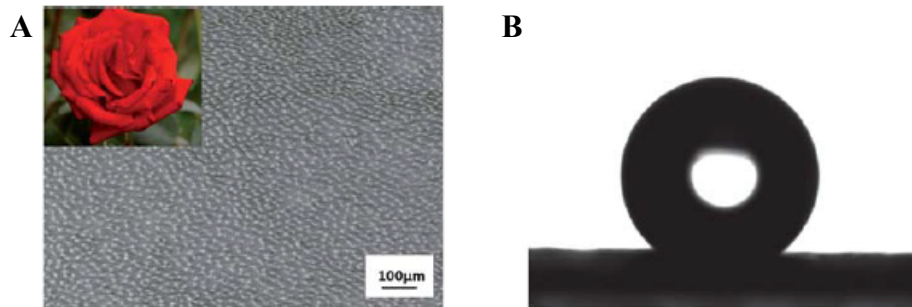


Figura 2 – (A) Imagens obtidas via MEV da superfície de uma pétala de *Rosa sinensis*. (B) Formato de uma gota de água sobre uma pétala da *Rosa sinensis* (FENG et al., 2010).

Em 1997, Neinhuis e Barthlott, revolucionaram todas as pesquisas realizadas até aquele momento e introduziram o princípio do “efeito-lótus”: foi comprovado que as pétalas das flores de Lótus, conforme pode ser observado na Figura 3A, eram recobertas por cristais de cera que geravam características hidrofóbicas nestas superfícies. Esta estrutura pode ser observada através de imagens obtidas via microscopia de varredura (MEV) apresentadas na figura 3B.

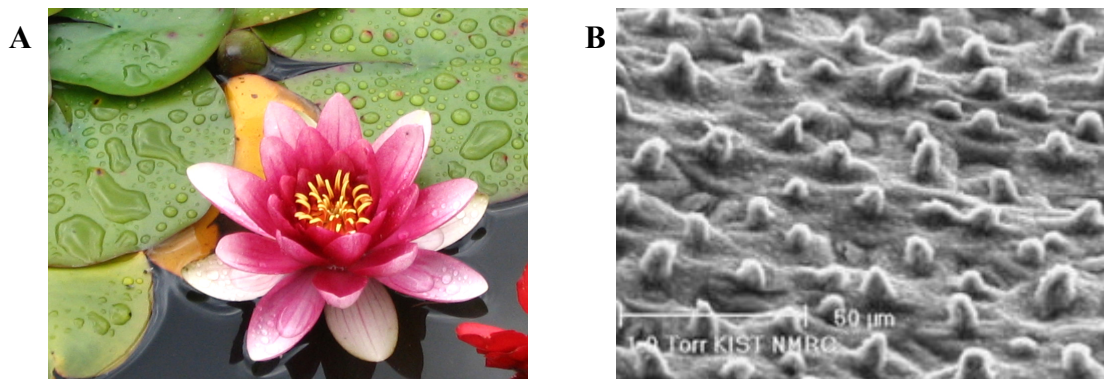


Figura 3 – (A) Imagem de uma flor-de-lótus. (B) Imagens obtidas via MEV da superfície de uma pétala de uma flor-de-lótus (Yoon et al., 2006)

Pela primeira vez na história, estes pesquisadores demonstraram que a relação entre a rugosidade do substrato, a baixa adesão de contaminantes e a repelência à água são fatores essenciais para a obtenção de superfícies autolimpantes.

Superfícies hidrofóbicas possuem um grande potencial de aplicações devido às suas características particulares, como de autolimpeza e baixa aderência de contaminantes, podendo ser utilizadas em: tintas para embarcações, tecidos a prova de água, proteção de metais, etc.

1.1.1 Avaliação da hidrofobicidade de superfícies metálicas

De acordo com características relacionadas à hidrofobicidade e molhabilidade, as superfícies de materiais podem ser divididas em três tipos principais: hidrofílicas, hidrofóbicas e super-hidrofóbicas, sendo as medidas de ângulo de contato (CA) o principal método de caracterizá-las.

Segundo Wu (1992), com relação à hidrofobicidade, as superfícies podem ser classificadas da seguinte maneira:

- Ângulo de contato variando de 0° até 90° ($0^\circ \leq \theta < 90^\circ$): a superfície é caracterizada como hidrofílica;
- Ângulo de contato variando de 90° até 150° ($90^\circ < \theta \leq 150^\circ$): a superfície é caracterizada como hidrofóbica;
- Ângulos acima de 150° ($\theta > 150^\circ$): a superfície é caracterizada como super-hidrofóbica.

Além disso, a histerese do ângulo de contato, isto é, a capacidade da gota rolar sobre uma superfície, é outro fator que deve ser considerado na caracterização de superfícies hidrofóbicas e super-hidrofóbicas.

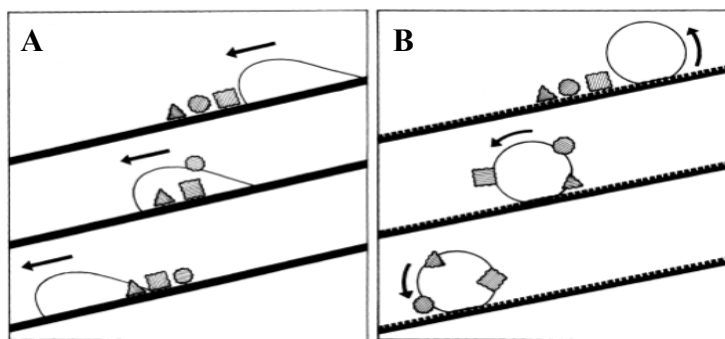


Figura 4 – Mecanismo de coleta de partículas. (A) Superfície com histerese do ângulo de contato elevada e sem características de auto limpeza. (B) Superfície com histerese do ângulo de contato baixa e com características de auto limpeza – os contaminantes aderem à superfície da gota de água. (BARTHLOTT e NIENHUIS, 1997)

Conforme observado na figura 4B, este parâmetro é responsável por proporcionar à película características de autolimpeza, isto é, capacidade das gotas de água rola rapidamente sobre a película, aderindo eventuais contaminantes e limpando o substrato.

Em uma superfície rugosa, o ângulo de contato de uma gota de água pode variar de um valor mínimo, denominado de ângulo de recuo θ_R , até um valor máximo, denominado de ângulo de avanço θ_A , sendo a diferença entre esses dois valores denominada histerese. Assim, para uma superfície ser caracterizada como super-hidrofóbica, este parâmetro deve ter valor máximo de 10° , conforme Wu (1992)

Existem duas maneiras principais de medir a histerese do ângulo de contato. A primeira consiste em aumentar ou diminuir o volume de uma gota de água que repousa em um substrato. Se a superfície fosse idealmente polida, o aumento ou diminuição do volume da gota causaria uma expansão ou contração da mesma, de uma maneira uniforme, e o ângulo de contato medido seria, rapidamente, restabelecido. Porém, em superfícies não ideais (isto é, com rugosidade), conforme apresentado na figura 5A, um aumento ou diminuição do volume da gota, acarretaria em um aumento ou diminuição da mesma, mantendo sua base fixa, já que se trata de um substrato rugoso que dificultaria a expansão ou contração da gota, uma vez que ela se encontra aderida entre as imperfeições e incrustações do substrato. Assim, a diferença entre o ângulo medido ao

expandir a gota e ao contraí-la, é denominada histerese do ângulo de contato (WU, 1982).

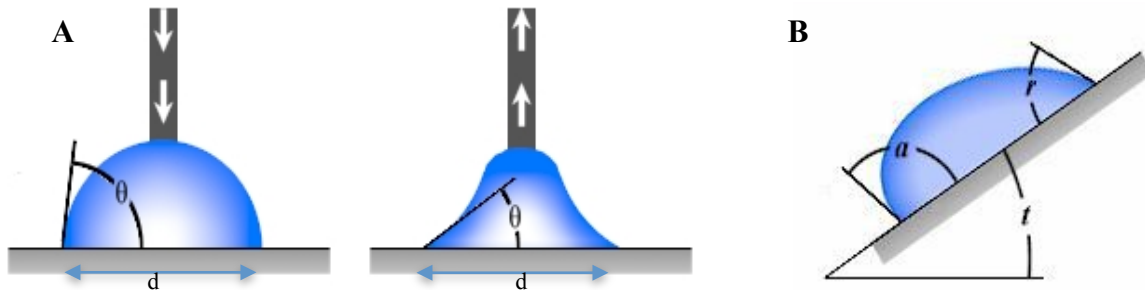


Figura 5 – Medição da histerese do ângulo de contato. (A) método de aumento e diminuição de volume. (B) método de inclinação do plano. (RAME HART, 2011).

Uma segunda maneira, mais simples, consistiria em inclinar o plano, em que a gota de água repousa, a qual, pela ação da gravidade, começaria a rolar. O ângulo frontal da gota (α) seria o ângulo de avanço, enquanto o ângulo traseiro corresponderia ao ângulo (r) de recuo, conforme figura 5B.

Outro parâmetro interessante a ser considerado é o ângulo de rolamento. Esta medida é caracterizada por ser o valor mínimo de inclinação de plano (t) em que a gota de água começa a rolar, sendo que, para superfícies autolimpantes, este valor deve ser menor que 10° .

É importante salientar que o ângulo de rolamento e a histerese do ângulo de contato não são medidas iguais. Porém, como o ângulo de rolamento reflete a histerese do ângulo de contato e é um valor mais fácil de ser medido, este parâmetro, aliado ao valor do ângulo de contato, é mais utilizado para caracterizar a hidrofobicidade de uma superfície (ZHANG et al., 2007).

1.1.2 Modelos matemáticos para medição do ângulo de contato

Quando uma gota repousa sobre uma superfície, conforme observado na figura 6, três fronteiras interfaciais estão envolvidas: líquido-sólido, sólido-gás e líquido-gás e, a cada uma delas, está associado a um valor de tensão superficial (γ) por unidade de área. Na

situação de equilíbrio termodinâmico, o formato que a gota de líquido assume sobre o substrato é resultado do ponto de equilíbrio do sistema, onde a energia livre interfacial sólido-líquido-vapor tem o valor mínimo (WENZEL, 1936).

O ângulo de contato estudado (θ) é aquele formado pela interface líquido/vapor com a superfície do sólido e é caracterizado segundo a equação de Young:

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

onde γ_{SV} , γ_{SL} e γ_{LV} referem-se à tensão interfacial superficial e S, V e L referem-se, respectivamente, a sólido, vapor e líquido.

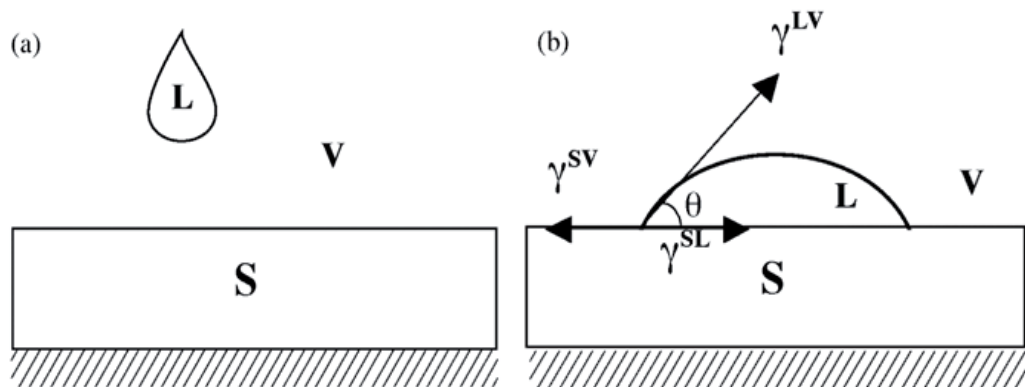


Figura 6 – Representação do ângulo de contato de uma gota sobre uma superfície sólida. (A) Gota antes do momento de adesão com a superfície sólida. (B) Gota aderida à superfície sólida (MOTTA, 2004).

Os conceitos de Young são válidos para superfícies idealmente polidas e não considera a influência do volume da gota nas medições.

Para superfícies não ideais, onde há a influência da rugosidade, o primeiro modelo foi proposto por Wenzel em 1936: ao repousar sobre uma superfície rugosa, uma gota de água penetrará por entre as rugosidades do substrato, conforme observado na figura 7. (WENZEL, 1936).

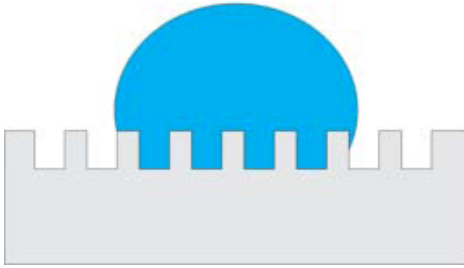


Figura 7 – Representação do modelo proposto por Wenzel. A gota de água penetraria pela superfície rugosa do substrato (WENZEL, 1936).

Wenzel introduziu o fator de rugosidade (r) nas medições do ângulo de contato:

$$\cos \theta^* = r \cdot \cos \theta \quad (\text{Equação 2})$$

onde θ^* é o ângulo de contato real, θ é o ângulo de contato ideal (ângulo de contato de Young) e r pode ser caracterizado como:

$$r = \frac{A_{real}}{A_{polida}} \quad (\text{Equação 3})$$

onde A_{real} é a área real do substrato, considerando todas as imperfeições e rugosidades e A_{polida} é a área do substrato idealmente polida.

É importante destacar que esta fórmula é válida para $r \leq 1,7$. Para valores superiores, existe uma diferença entre os valores calculados e os medidos, sendo este problema solucionado em 1944, por Cassie e Baxter, quando propuseram um novo modelo matemático a fim de explicar superfícies rugosas com $r > 1,7$: bolsas de ar seriam geradas entre as rugosidades da superfície e, conforme observado na figura 8, ao repousar uma gota de água sobre uma superfície, esta não penetraria no substrato, mantendo-se suspensa (CASSIE e BAXTER, 1944).

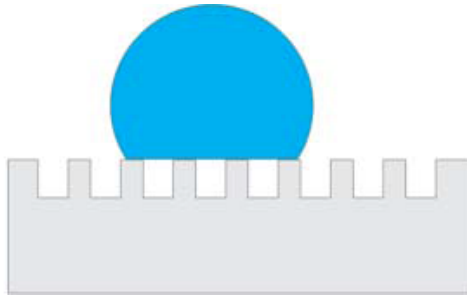


Figura 8 – Representação do modelo proposto por Cassie-Baxter. A rugosidade do substrato geraria bolsas de ar sobre a fase sólida, impedindo que a gota de água se espalhasse (CASSIE e BAXTER, 1944).

Segundo o modelo de Cassie-Baxter, o ângulo de contato real seria a soma da contribuição de diferentes fases agindo sobre o líquido (LI et al., 2007):

$$\cos \theta^{CB} = f_1 \cdot \cos \theta_1 + f_2 \cdot \cos \theta_2 \quad (\text{Equação 4})$$

onde f_1 e f_2 correspondem à fração da fase 1 e 2 e θ_1 e θ_2 correspondem ao ângulo de contato da fase 1 e da fase 2. Em uma superfície rugosa, se considerarmos que f é a fração da área sólida e $(1 - f)$ a fração da área gasosa e que, na fase gasosa, $\theta = 180^\circ$, temos que o ângulo de contato real pode ser calculado pela seguinte equação:

$$\cos \theta^{CB} = f_1 \cdot (1 + \cos \theta) - 1 \quad (\text{Equação 5})$$

1.1.3 Métodos usados para preparação de superfícies hidrofóbicas

A molhabilidade de uma determinada superfície pode ser caracterizada por um processo termodinâmico, sendo a diferença da energia livre envolvida neste processo o fator determinante para o mesmo ser ou não espontâneo.

Considerando uma gota que repousa sobre uma superfície, se a energia livre da interface molhada for menor que da interface seca, o processo de molhabilidade será espontâneo e a superfície poderá ser caracterizada como hidrofílica.

Por outro lado, se a energia da interface seca for menor que da interface molhada, o espalhamento da gota não será espontâneo e a superfície poderá ser caracterizada como hidrofóbica (WENZEL, 1936).

Além disso, como mencionado anteriormente, a hidrofobicidade de uma determinada superfície é diretamente relacionada à sua rugosidade (CASSIE e BAXTER, 1944).

Neste contexto, existem duas maneiras principais para desenvolver superfícies hidrofóbicas:

- Método *top-down*: restrita somente a materiais que já possuem características hidrofóbicas, isto é materiais com baixa energia livre superficial (como, por exemplo, vidros, materiais poliméricos, etc.), nos quais a técnica consiste em aumentar a rugosidade do substrato;
- Método *bottom-up*: utilizada em materiais com características hidrofílicas, isto é materiais com elevada energia livre superficial (como, por exemplo, materiais metálicos), em que a técnica consiste em desenvolver uma camada ordenada protetora com baixa energia livre superficial sobre o material puro.

O método *top-down* é caracterizado, principalmente, pelo desenvolvimento de superfícies hidrofóbicas através de técnicas de usinagem ou moldagem. Uma técnica frequentemente empregada consiste em criar rugosidades no substrato utilizando um molde mestre, conforme observado na figura 9. Este, após ser utilizado, dissolve-se ou sublima-se no meio que está inserido ou então é retirado e reutilizado.

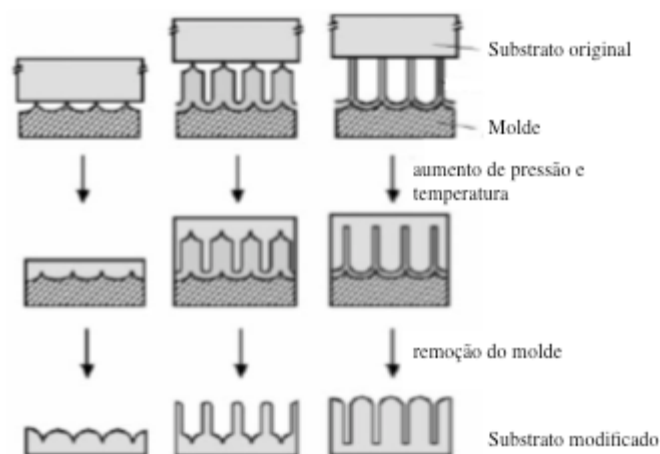


Figura 9 – Representação esquemática da fabricação de superfícies hidrofóbicas em um material polimérico (LI et al., 2007)

Outro exemplo do método *top-down* seria o processamento por plasma. Esta técnica consiste em jatear o substrato original com íons reativos (como, por exemplo, cloretos, fluoretos, etc) gerados através de uma descarga em meio gasoso.

Ao contrário do método *top-down*, o método *bottom-up* é mais complexo e consiste em desenvolver uma camada protetora sobre o substrato original, garantindo a autoestrutura e a auto-organização das moléculas sobre o substrato original.

Camadas autoestruturadas são estruturas moleculares formadas espontaneamente ao imergir um determinado substrato em uma solução que possua um surfactante ativo ou um solvente orgânico, sendo que o mecanismo de crescimento dessas camadas consiste em duas etapas principais (SCHWARZT, 2001):

- Adsorção sobre o substrato: esta etapa envolve mecanismos de transporte via difusão e convecção do adsorbato até a superfície do substrato, com um posterior, mecanismo de adsorção dessas moléculas sobre o mesmo;
- Auto-organização da camada adsorvida: esta etapa consiste em uma evolução e crescimento organizado da camada adsorvida sobre o substrato.

Além disso, a fim de maximizar a hidrofobicidade da camada formada, mesmo no método *bottom-up* é necessária uma etapa prévia de preparação do substrato, com o intuito de criar um padrão de rugosidade homogêneo. Somente após a criação deste padrão é que moléculas com cadeia apolar serão adsorvidas sobre a superfície metálica, formando uma película hidrofóbica (ângulo de contato maior que 90°).

1.2 IMPORTÂNCIA DO ESTUDO DE TRATAMENTOS ANTICORROSIVOS

Componentes metálicos são largamente utilizados nos mais diversos setores da economia como, por exemplo, o aço e o ferro, no setor de construção civil, ou o cobre, no setor elétrico. Contudo, apesar de seu grande uso, quase todas as ligas se deterioram, sendo atacadas por substâncias presentes no meio onde estão inseridas.

A maioria dos metais existe naturalmente no meio ambiente, sob uma forma combinada de óxidos, hidróxidos, sulfatos, silicatos etc., sendo que, durante seu processo de extração e metalurgia, há uma demanda grande de energia. Dessa forma, pode-se considerar que um metal isolado está em um estado muito mais elevado de energia do que seu estado combinado e, por isso, segundo as leis da termodinâmica, há uma tendência espontânea de retorno ao seu estado de energia inicial, ao seu estado combinado.

Assim, corrosão pode ser definida como um processo espontâneo, onde um material, geralmente metálico, por ação do meio que está inserido, sofre um processo de deterioração (GENTIL,1982). Devido à necessidade de minimizar estes efeitos prejudiciais e de aumentar a vida útil de um determinado metal, é de sumo interesse o estudo de mecanismos que combatam processos corrosivos.

Neste cenário, existem duas maneiras principais de minimizar a corrosão dos materiais metálicos: (i) uso de inibidores de corrosão; e (ii) formação de uma película protetora a fim de criar uma barreira física entre o metal e os agentes agressivos presentes no meio ambiente.

Com relação à utilização de inibidores de corrosão, trata-se de uma solução, na maioria das vezes, com o melhor custo/benefício e de fácil e rápida implementação. Inibidores de corrosão podem ser definidos como um conjunto de substâncias que, quando adicionadas em pequenas concentrações, em um determinado meio, minimizam, ou até interrompem, os efeitos corrosivos (SASTRI, 1981).

Quanto a sua classificação, os inibidores de corrosão podem ser segmentados de acordo com o seu mecanismo de ação em: catódicos, anódicos ou mistos (FURTADO, 1982). Inibidores anódicos são aqueles que retardam as reações anódicas ou de oxidação, elevando o potencial de corrosão do metal. Inibidores catódicos retardam as reações catódicas ou de redução, diminuindo o potencial de corrosão do metal, sendo que o principal mecanismo de atuação é limitar a capacidade do oxigênio de se reduzir no cátodo ou, em meios ácidos, do cátion hidrogênio. Já os inibidores mistos que atuam

tanto sobre as reações catódicas quanto anódicas e, praticamente, não alteram o potencial de corrosão do metal.

Já com relação à formação de um filme protetor sobre o metal, o processo de crescimento ocorre da seguinte maneira: (i) o primeiro envolve o transporte da molécula inibidora até a superfície metálica; (ii) já o segundo processo é responsável pela adsorção química ou física entre o a molécula inibidora e a superfície metálica, formando uma barreira ou um filme sobre esta superfície, diminuindo ou cessando as reações de oxidação do metal.

A adsorção física (fisiossorção) ocorre através de interações eletroestáticas ou forças de Van der Waals, resultando de interações rápidas, fracas e inespecíficas. Já no processo de adsorção química (quimiossorção), há a formação de ligações covalentes, possuindo pequena reversibilidade.

Dependendo do tipo de interação entre o metal e a molécula inibidora, ou de como se dispõem as moléculas no filme protetor, os processos de adsorção são regidos pelas isotermas de adsorção, que relacionam o grau de proteção (θ) com concentração do composto que dará origem ao filme, à temperatura constante.

Com relação ao grau de proteção, é importante mencionar que este parâmetro será influenciado pela organização das moléculas do filme, sendo os processos e fatores que afetam este auto-ordenamento os seguintes: interações molécula protetora-superfície metálica, interações molécula protetora-solvente, interações solvente-superfície metálica, energia livre de adsorção, rugosidade e heterogeneidade da superfície etc.

Além destes fatores, no caso de filmes protetores formados a partir de compostos orgânicos de cadeia longa, é importante mencionar que, conforme apresentado na figura 10, a maneira como estes compostos estão adsorvidos sobre a superfície metálica também pode influenciar o grau de proteção e a aderência do filme formado.

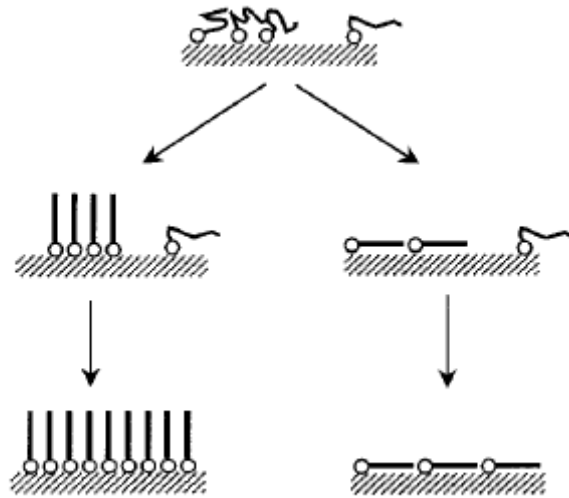


Figura 10 – Mecanismo de adsorção de um inibidor orgânico (adaptado de SCHWARTZ, 2001).

1.2.1 Mecanismos de proteção contra a corrosão sobre cobre e suas ligas

O cobre é classificado como um metal nobre e possui um potencial mais elevado que o hidrogênio na série eletroquímica de potenciais de reações de eletrodo.

É o primeiro elemento do grupo 1B de transição, da tabela periódica, possuindo uma estrutura eletrônica $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^1$. O baixo potencial de ionização do elétron $4s^1$ resulta na fácil remoção do mesmo para se obter Cu^+ (íon cuproso) e na remoção de mais um elétron da camada 3d formando o íon Cu^{2+} (íon cúprico) (BUTTS, 1954).

Em meios aquosos, os íons de cobre apresentam uma tendência de se combinarem com ânions para formar complexos, como o $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^+$, ao reagir com amoníaco, ou $[\text{Cu}(\text{CN})_4]^{3-}$, ao reagir com KCN.

No caso de meios contendo cloretos, a formação destes complexos é influenciada pela concentração de cloretos no meio estudado. Para concentrações inferiores a 1,0 mol/L, há, inicialmente, a formação CuCl , o qual, ao reagir com o excesso de íons cloreto em solução, converte-se no complexo CuCl_2^- (BACARELLA et al., 1973). Para

concentrações superiores a 1,0 mol/L, há também a formação de outros complexos como o CuCl_3^{2-} ou CuCl_4^{3-} (LEE et al., 1986).

A possibilidade de prevenção da corrosão do cobre em meios contendo cloretos atraiu a atenção de muitos pesquisadores, sendo a utilização de inibidores de corrosão um dos métodos mais comumente empregados.

Embora algumas pesquisas visem ao estudo de inibidores inorgânicos, destacando-se compostos como cromatos (CrO_4^{-2}), que são muito eficientes e por isso usados como referência de bom desempenho, mas que já foram banidos na Europa desde julho de 2007, são considerados carcinogênicos; molibdatos (MoO_4^{-2}) e tetraboratos ($\text{B}_4\text{O}_7^{-2}$) vem sendo testados cada vez mais, e o enfoque em geral, é voltado ao desenvolvimento de inibidores orgânicos, destacando-se azóis, aminas, aminoácidos, dentre outros (ANTONIJEVIC et al., 2007).

Um dos principais inibidores utilizados em cobre e suas ligas é o benzotriazol (BTA). Este é indicado em uma ampla faixa de pHs e de temperaturas, porém, apresenta como desvantagem o fato de possuir elevada toxicidade (STUPNISEK-LISAC, 2002).

Neste cenário, uma nova tendência é o estudo de películas anticorrosivas formadas sobre o cobre. Como, usualmente, a corrosão metálica está associada à imersão de um metal em um meio aquoso, uma nova linha de pesquisa visa estudar o desenvolvimento de camadas protetoras super-hidrofóbicas.

1.2.2 Tratamento de superfícies para obtenção de películas hidrofóbicas com características anticorrosivas

Tratamentos anticorrosivos por meio do desenvolvimento de películas super-hidrofóbicas sobre superfícies metálicas são temas, nos últimos anos, de vários trabalhos publicados, sendo ácidos carboxílicos de cadeias longas os principais agentes formadores dessas películas (HE et al., 2009), (MILOSEV et al., 2010), (LIU et al., 2006).

Na realidade, camadas autoestruturadas, conforme ilustrado na figura 11, podem ser formadas a partir de ácidos carboxílicos (fórmula molecular $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_m\text{COOH}$), sendo a aderência e a estrutura do filme adsorvido influenciada pelo substrato escolhido e pelo tamanho da cadeia do ácido carboxílico.

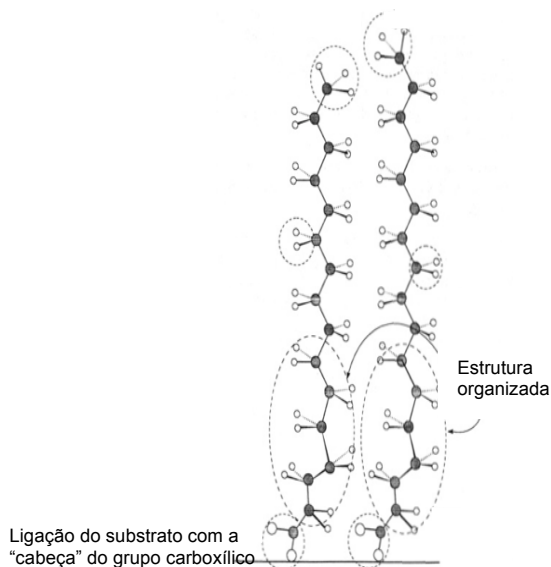


Figura 11 – Representação ilustrativa da estrutura organizada formada sobre cobre (TAO, 1993).

A película formada a partir de cadeias curtas ($m \leq 11$) caracteriza-se por ser heterogênea, difusa e não ser aderente ao substrato (a camada adsorvida é caracterizada por ligações fracas entre cadeias).

Por outro lado, para cadeias longas ($m > 11$), a densidade de empacotamento das moléculas aumenta (devido a uma maior interação entre as moléculas adsorvidas), formando uma película homogênea, organizada e aderente, que protege o metal contra a corrosão (TAO, 1993). Além disso, em alguns casos, essa camada adsorvida formada pode apresentar características super-hidrofóbicas, sendo o ácido n-tetradecanóico (comercialmente conhecido como ácido mirístico), fórmula molecular $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{12}\text{COOH}$, o agente habitualmente empregado.

Para o cobre, a película hidrofóbica é obtida através da imersão, por longos períodos, de amostras deste metal em soluções alcoólicas de ácido mirístico. A eficiência deste filme formado depende, além da concentração da solução de ácido mirístico e do tempo

de imersão nesta solução, da preparação adequada do substrato, a fim de garantir a formação de um padrão de rugosidade homogêneo.

Conforme observado por LIU et al. (2006) e WANG et al. (2011), para que a película super-hidrofóbica seja obtida, a camada formada sobre o metal deve ser organizada e apresentar incrustações com relevos homogeneamente espaçados, sendo que, conforme se observa na figura 12, os espaços entre cada pico do relevo devem ser preenchidos por moléculas de ar durante o processo de reação do metal com o ácido mirístico, a fim de formar uma interface sólido/gás protetora, que impede a aproximação de substâncias agressivas (como é o caso de Cl^-) ao substrato.

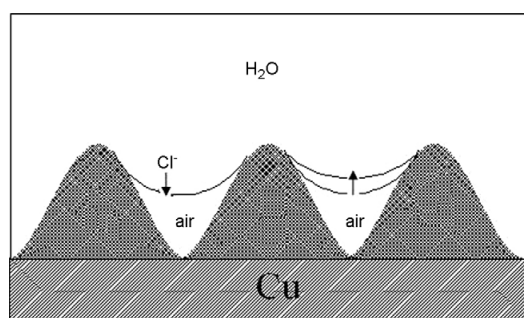


Figura 12 – Modelo entre a interface sólido/gás minimizando ataque de agentes oxidantes e outros (LIU et al, 2006).

Para outras concentrações não ideais, ou até mesmo para períodos de imersão não ideais, as incrustações crescem heterogeneamente, fazendo com que os espaços entre os clusters se tornem maiores, dificultando a formação de uma interface sólido/gás e facilitando o espalhamento das moléculas de água sobre a superfície, assim a formação de uma película hidrofóbica não é observada.

Através de ensaios experimentais realizados por MILOSEV et al. (2006), LIU et al. (2006), ZHU et al. (2008) e KOSEV et al. (2010), foi comprovado que a concentração ideal de ácido mirístico seria 0,05 mol/L ~ 0,06 mol/L.

Através da figura 13, é possível observar uma amostra de cobre após imersão por 7 dias (figura 13A) e por 10 dias (figura 13B) em solução alcoólica 0,06 mol/L, onde se verifica a formação de uma película semelhante à observada na flor-de-lótus (vide figura 3B), caracterizando assim uma superfície super-hidrofóbica.

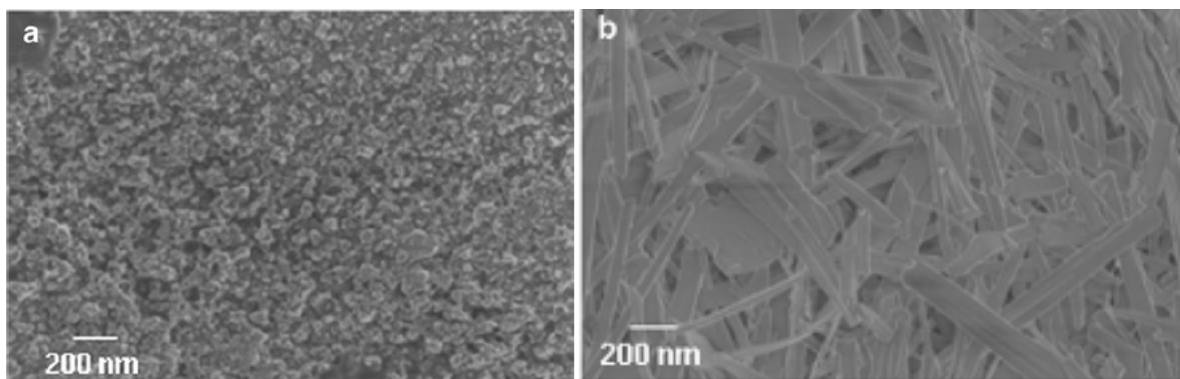


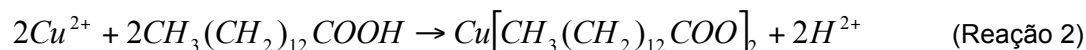
Figura 13 – Imagem obtida via MEV de uma amostra de cobre imersa por: (a) 7 dias em solução alcoólica 0,06 mol/L de ácido mirístico; (b) 10 dias em solução alcoólica 0,06 mol/L de ácido mirístico. (MILOSEV et al., 2010)

Segundo LIU et al. (2006), o mecanismo de formação desta camada pode ser explicado da seguinte maneira:

- (i) íons de Cu^{2+} são constantemente liberados para a solução através da oxidação do metal com o oxigênio (reação 1):



- (ii) íons de cobre recém liberados reagem rapidamente com as moléculas do ácido mirístico, formando um carboxilato de cobre (reação 2), que é rapidamente aderido ao substrato:



Conforme descrito anteriormente, a formação de camadas autoestruturadas é caracterizada por duas fases: (i) adsorção das moléculas ao substrato; (ii) crescimento da camada formada. Uma vez adsorvida uma camada de carboxilato de cobre sobre o cobre, haverá um crescimento da mesma, isto é, quanto mais longo for o tempo de imersão do cobre na solução de ácido mirístico, maior será a espessura da camada formada e, conseqüentemente, maior será o grau de proteção do cobre. Se a superfície do metal já tiver um padrão de rugosidade adequado, o desenvolvimento dos relevos acompanhando o padrão prévio ficará facilitado. Para isso, basta promover um ataque

com ácido por tempo controlado, para que se criem os padrões de ataque e de relevo adequados à futura formação da camada hidrofóbica.

Este tratamento anticorrosivo também pode ser utilizado sobre ligas de cobre. No caso do latão, por exemplo, em razão da presença do zinco, além das reações eletroquímicas descritas anteriormente, também haverá a formação de um carboxilato de zinco, conforme observado por WANG et al. (2011):

- (i) íons de Cu^{2+} e Zn^{2+} são constantemente liberados decorrentes da oxidação do latão (reação 3):



- (ii) íons de cobre e zinco recém liberados reagem rapidamente com as moléculas do ácido mirístico, existindo, além da formação de um carboxilato de cobre, conforme descrito na reação 2, a formação de um carboxilato de zinco (reação 4):



Através da figura 14 é apresentada uma possível geometria do carboxilato de cobre e de zinco.

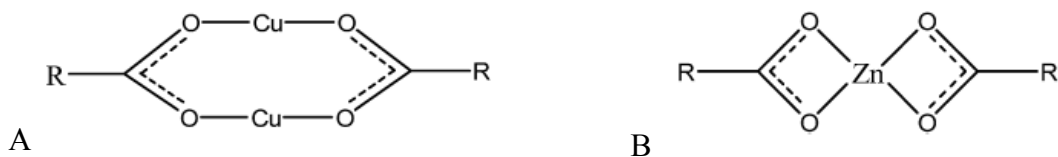


Figura 14 – Estrutura química da possível geometria formada após reação do grupo $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{12}\text{COO}^-$ com: (A) Cobre; (B) Zinco. (ZHANG et al., 2011)

1.3 TÉCNICAS ELETROQUÍMICAS UTILIZADAS PARA AVALIAÇÃO DE PROCESSOS CORROSIVOS

1.3.1 Curvas de polarização

Quando um metal é imerso em uma solução (eletrólito), a diferença de potencial químico entre o elemento na forma de metal e seus cátions na solução faz com que os íons metálicos se dissolvam ou os íons da solução se incorporem ao metal, gerando uma diferença de potencial elétrico entre a fase sólida e a fase líquida (GEMELLI, 2001) após a separação de cargas na interface. Após um tempo relativamente curto, estabelece-se uma situação de equilíbrio ou estado estacionário, caracterizado pela formação da dupla camada elétrica. Nesta condição, a reação eletroquímica responsável pela formação da dupla camada elétrica ocorre, na mesma velocidade i_o , tanto no sentido da oxidação quanto da redução, estabelecendo, assim, um potencial de equilíbrio E^o característico desta reação.

Por outro lado, qualquer situação (como, por exemplo, a imposição de um potencial externo) que afaste o sistema da situação de equilíbrio, isto é, quando as reações de redução ou oxidação ocorrem com velocidades distintas, se diz que o eletrodo sofreu uma polarização.

A diferença entre o potencial de equilíbrio (E_o) e o novo potencial (E) é chamada de sobretensão (η) e é determinada pela equação:

$$\eta = E - E_o \quad (\text{Equação 6})$$

A polarização pode ser tanto catódica quanto anódica. Se o eletrodo se polariza no sentido de assumir um potencial mais negativo, haverá o incentivo de reações catódicas, o eletrodo se diz polarizado catodicamente e a sobretensão do eletrodo será negativa (η_c). Se o eletrodo se polariza no sentido de assumir um potencial mais positivo, haverá o incentivo de reações anódicas, o eletrodo se diz polarizado anodicamente e a sobretensão do eletrodo será positiva (η_a).

Experimentalmente faz-se o uso de uma fonte externa para a aplicação de potenciais no eletrodo em estudo. Com a ajuda de um potenciostato, aplicam-se valores discretos,

crecentes ou decrescentes, ao potencial de eletrodo e, em cada potencial, determina-se o corresponde valor de densidade de corrente.

A corrente resultante no eletrodo, independentemente do tipo de reação resultante que esteja ocorrendo, é dada pela equação de Butler-Volmer:

$$i = i_o \left[\exp \frac{\alpha z F \eta}{RT} - \exp \frac{-(1-\alpha) z F \eta}{RT} \right] \quad (\text{Equação 7})$$

Simplificando a equação acima, temos que para sobretensões elevadas (> 30 mV), o segundo termo é desprezível, assim:

$$i = i_o \left[\exp \frac{\alpha z F \eta}{RT} \right] \quad (\text{Equação 8})$$

Ou rearranjando os termos, temos:

$$\eta_a = \frac{2,303RT}{\alpha z F} \log \frac{i_a}{i_o} \quad (\text{Equação 9})$$

Denominando $b_a = \frac{2,303RT}{\alpha z F}$ como declive de Tafel anódico, obtemos a equação de

Tafel:

$$\eta_a = b_a \log \frac{i_a}{i_o} \quad (\text{Equação 10})$$

Já para sobretensões menores (< -30 mV), o primeiro termo é desprezível, assim temos que:

$$i = i_o \left[\exp \frac{-(1-\alpha) z F \eta}{RT} \right] \quad (\text{Equação 11})$$

Ou rearranjando os termos, temos:

$$\eta_c = -\frac{2,303RT}{(1-\alpha) z F} \log \frac{i_c}{i_o} \quad (\text{Equação 12})$$

Denominando $b_c = \frac{2,303RT}{(1-\alpha)zF}$ como declive de Tafel catódico, obtemos a equação:

$$\eta_c = b_c \log \frac{|i_c|}{i_o} \quad (\text{Equação 13})$$

A representação gráfica em diagramas de potencial de eletrodo (E) *versus* densidade de corrente (i) é denominada curvas de polarização. Contudo, como a equação de Tafel é de natureza logarítmica, uma das maneiras mais convenientes de apresentar as curvas de polarização é em um diagrama E *versus* $\log |i|$. A principal vantagem deste tipo de diagrama é que se usam as equações das retas de Tafel. Além disso, conforme observado na figura 15, aparecem todos os coeficientes da equação: os declives de Tafel são os declives das retas, enquanto a densidade de corrente de corrosão i_{corr} é o intercepto das retas com o eixo de $\log |i|$ passando pelo potencial, E_{corr} . Normalmente se toma a extrapolação da reta catódica de Tafel até o E_{corr} .

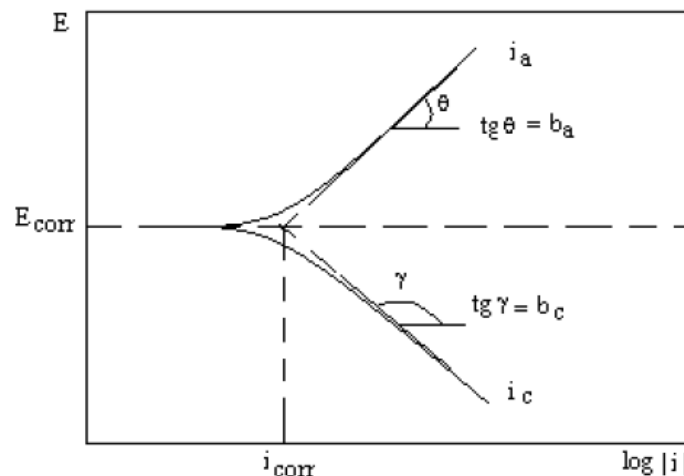


Figura 15 – Curvas de polarização anódica e catódica em um diagrama logarítmico (WOLYNEC, 2003).

1.3.2 Resistência de polarização linear

A velocidade de corrosão de uma reação pode ser obtida através das curvas de polarização, contudo este método possui algumas dificuldades práticas como interferência da queda ôhmica ou da polarização por concentração.

Assim, simplificando a equação de Butler-Volmer, ao aplicar ao sistema uma variação de potencial pequena, a resposta de corrente obtida será mais linear, caracterizando, assim, a técnica de resistência de polarização linear (R_p).

A equação de Stern-Geary é a base do método de polarização linear para a medida da taxa de corrosão:

$$i_{corr} = \frac{b_a \cdot b_c}{2,303(b_a + b_c)} \cdot \frac{1}{R_p} \quad (\text{Equação 14})$$

É importante ressaltar que neste método se deve conhecer, previamente, os valores dos declives de Tafel.

Considerando resultados experimentais prévios em que foi observada uma boa correlação empírica entre os valores de $\Delta E / \Delta i$, obtidos para pequenos valores de ΔE e a velocidade de corrosão avaliada por perda de massa, em 1958, Stern propôs que a determinação da resistência de polarização poderia ser feita em uma única medida (ΔE , Δi) desde que ΔE fosse suficientemente pequeno (valores menores que 10 mV), visto que próximo à curva $\Delta E = f(\Delta i)$ é aproximadamente linear (WOLYNEC, 2003):

$$R_p = \left(\frac{d\Delta E}{d\Delta i} \right)_{\Delta i=0} \cong \frac{\Delta E}{\Delta i} \quad (\text{Equação 15})$$

Em outras palavras o que se propõe é que o valor de R_p é a tangente do gráfico de E x $i_{aplicada}$.

Esta técnica é a base de diversos equipamentos comerciais utilizados para monitorar as taxas de corrosão nas indústrias, uma vez que ela responde, instantaneamente, à mudanças na corrosividade do meio. Assim, se o valor de R_p diminuir, significa que a corrosão do meio aumentou.

1.3.3 Espectroscopia de impedância eletroquímica (EIE)

Os métodos apresentados anteriormente, curvas de polarização e resistência de polarização linear, eram caracterizados pela aplicação de um potencial e medição de uma corrente contínua de resposta. No caso da técnica de espectroscopia de

impedância eletroquímica, se aplica um potencial alternado resultando uma corrente alternada.

Esta técnica apresenta diversas vantagens com relação às técnicas de corrente contínua como, por exemplo:

- As propriedades do eletrodo não são alteradas uma vez que os sinais utilizados são pequenos;
- Mesmo para meios com baixa condutividade elétrica (por exemplo, soluções alcoólicas) é possível estudar as reações de corrosão e medir suas taxas;
- A resistência de polarização e a capacitância da dupla camada podem ser determinadas na mesma medida.

A medida de impedância é feita em uma ampla faixa de frequências, uma vez que o eletrodo responderá na mesma faixa à da aplicação de uma perturbação de potencial ou de corrente, porém com uma possível defasagem entre os sinais de corrente e de potencial (AOKI DE MELO, 2009).

Em um circuito de corrente alternada, o potencial elétrico $E(w)$ varia com o tempo t de acordo com a expressão:

$$\Delta E(w) = E_o \text{sen}(wt) \quad (\text{Equação 16})$$

onde $w = 2\pi f$, sendo f a frequência que a corrente alternada oscila, medida em Hertz (Hz).

A resposta da corrente elétrica $I(w)$ a esta oscilação do potencial se dá conforme a expressão:

$$\Delta I(w) = I_o \text{sen}(wt + \Phi) \quad (\text{Equação 17})$$

onde Φ é a defasagem da corrente com relação ao potencial, sendo conhecido como ângulo de fase.

A relação entre o potencial e a corrente pode ser expressa pela expressão:

$$\Delta E(w) = Z(w) \cdot \Delta I(w) \quad (\text{Equação 18})$$

onde Z é denominado impedância, sendo medido em ohms (Ω).

A impedância também pode ser expressa da seguinte maneira:

$$Z(\omega) = \frac{\Delta E}{\Delta I} \cdot e^{(j\Phi)} \quad (\text{Equação 19})$$

onde j é o operador de números complexos e $j \equiv \sqrt{-1} \equiv e^{j\Phi}$ indica uma rotação de Φ no sentido anti-horário em relação ao eixo X .

Como $e^{j\Phi} = \cos \Phi + j \operatorname{sen} \Phi$, temos que:

$$Z(\omega) = \frac{\Delta E}{\Delta I} (\cos \Phi + j \operatorname{sen} \Phi) \quad (\text{Equação 20})$$

onde ΔE e ΔI correspondem à amplitude dos sinais de perturbação e de resposta e Φ à defasagem entre o sinal de corrente e o potencial.

Para caracterizar uma impedância Z , é preciso especificar seu módulo $|Z|$, o ângulo de fase Φ e a frequência f (Hertz). A impedância é uma grandeza vetorial e poder expressa em coordenadas polares, sendo as representações mais utilizadas os diagramas de Nyquist e de Bode.

Nos diagramas de Nyquist, os valores experimentais de $z'(\omega)$ e $z''(\omega)$ são representados diretamente em um gráfico de $-z''$ versus z' , resultando em um gráfico semelhante ao observado na figura 16, para um circuito simples. O diagrama é caracterizado por um semicírculo de raio $0,5R_f$ e centro em $R_s + 0,5R_f$. Os pontos que correspondem a baixos valores de ω estão no lado direito do semicírculo, sendo que o ponto correspondente a $\omega = 0$ está sobre o eixo z' (real) e é igual a R_s (resistência de polarização) + R_f (resistência ôhmica). Na medida em que ω cresce, os pontos se deslocam para a esquerda, passam pelo ponto indicado como $\omega_{\text{máx}}$ e, para valores tendendo ao infinito, voltam a se aproximar do eixo z' (real) no ponto indicado por R_s (WOLYNEC, 2003).

Os diagramas de Bode consistem na representação do $\log |Z|$ versus $\log \omega$ e de Φ versus $\log \omega$. Os valores de R_s e R_f podem ser determinados a partir dos patamares horizontais observados na figura 16.

Além disso, o valor de C_{dl} pode ser determinado por meio da extrapolação desta reta em $\omega = 1$ (ou $\log \omega = 0$), pois se pode provar que neste caso $|Z| = \frac{1}{C_{dl}}$ (WOLYNEC, 2003).

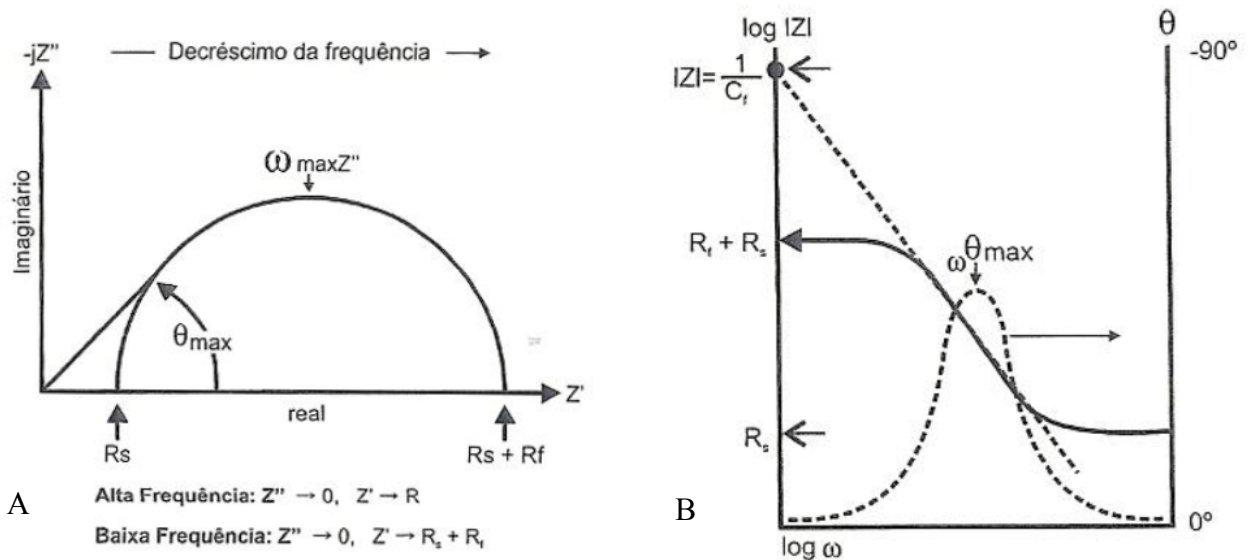


Figura 16 – Representação de um sistema metal/solução. (A) Diagrama de Nyquist e (B) Diagrama de Bode (AOKI, DE MELO, 2009).

É importante destacar que, além de resistores, é possível que um circuito elétrico contenha também capacitores e indutores. Com isso, as representações apresentadas na figura 16 poderão assumir configurações distintas, dependendo do circuito elétrico equivalente utilizado para representar as medidas.

1.4 TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO SUPERFICIAL DA CAMADA PROTETORA FORMADA

1.4.1 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

O microscópio eletrônico de varredura (MEV) é um tipo de microscópio eletrônico, capaz de produzir imagens de alta resolução sobre a morfologia de uma

superfície e identificar de elementos químicos de uma amostra sólida, caso tenha uma microsonda de EDS (energia dispersiva de raios X), possibilitando a caracterização de materiais em escala micrométrica e nanométrica.

O princípio de um microscópio eletrônico de varredura consiste em utilizar um feixe de elétrons de pequeno diâmetro para explorar a superfície da amostra, ponto a ponto, por linhas sucessivas e transmitir o sinal do detector a uma tela, cuja varredura está perfeitamente sincronizada com aquela do feixe incidente (DEVADID et al., 2007).

Através da figura 17 é possível observar os principais componentes do MEV.

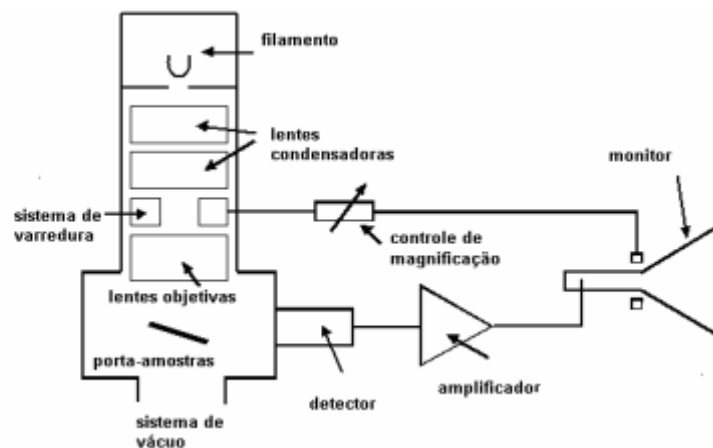


Figura 17 – Representação esquemática dos principais componentes do MEV (DEVADID et al., 2000)

Os tipos de sinais produzidos pela interação entre o feixe de elétrons e a amostra são os elétrons secundários, os elétrons retroespalhados, os elétrons Auger, os raios X característicos e outros fótons de variadas energias (LEAL, 2000).

Os elétrons Auger e os raios X característicos podem ser medidos simultaneamente e em princípio fornecem informações sobre a composição da amostra, já os elétrons retroespalhados e os elétrons secundários são os responsáveis pela formação da imagem, fornecendo a morfologia da superfície estudada.

1.4.2 Espectroscopia no Infravermelho

A espectroscopia de Infravermelho é uma técnica não destrutível baseada na vibração dos átomos de uma molécula.

A radiação infravermelha corresponde à parte do espectro eletromagnético entre as regiões do visível e das micro-ondas. As radiações eletromagnéticas são constituídas por partículas chamadas fótons, sendo que a energia de um fóton é proporcional à frequência da radiação, segundo a seguinte reação:

$$E = h \cdot \nu \quad (\text{Equação 21})$$

onde h corresponde à constante de Planck e ν à frequência da radiação que pode ser definida como:

$$\nu = \frac{c}{\lambda} \quad (\text{Equação 22})$$

onde c corresponde à velocidade da luz no vácuo e λ ao comprimento de onda.

Quando uma radiação eletromagnética atinge um material, ela pode tanto ser transmitida quanto absorvida, dependendo da sua frequência e da estrutura do material. Quando o material absorve a radiação, ele experimenta uma transição energética, em que a energia de uma transição se relaciona com a frequência de uma radiação por:

$$E_{final} - E_{inicial} = h \cdot \frac{c}{\lambda} \quad (\text{Equação 23})$$

A radiação da região do infravermelho não tem energia suficiente para excitar transições eletrônicas, como é o caso das radiações UV. Ela somente tem energia suficiente para excitar transições entre estados de energia vibracionais ou rotacionais, que envolvem pequenas variações de energia.

É uma técnica baseado no fato de que as ligações químicas das substâncias possuem frequências de vibração específicas, as quais correspondem a níveis de energia da molécula, os chamados níveis vibracionais (SKOOG et al., 1992).

As vibrações podem ser classificadas nas categorias de estiramento ou deformação angular e podem ser simétricas ou assimétricas. As vibrações de deformação podem

ser de quatro tipos: deformação simétrica no plano ("scissoring), deformação assimétrica no plano ("rocking), deformação simétrica fora do plano ("wagging) ou deformação assimétrica fora do plano ("twisting).

A porção de maior utilidade para a análise de grupos funcionais de estruturas orgânicas, está situada entre 4000 e 400 cm^{-1} . Um gráfico do comprimento de onda da radiação incidente sobre um material em relação a alguma medida da radiação absorvida é o espectro de absorção.

Este espectro é obtido incidindo radiação no infravermelho em uma amostra e determinando qual fração da radiação incidente será absorvida, ou seja, os picos de energia observados correspondem à frequência de vibração de uma parte da molécula de uma amostra estudada (STUART, 2004), sendo que a identificação de compostos é possível através de comparações com espectros de compostos conhecidos.

1.4.3 Espectroscopia Raman

A espectroscopia Raman é uma técnica não destrutiva que permite a caracterização química de uma amostra, sem exigir uma preparação prévia complexa da mesma. Sua análise se baseia no exame da luz dispersada por um material ao incidir nele um feixe de luz monocromática.

Ao atingir um material, o feixe é espalhado e sai da amostra com um determinado ângulo. Este espalhamento pode ser caracterizado como elástico ou inelástico (DE FARIA, 1997).

O espalhamento de Rayleigh é resultante das colisões elásticas entre as moléculas e os fótons e não provoca mudanças nos níveis de energia vibracional e/ou rotacional da molécula.

O espalhamento Raman é resultante das colisões inelásticas, onde a luz emitida é espalhada em uma frequência diferente da luz incidente, sendo esta diferença correspondente à energia com que átomos presentes na amostra estão vibrando. Assim, o espalhamento Raman possibilita a obtenção de um espectro vibracional que é

capaz de identificar, na amostra estudada, as moléculas presentes e seus grupos funcionais. Este espectro vibracional é a base da espectroscopia Raman.

Na prática, um feixe de radiação laser de baixa potência é usado para iluminar pequenas áreas do objeto de interesse e, ao incidir sobre a área definida, é espalhado em todas as direções, sendo que uma pequena parcela dessa radiação é espalhada inelasticamente, ou seja, com frequência (ou comprimento de onda) diferente da incidente. Esse fenômeno foi observado experimentalmente em 1928 por Chandrasekhara Venkata Raman, na Índia, sendo, por esse motivo, chamado de efeito Raman.

1.4.4 Difração de Raios X

A difratometria de raios X é uma das principais técnicas utilizadas na caracterização microestrutural de compostos cristalinos.

Os raios X correspondem à parte do espectro eletromagnético entre as regiões dos raios-gama e raios ultravioleta. Quando um feixe de raios X monocromáticos incide sobre um material cristalino ocorre o fenômeno da difração. Os fótons de raios X, após colisão com o elétron, mudam sua trajetória, mantendo, porém, a mesma fase e energia do fóton incidente, ou seja, a onda eletromagnética é instantaneamente absorvida pelo elétron e reemitida (KAHN, notas de aula).

Considerando dois ou mais planos de uma estrutura cristalina, as condições para que ocorra a difração de raios X vão depender da diferença de caminho percorrida pelos raios X e o comprimento de onda da radiação incidente. Esta condição é esquematizada na figura 18 e é expressa pela lei de Bragg:

$$n \cdot \lambda = 2 \cdot d \cdot \sin\theta \quad (\text{Equação 24})$$

onde n corresponde a ordem de difração, λ ao comprimento de onda da radiação incidente, d à distância interplanar para o conjunto de planos hkl (índice de Miller) da

estrutura cristalina e θ ao ângulo de incidência dos raios X (medido entre o feixe incidente e os planos cristalinos).

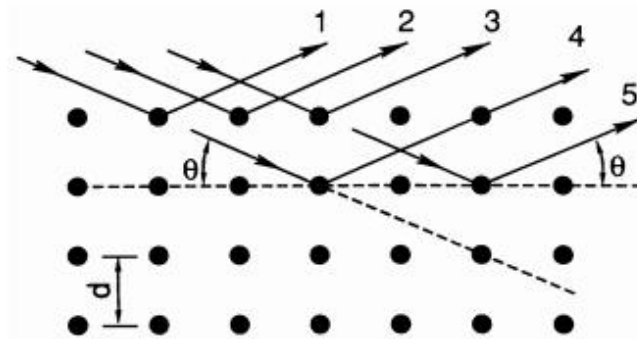


Figura 18 – Representação esquemática da difração de raios X por um cristal (KAHN, notas de aula).

A principal aplicação da difratometria de raios X é a identificação de compostos cristalinos, sejam eles orgânicos ou inorgânicos, uma vez que os planos de difração e suas respectivas distâncias interplanares, bem como as densidades de átomos ao longo de cada plano cristalino, são características específicas e únicas de cada substância cristalina, assim como o padrão difratométrico por ela gerado.

2. MATERIAIS E MÉTODOS

A fim de avaliar e caracterizar a formação da película hidrofóbica sobre o corpo-de-prova, seis conjuntos principais de ensaios foram realizados: (i) ativação do substrato e criação do padrão de rugosidade adequado; (ii) avaliação *in situ* da formação da camada protetora em solução alcoólica de ácido mirístico; (iii) persistência, em solução de NaCl, do filme formado e a influência do tempo de imersão prévio em solução de ácido mirístico; (iv) avaliação da persistência do filme formado após fixado o tempo de imersão adequado; (v) estudo da hidrofobicidade da camada formada; e (vi) caracterização das camadas protetoras formadas por espectroscopia Raman e na região do Infravermelho além da difração por raios X.

2.1 MATERIAIS

2.1.1 Corpos-de-prova

Foram avaliados os seguintes metais: cobre eletrolítico, latão e aço carbono.

O cobre eletrolítico foi utilizado como substrato principal, sendo o latão 70-30 e o aço carbono 1010, adquiridos no comércio, utilizados para avaliação da influência do cobre na formação da camada hidrofóbica.

Para o estudo de monitoramento *in situ* da formação da camada hidrofóbica, as amostras foram cortadas no formato quadricular com área exposta de 1 cm² e embutidas em resina epóxi.

Para os estudos de otimização do tempo de imersão em solução de ácido mirístico e persistência do filme formado, os corpos-de-prova foram cortados em forma retangular com dimensões de 20 mm por 25 mm.

2.1.2 Soluções de ácido mirístico para formação da camada hidrofóbica

Para a formação da película hidrofóbica, todos os ensaios foram realizados utilizando solução alcoólica de 0,06 mol/L de ácido mirístico (CH₃(CH₂)₁₂COOH), uma vez que

esta concentração otimizaria a formação da camada hidrofóbica, de acordo com estudos prévios realizados por KOSEV et al. (2010) e LIU et al. (2006).

As soluções foram preparadas no mesmo dia em que seriam utilizadas, a partir de ácido mirístico sólido 100% puro, grau reagente, e álcool etílico absoluto (teor alcoólico mínimo de 99,5%).

2.1.3 Eletrólitos

Para os ensaios eletroquímicos, as seguintes soluções foram utilizadas como eletrólito:

- Meio salino agressivo: solução de 3,5% em massa de NaCl – segundo LIU et al. (2006) e ZHU et al. (2007) este tem sido o meio estudado com mais frequência;
- Meio salino brando: solução de 0,7% em massa de NaCl ou 0,1mol/L;
- Solução alcoólica de 0,06 mol/L de ácido mirístico, utilizada na avaliação *in situ* da formação da camada protetora em solução alcoólica de ácido mirístico.

2.2 MÉTODOS

2.2.1 Tratamento superficial

Em todas as etapas, como tratamento superficial, os corpos-de-prova foram lixados utilizando lixas de carboneto de silício com granas 400, 600 e 1200. Posteriormente, foram lavados com água destilada, álcool e acetona e secos em jato de ar quente.

2.2.2 Ativação dos substratos metálicos e criação do padrão de rugosidade adequado

Para eliminar impurezas e óxidos superficiais e criar o padrão de rugosidade adequado à criação de uma camada hidrofóbica, a primeira etapa dos ensaios consistia na ativação dos substratos.

Seguindo a recomendação de LIU et al. (2006) e KOSEV et al. (2010), para as amostras de cobre e latão, a ativação consistiu em imergir os corpos-de-prova, por 30 segundos, em solução de 7,0 mol/L de ácido nítrico (HNO_3).

Para as amostras de aço carbono, os corpos-de-prova foram imersos, por 120 segundos, em solução de 0,1 mol/L de ácido clorídrico (HCl).

Posteriormente, após imersos nas respectivas soluções de ativação, os corpos-de-prova foram lavados com água, álcool puro e, imediatamente, imersos em solução alcoólica de ácido mirístico para formação da camada hidrofóbica.

2.2.3 Avaliação *in situ* da formação da camada hidrofóbica em solução alcoólica de ácido mirístico sobre cobre

Este ensaio foi realizado utilizando cobre como substrato.

Todos os ensaios foram realizados à temperatura ambiente, sendo utilizado o potenciostato/galvanostato Gamry modelo Reference 600.

O corpo-de-prova pré-ativado foi imerso em solução alcoólica de 0,06 mol/L de ácido mirístico e o sistema monitorado por até 48 horas.

A fim de minimizar a queda ôhmica e os consequentes ruídos nas medidas eletroquímicas e possibilitar a obtenção de resultados coerentes, como o meio utilizado era uma solução alcoólica altamente resistiva, foi necessário embutir o metal e assegurar que o contra-eletrodo (placa de platina) e o corpo-de-prova estariam posicionados paralelamente e que estivessem próximos entre si e do eletrodo de referência (Ag/AgCl – em solução saturada de KCl).

2.2.4 Persistência em solução de NaCl do filme formado e a influência do tempo de imersão prévia em solução de ácido mirístico na proteção contra a corrosão para os diferentes metais.

Os ensaios de avaliação do tempo de imersão objetivaram avaliar a persistência da camada hidrofóbica formada quando os corpos-de-prova permaneciam imersos por tempos mais longos na solução alcoólica de ácido mirístico.

Todos os ensaios foram realizados à temperatura ambiente, sendo utilizado o potenciostato/galvanostato EG & G/PAR modelo 273.

Como procedimento padrão, antes do início de cada ensaio, foram realizados os ensaios de monitoramento do OCP por 60 minutos a fim de atestar a estabilidade do sistema.

Em seguida, foram realizados os ensaios de EIE, fixando a faixa de frequência de 10 mHz a 50 kHz, a amplitude de perturbação do potencial de 10 mV (rms) e os intervalos de aquisição de dados em 10 pontos por década de frequência.

Posteriormente foram realizados os ensaios de resistência de polarização linear (R_p) com velocidade de varredura igual a $0,167 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$, com sobretensões de $-0,02\text{V}$ a $+0,02\text{V}$ em relação ao potencial de circuito aberto, E_{oc} .

Por fim, foi realizado o levantamento das curvas de polarização. Os parâmetros utilizados foram: velocidade de varredura de $0,5 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ e com sobretensões de $-0,250\text{V}$ a $+0,250\text{V}$ em relação ao E_{oc} .

Inicialmente os substratos pré-preparados e ativados eram imersos em recipientes individuais em solução alcoólica $0,06 \text{ mol/L}$ de ácido mirístico. Após o tempo de imersão pré-fixado, os corpos-de-prova eram retirados desta solução, lavados com álcool etílico puro e secos com jato de ar quente.

Os ensaios eletroquímicos foram realizados utilizando, como eletrólito, solução salina de 3,5% em massa de NaCl em uma célula eletroquímica clássica de três eletrodos, que limitava a área exposta do corpo-de-prova a 1 cm^2 e que tinha como eletrodo de referência Ag/AgCl (com solução saturada de KCl) e um placa de platina, de grande área exposta, como contra eletrodo.

No que se refere aos ensaios da avaliação da camada protetora formada, cada ensaio foi realizado a partir de corpos-de-prova diferentes, objetivando monitorar a formação da camada protetora, com o intuito de fixar um tempo de imersão adequado para o ensaio de persistência do filme formado. Este parâmetro foi determinado da seguinte forma:

- Tanto para cobre quanto para latão, o critério utilizado foi baseado em duas premissas: acompanhar, a olho nu, a formação da camada hidrofóbica a fim de determinar o tempo máximo onde não era observado o aparecimento de pontos esverdeados sobre o substrato e monitorar os resultados eletroquímicos obtidos, garantindo que, neste tempo de imersão adequado, a película formada oferecesse proteção contra efeitos corrosivos;
- Para aço carbono, o tempo de imersão adequado foi obtido através dos ensaios de hidrofobicidade da camada protetora, fixado a partir do tempo de imersão em que se obtiveram medidas de ângulo de contato máximas, além de resultados eletroquímicos que garantissem que, no tempo de imersão adequado, a película formada oferecesse proteção contra efeitos corrosivos.

2.2.5 Avaliação da persistência do filme formado após fixado o tempo de imersão adequado para diferentes metais

Após fixado o tempo de imersão adequado em solução de ácido mirístico, os ensaios de persistência da camada protetora foram obtidos a partir de um único corpo-de-prova, sendo o sistema monitorado por até 24 horas de imersão em meio de NaCl 3,5% m/m.

Foram realizadas medidas de espectroscopia de impedância eletroquímica e resistência de polarização linear. A célula eletroquímica, os equipamentos utilizados e os parâmetros utilizados em cada ensaio foram os mesmos do ensaio anterior.

A figura 19 apresenta um esquema da sequencia de ensaios realizados.

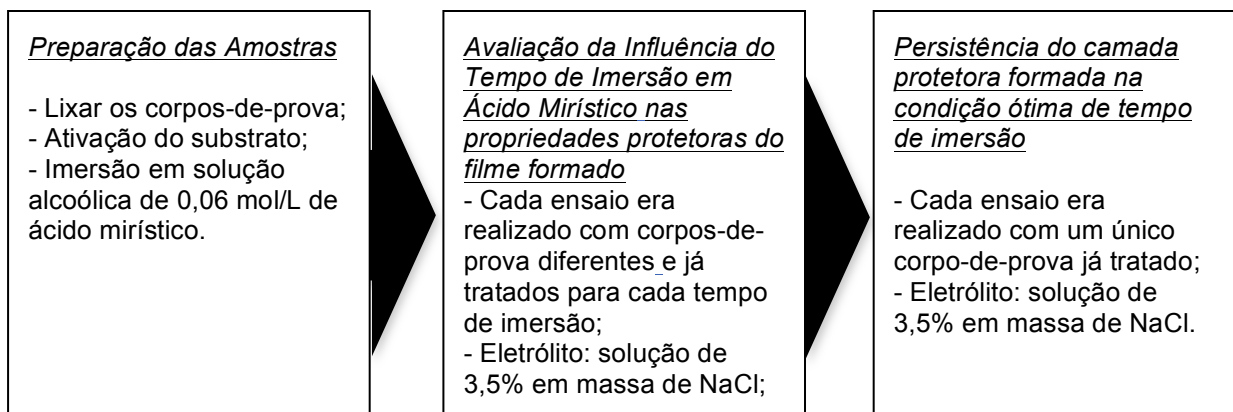


Figura 19 – Representação esquemática da sequência dos ensaios realizados.

2.2.6 Estudo da hidrofobicidade da camada protetora formada

A fim de comprovar a hidrofobicidade do filme formado, foram realizadas medidas de ângulo de contato, utilizando o equipamento goniômetro DataPhysics modelo OCA 20, método da gota pendente utilizando água.

Os corpos-de-prova pré-tratados, após imersão por um período pré-determinado em solução alcoólica de 0,06 mol/L de ácido mirístico, eram lavados com álcool etílico puro e secos em jato de ar quente.

Foram realizadas cinco medidas em cada corpo de prova a fim de avaliar toda a extensão da área onde a película hidrofóbica foi formada e, depois, calculado o valor médio.

Em todos os ensaios, o volume da gota de água foi de 16 μL .

2.2.7 Caracterização morfológica da camada protetora por MEV

As imagens obtidas da microscopia eletrônica de varredura (MEV) foram feitas na Central Analítica do Instituto de Química da Universidade de São Paulo com o microscópio FEG-MEV (Field Emission Gun - Scanning Electron Microscope) da marca JEOL, modelo JSM 7401F.

2.2.8 Obtenção de espectros no Infravermelho da camada protetora

Os ensaios foram realizados no Laboratório de Espectroscopia Molecular Hans Stammreich do Departamento de Química da Universidade de São Paulo.

Os espectros foram obtidos no equipamento Bruker – modelo ALPHA com ótica de KBr e detector DTGS. As análises foram realizadas por FTIR-ATR em acessório da Bruker (Platinum - ATR com cristal de diamante) de única reflexão.

Todos os espectros obtidos tem resolução de 3 cm^{-1} e resultaram da co-adição de 50 varreduras.

2.2.9 Obtenção de espectros Raman da camada protetora

Os ensaios foram realizados no Laboratório de Espectroscopia Molecular Hans Stammreich do Departamento de Química da Universidade de São Paulo.

Os espectros, com radiação excitante de 785 nm, foram obtidos, a temperatura ambiente, no Espectrômetro Renishaw InVia (Renishaw, New Mills, Wotton-under-Edge, UK) acoplado a um microscópio Leica (BTH2, Leica Microsystems GmbH, Ernst-Leitz-Strabe, Germany).

Foi utilizada lente de 50x, caminho longo, com abertura numérica 0,75, potência do laser na amostra de 0,75 mW e 10s de aquisição.

2.2.10 Caracterização da composição da camada protetora via difratometria de raios X (DRX)

As medidas de difratometria de raios X (DRX) foram realizadas na Central Analítica do Instituto de Química da Universidade de São Paulo.

Os ensaios foram realizados com um difratômetro da marca Rigaku(R), modelo Miniflex(R), utilizando raios X gerados pelo decaimento $K\alpha$ em um anodo de Cu, operando em 30 kV de tensão, 15 mA de corrente e empregando um filtro de Ni. Uma faixa de varredura de 2θ entre $4,0^\circ$ e $90,0^\circ$ foi utilizada, a um passo de $0,02^\circ$ por segundo.

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

No presente trabalho foi estudado: (i) a influência do processo de ativação no padrão de rugosidade obtido; (ii) a variação do tempo de imersão em solução alcoólica 0,06 mol/L de ácido mirístico na cinética de formação da camada adsorvida; (iii) o grau de proteção da camada formada contra a corrosão em função do tempo de imersão; (iv) sua persistência em meio salino; (v) avaliação da hidrofobicidade da camada protetora formada e (vi) caracterização das camadas protetoras formadas por espectroscopia Raman e na região do Infravermelho além da difração por raios X.

Os resultados obtidos em cada estudo serão apresentados a seguir.

3.1 ATIVAÇÃO DOS SUBSTRATOS METÁLICOS E CRIAÇÃO DA CONFIGURAÇÃO DE RUGOSIDADE ADEQUADA

Conforme observado por Cassie-Baxter, é necessário criar uma configuração de rugosidade homogênea que formará a base da criação de camadas com hidrofobicidade elevada. Assim, a etapa inicial de todos os ensaios realizados consistia em lixar todos os substratos a fim de homogeneizar a superfície metálica e, posteriormente, criar a condição de rugosidade através de imersão em soluções ácidas: ácido clorídrico para aço carbono e ácido nítrico para cobre e latão.

Através de imagens obtidas via microscopia eletrônica de varredura (MEV) e apresentadas na figura 20, é possível observar a superfície do aço carbono lixada e com aparência superficial homogênea (figura 20A) e, após imersão em ácido clorídrico, já com a configuração de rugosidade formada (figuras 20B e 20C). Nota-se que a ativação criou uma configuração de rugosidade que não é tão acentuada, que, de certa forma, acompanha as ranhuras feitas pelo lixamento anterior.

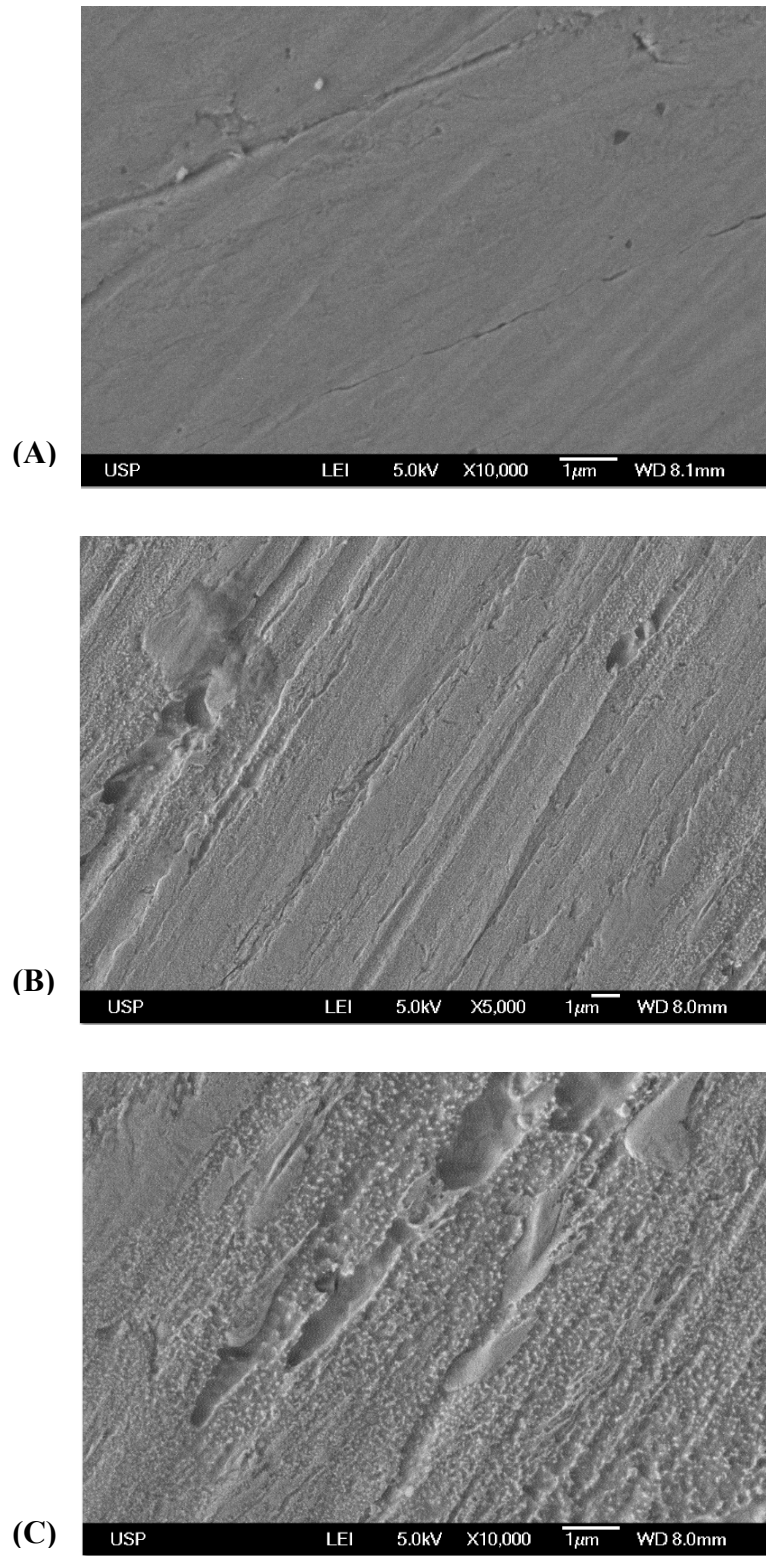
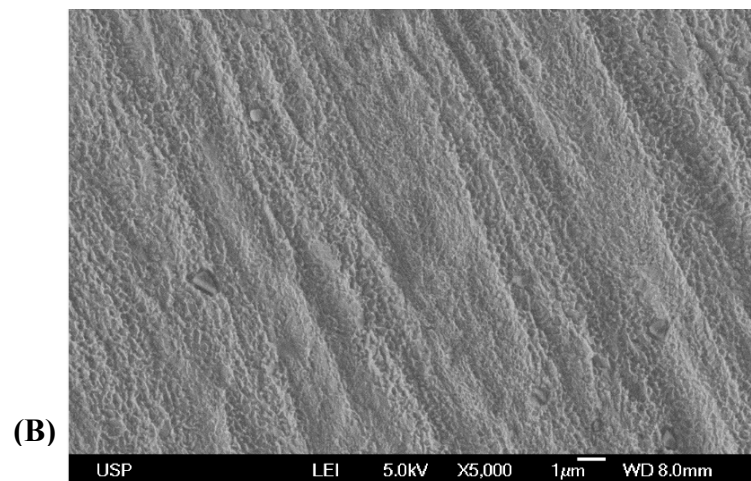
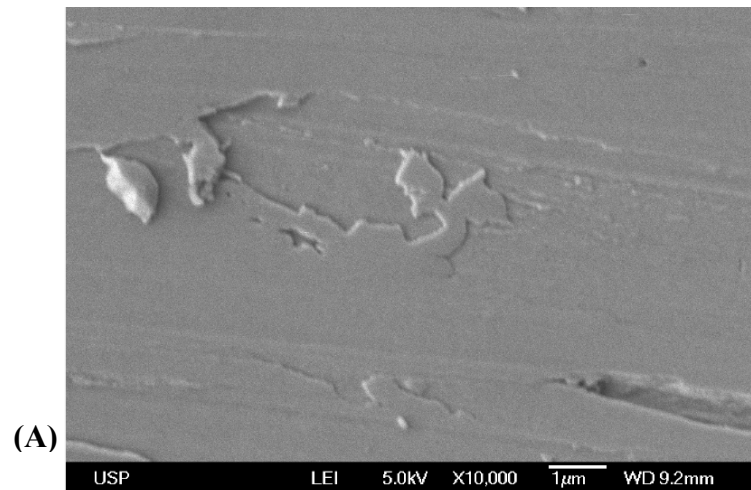


Figura 20 – Imagens obtidas via MEV para aço carbono (A) puro, lixado – aumento 10.000x; (B) ativado – aumento 5.000x; (C) ativado – 10.000x

Na figura 21 é possível observar imagens obtidas via MEV para cobre antes e após a ativação. Na figura 21A observa-se a superfície do cobre lixada e nas figuras 21B e 21C a superfície do cobre após imersão em ácido nítrico, onde é possível observar o padrão de rugosidade formado. Nota-se que o perfil de rugosidade é maior que aquele formado sobre o aço, com ataque mais profundo ao substrato de cobre.



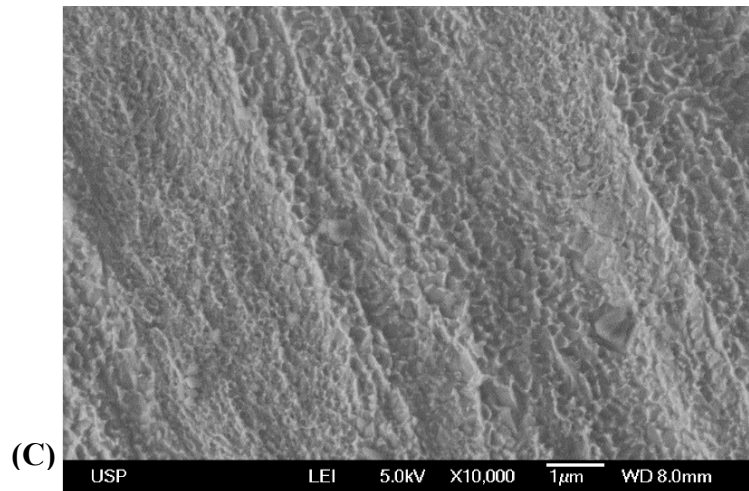
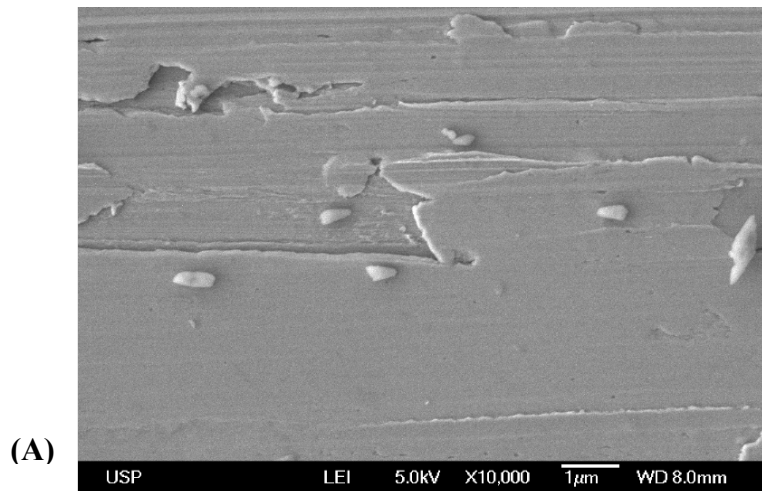


Figura 21 – Imagens obtidas via MEV para cobre (A) puro, lixado – aumento 10.000x; (B) ativado – aumento 5.000x; (C) ativado – 10.000x

Na figura 22 são apresentadas as imagens obtidas via MEV para latão. É interessante observar que, mesmo empregando um processo de ativação semelhante ao do cobre, o padrão de rugosidade apresentado pelo latão, nas figuras 22B e 22C, foi diferente, tendo o ataque um padrão mais geométrico, e um perfil de rugosidade mais acentuado, evidenciando a influência do zinco no ataque da liga de Cu-Zn, neste processo de ativação.



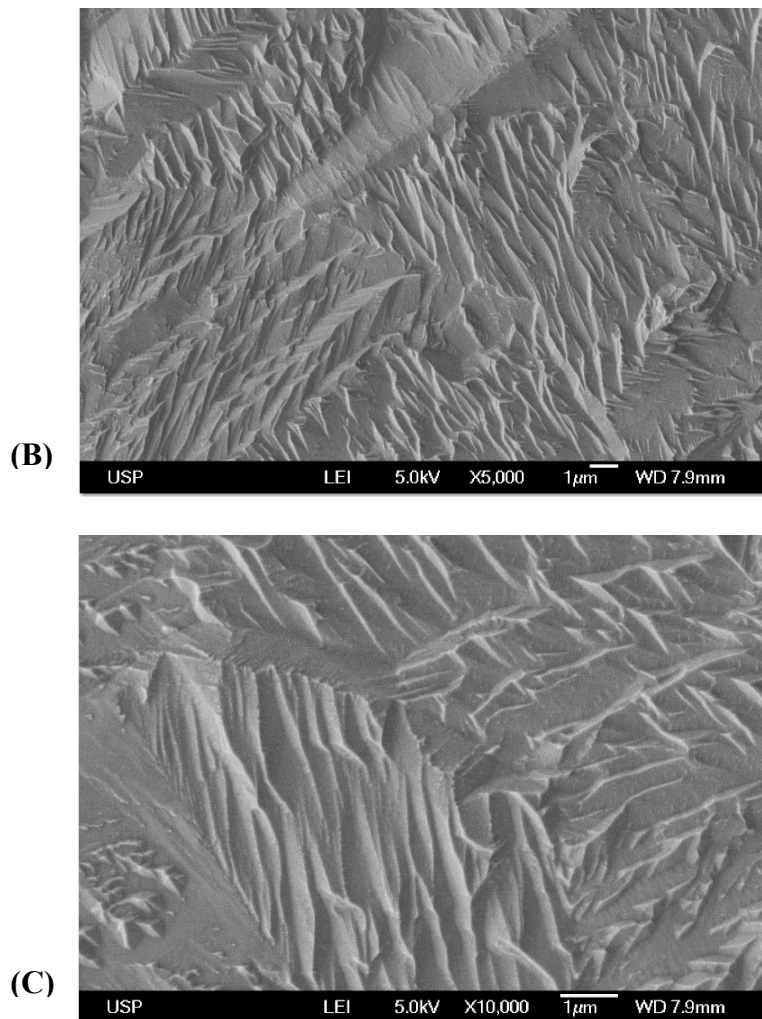


Figura 22 – Imagens obtidas via MEV para latão (a) puro, lixado – aumento 10,000x; (b) ativado – aumento 5,000x; (c) ativado – 10,000x

Pela comparação dos perfis ou configurações de rugosidade criados durante a ativação, é possível presumir que a camada hidrofóbica formada sobre aço carbono terá uma eficiência menor, uma vez que o padrão de rugosidade formado não foi tão acentuado e muito distante da configuração ideal exibido pela *rosa sinensis* (ver figura 2B).

Já com relação ao cobre e latão, verifica-se que o padrão formado sobre cobre é mais parecido com o observado sobre a *rosa sinensis* (conforme visto na figura 2B) do que o obtido pelo latão. Por este motivo, espera-se que a película formada sobre cobre tenha uma hidrofobicidade mais elevada.

3.2 AVALIAÇÃO *IN SITU* DA FORMAÇÃO DA CAMADA PROTETORA EM SOLUÇÃO ALCOÓLICA DE ÁCIDO MIRÍSTICO SOBRE COBRE

O objetivo da avaliação da formação da camada hidrofóbica era monitorar *in situ* o crescimento e organização da camada adsorvida e que dará origem à película hidrofóbica.

Duas rodadas de experimentos foram realizadas a fim de: (i) determinar o comportamento de cobre em etanol puro como eletrólito para verificar se ele tem algum papel importante na formação da camada protetora adsorvida; (ii) verificar formação da camada adsorvida sobre o cobre, em solução alcoólica 0,06 mol/L de ácido mirístico.

Em ambos os casos, o sistema foi monitorado, a partir de um único corpo de prova, até 48 horas de imersão, sendo a formação da camada monitorada através de medidas de impedância eletroquímica.

3.2.1 Comportamento de cobre imerso em etanol puro

Este ensaio foi realizado com o objetivo de verificar o comportamento do cobre imerso em etanol puro a fim de analisar a influência que o etanol exerce na formação do filme hidrofóbico.

Os resultados utilizando álcool puro como eletrólito podem ser analisados na figura 23.

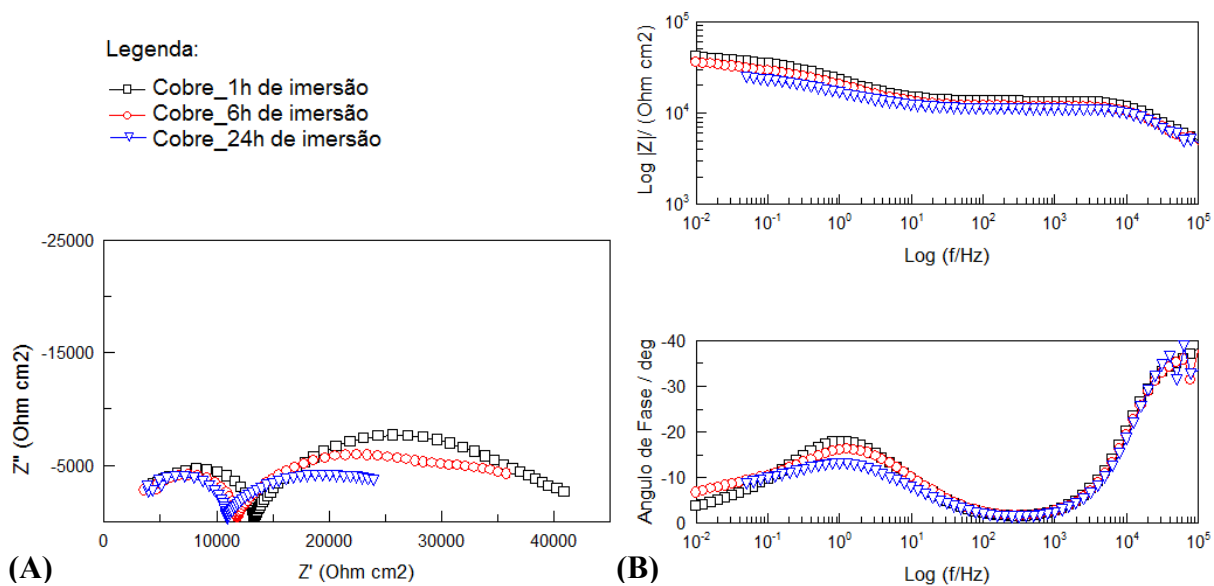


Figura 23 – Diagramas de EIE para amostras de cobre imersas, por diferentes períodos, em etanol puro. (A) Diagramas de Nyquist (B) Diagramas de Bode de ângulo de fases e módulo de impedância contra log f.

Através dos diagramas de Nyquist é possível observar que os arcos capacitivos diminuem à medida que o tempo de imersão aumenta, mostrando que o etanol é agressivo para o cobre.

Segundo AMBROZIN et al. (2009), DOS SANTOS et al. (2010) e DE SOUZA et al. (1987), os semi-círculos mostrados nos diagramas de Nyquist em altas frequências, são típicos de meios muito resistivos. O valor de impedância real, na frequência intermediária em que o primeiro arco toca o eixo real, representa o valor de resistência do meio eletrolítico, R_e . A variação dos valores de R_e para diferentes tempos indicam que a resistência do eletrólito está mudando para valores menores, indicando a entrada de íons metálicos na solução, comprovando a corrosão do cobre provocada pelo etanol. O etanol tem a propriedade de absorver água do ambiente e essa é a causa provável do aumento da corrosão para tempos crescentes de imersão e aumento da sua condutividade.

3.2.2 Estudo da formação da camada adsorvida sobre cobre quando em imersão em solução alcoólica de ácido mirístico

Os resultados mostrados na figura 24 representam os resultados de EIE para cobre imerso em solução alcoólica 0,06 mol/L de ácido mirístico.

É possível comprovar a formação de uma camada adsorvida no início do período de exposição, com ângulos de fase menores e baixos valores de módulo de impedância à baixas frequências e um aumento progressivo da impedância do sistema até 12 horas de ensaio, comprovando a formação da camada protetora.

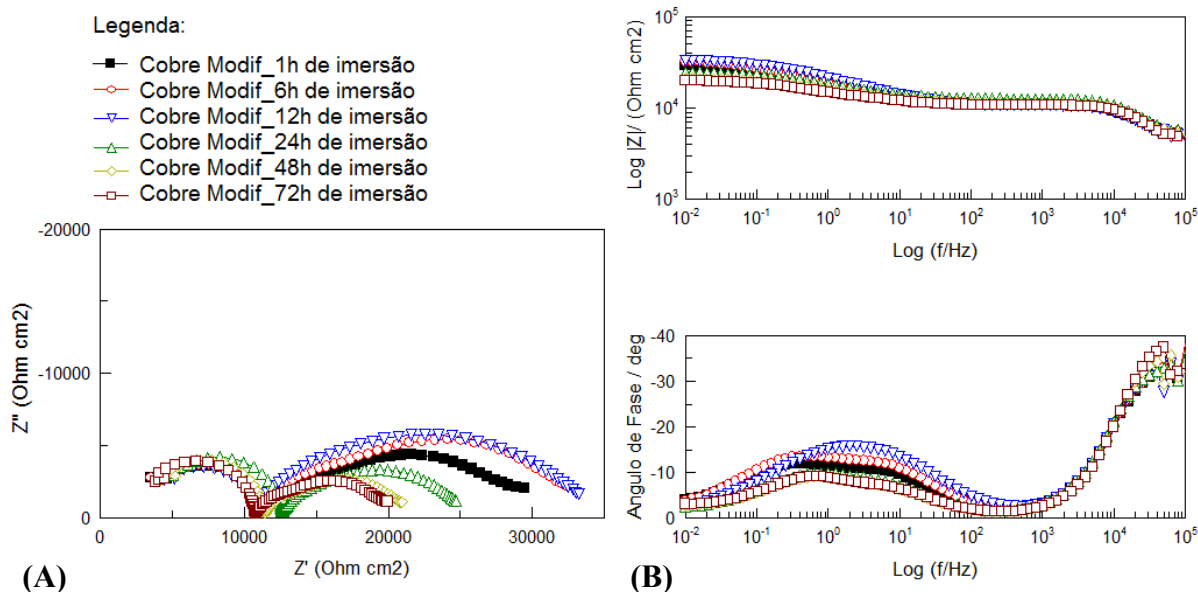


Figura 24 – Diagramas de EIE para amostras de cobre imersas, por diferentes períodos, em solução alcoólica 0,06 mol/L de ácido mirístico. (A) Diagramas de Nyquist (B) Diagramas de Bode de ângulo de fases e módulo de impedância contra log f.

Para tempos maiores de imersão de 24, 48 e 72 horas, há uma diminuição dos arcos capacitivos, apresentando um comportamento semelhante ao observado em álcool puro e indicando que a camada formada se desestrutura e perde as propriedades protetoras para tempos de imersão mais longos, favorecendo o ataque do cobre pelo ácido mirístico, formando a camada hidrofóbica que ainda não consegue recobrir totalmente a superfície exposta.

Na figura 25 é apresentado o aspecto visual dos corpos-de-prova após 48 horas de imersão em álcool puro (figura 25A) e em solução de ácido mirístico (figura 25B). É possível observar que, em álcool puro, a superfície do cobre apresenta uma coloração escura, evidenciando o ataque ao metal. Já para a imersão em ácido mirístico, observa-se a formação da película esverdeada que é formada pela interação do cobre com ácido mirístico, resultando na formação de miristato de cobre. Esta película, que não recobre a totalidade da superfície do cobre exposta, possui características hidrofóbicas, já que é possível observar uma gota de água bem definida sobre o metal.

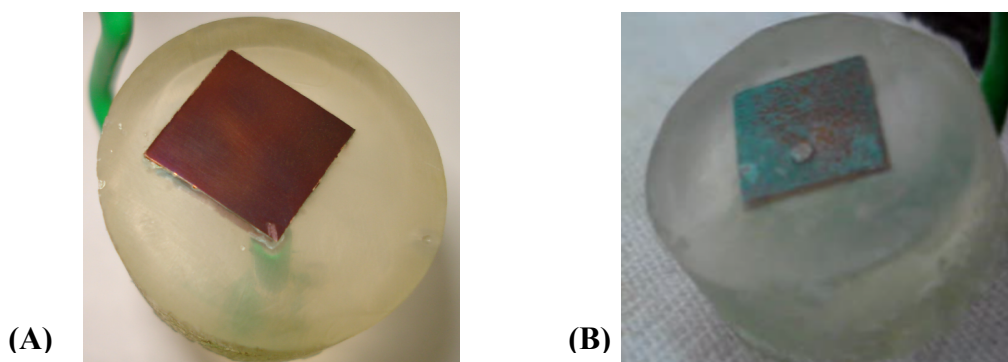


Figura 25 – Aspecto visual dos corpos-de-prova de cobre após 48 horas de imersão em (A) etanol puro, (B) solução alcoólica 0,06 mol/L de ácido mirístico.

A cinética de formação do filme protetor pode ser vista na figura 26. A fim de isolar a influência do etanol na formação do filme hidrofóbico, foi calculada a razão do módulo de impedância a 50 mHz para os diferentes tempos de imersão em solução de ácido mirístico sobre o valor da impedância para cobre ativado após uma hora de imersão em etanol puro.

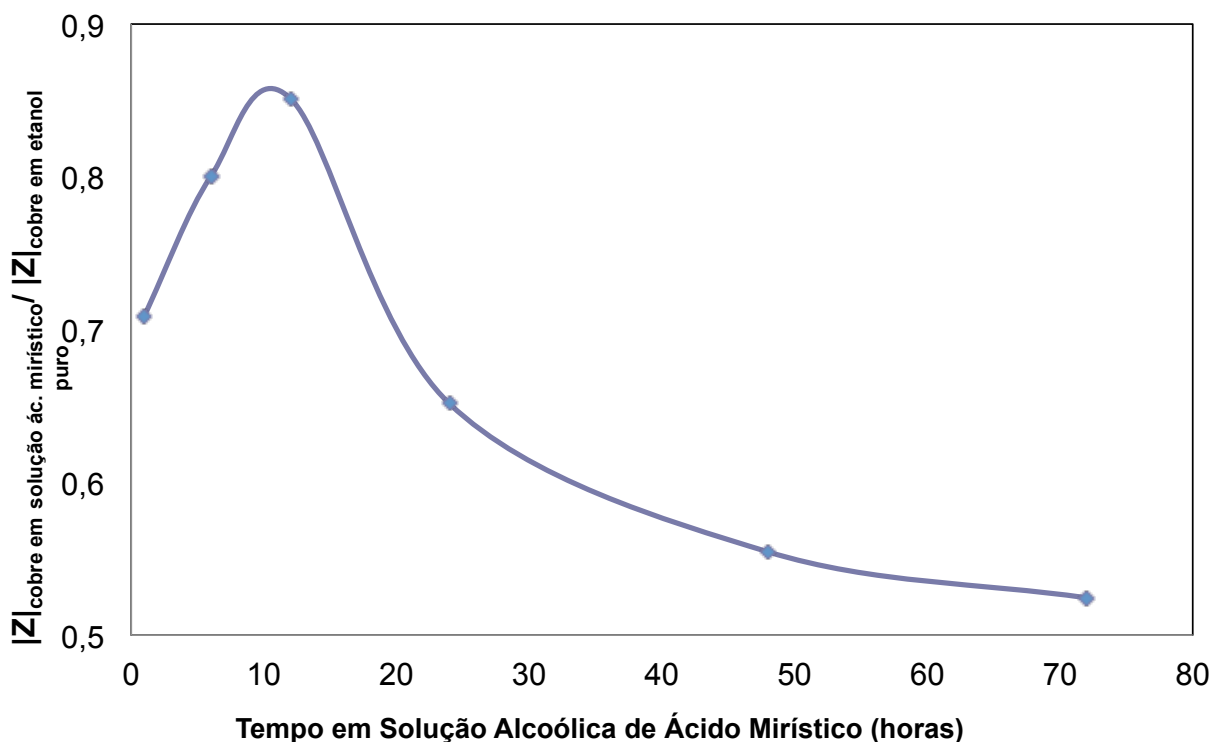


Figura 26 – Cinética de formação do filme adsorvido de ácido mirístico e sua desestruturação sobre cobre após diferentes tempos de imersão.

Até 12 horas de imersão, é possível observar um aumento dos valores da impedância, indicando a formação de uma camada sobre cobre. Para tempos de imersão mais longos, os valores de impedância diminuem, evidenciando a desestruturação da camada que é rápida até 30 horas e depois mais lenta a partir de 30h até 72h de imersão.

O aspecto da peça após 48h de imersão (Figura 25) mostra que a desestruturação da camada adsorvida deu lugar à formação de um produto de corrosão do cobre (miristato de cobre). Os resultados da cinética são coerentes com os resultados de EIE obtidos e também com o aspecto da peça.

3.3 PERSISTÊNCIA EM SOLUÇÃO DE NaCl DO FILME FORMADO E A INFLUÊNCIA DO TEMPO DE IMERSÃO PRÉVIO EM SOLUÇÃO DE ÁCIDO MIRÍSTICO NA PROTEÇÃO CONTRA CORROSÃO PARA OS DIFERENTES METAIS

O objetivo deste conjunto de ensaios foi avaliar a formação da película protetora sobre diferentes metais, monitorando a influência do tempo de imersão em solução alcoólica de ácido mirístico a fim de fixar um tempo de imersão adequado para a formação de uma camada protetora contra a corrosão.

As técnicas eletroquímicas utilizadas foram: curvas de polarização potenciodinâmica, resistência de polarização linear e espectroscopia de impedância eletroquímica. Os metais analisados foram: cobre, latão e aço carbono, sendo os ensaios eletroquímicos realizados em solução de 3,5% m/m de NaCl.

3.3.1 Avaliação da persistência do filme sobre cobre

3.3.1.1 Avaliação da persistência do filme e sua proteção contra a corrosão em solução de NaCl 3,5% m/m após 10 dias de imersão prévia em solução de ácido mirístico

As medidas de EIE em solução de 3,5% m/m de NaCl são apresentadas na figura 27. Analisando o resultado obtido para o cobre após 10 dias de imersão em solução de ácido mirístico e recoberto com a película hidrofóbica, é possível observar um arco capacitivo de diâmetro maior, com valor de módulo de impedância da ordem de $10^5 \Omega \cdot \text{cm}^2$, ou seja, duas ordens de grandeza maior que o valor para o cobre na mesma solução de NaCl, mas sem ter sido previamente imerso em solução de ácido mirístico, o que evidencia a formação de uma película protetora sobre o cobre após imersão em solução de ácido mirístico.

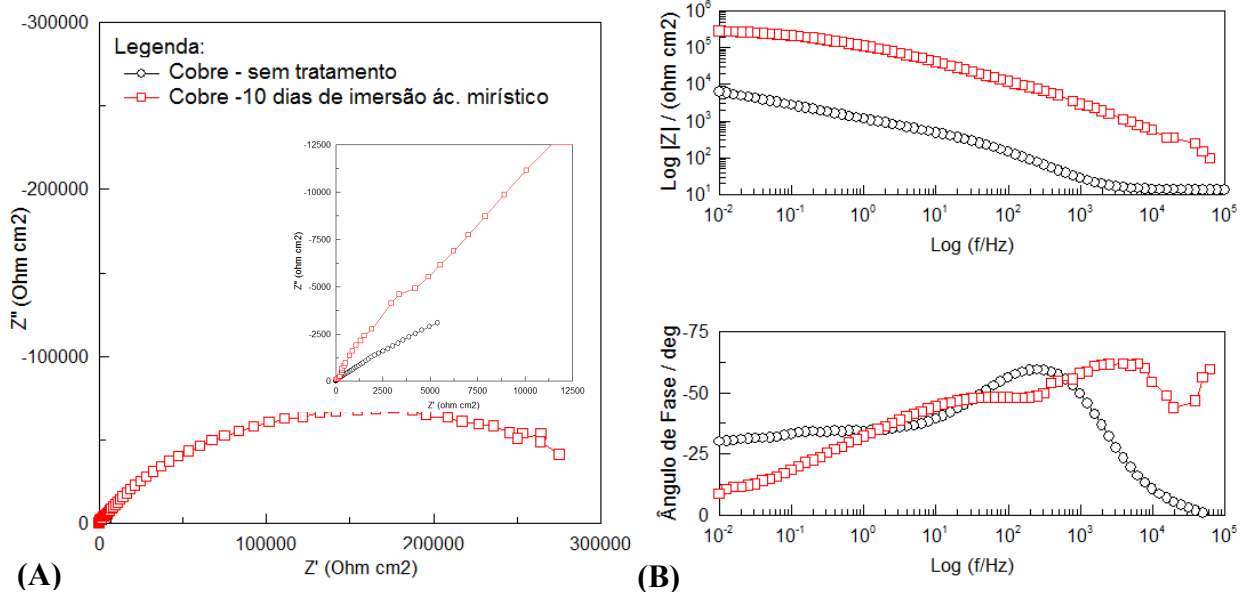


Figura 27 – Diagramas de EIE para amostra de cobre previamente imersa por 10 dias em solução alcoólica 0,06 mol/L de ácido mirístico e para cobre sem tratamento, após 24 horas de imersão em solução 3,5% m/m de NaCl. (A) Diagramas de Nyquist (B) Diagramas de Bode de ângulo de fase e módulo de impedância contra log f.

Na figura 28, são apresentadas as curvas de polarização, mostrando que o cobre, recoberto pela película protetora formada após 10 dias de imersão, apresenta o ramo anódico da curva mais polarizado que o cobre sem tratamento e o ramo catódico mais despolarizado, mas com uma densidade de corrente de corrosão menor, comprovando a proteção conferida pela presença da camada hidrofóbica formada sobre o cobre. Esses resultados estão concordantes com os encontrados com a técnica de EIE.

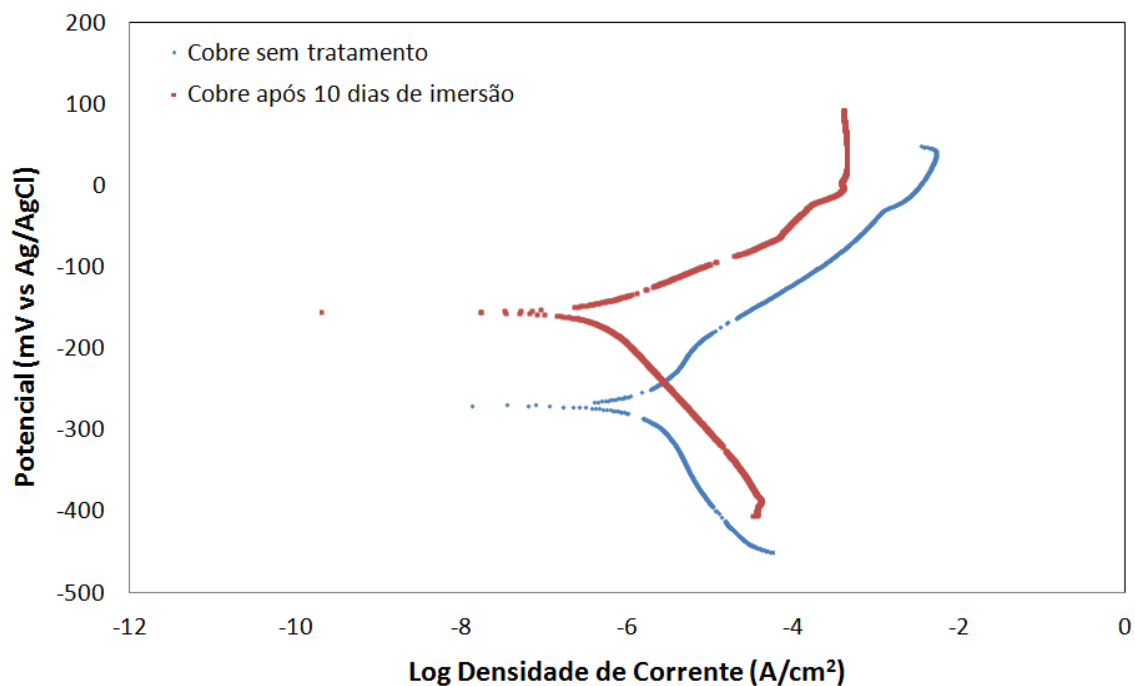


Figura 28 – Curvas de polarização para o cobre, após 24 horas de imersão em NaCl 3,5% m/m, após 10 dias de imersão prévia em solução alcoólica de ácido mirístico ou sem tratamento.

O grau de proteção do filme formado foi calculado a partir da equação abaixo:

$$\text{Grau de Proteção (\%)} = \left(\frac{i_{corr_branco} - i_{corr_trat_ac_miristico}}{i_{corr_branco}} \right) \times 100 \quad (\text{Equação 25})$$

- $i_{corr_trat_ác.mirístico}$ é o valor da densidade de corrente de corrosão do cobre após 10 dias de imersão em solução de ácido mirístico;
- i_{corr_branco} é o valor da densidade de corrente de corrosão do cobre sem tratamento.

A tabela 1 apresenta os parâmetros de densidade de corrente de corrosão obtidos através das curvas de polarização, utilizando o método de extrapolação da reta catódica de Tafel para altas sobretensões.

Tabela 1 – Valores da densidade de corrente de corrosão (i_{corr}) e grau de proteção após 24h de imersão em NaCl 3,5% m/m para diferentes tempos de imersão prévia de amostras de cobre em solução alcoólica de ácido mirístico.

Tempo de Imersão	i_{corr} (A/cm²)	Grau de Proteção (%)
Cobre – sem tratamento	$2,5 \times 10^{-6}$	-
Cobre -10 dias de imersão	$3,9 \times 10^{-7}$	84%

O grau de proteção da camada hidrofóbica formada sobre o cobre foi de 84% e, analisando a figura 29, é possível observar que, mesmo após 24 horas de imersão em solução salina 3,5% em massa de NaCl, a película super-hidrofóbica continua presente na superfície do metal, protegendo-o.

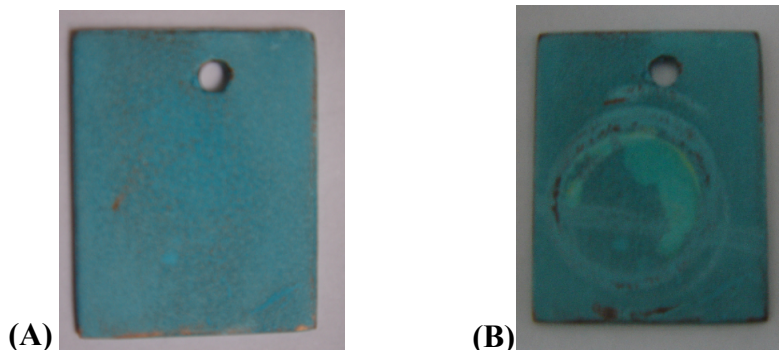


Figura 29 – Imagens obtidas da película super-hidrofóbica formada sobre cobre após 10 dias de imersão em solução alcoólica de ácido mirístico. (a) aspecto antes dos ensaios eletroquímicos (b) aspecto depois dos ensaios eletroquímicos, após 24 horas de imersão em solução 3,5% em massa de NaCl.

Através de imagens obtidas via microscopia eletrônica de varredura (MEV) e apresentadas na figura 30, é possível observar a superfície do cobre após 10 dias de imersão em ácido mirístico.

Analisando as figuras 30B e 30C, é possível observar um *micro-cluster* de formações lamelares e longas com uma estrutura definida e semelhante à observada na flor-de-lótus (vide figura 3), sendo esta estrutura responsável por aprisionar uma grande quantidade de ar, induzindo a formação de películas com elevada hidrofobicidade. Resultados semelhantes em termos do aspecto microscópico das camadas de miristato de cobre formado foram apresentados por LIU et al. (2007), MILOSEV et al. (conforme apresentado na figura 13B) e LI et al. (2006), dentre outros autores.

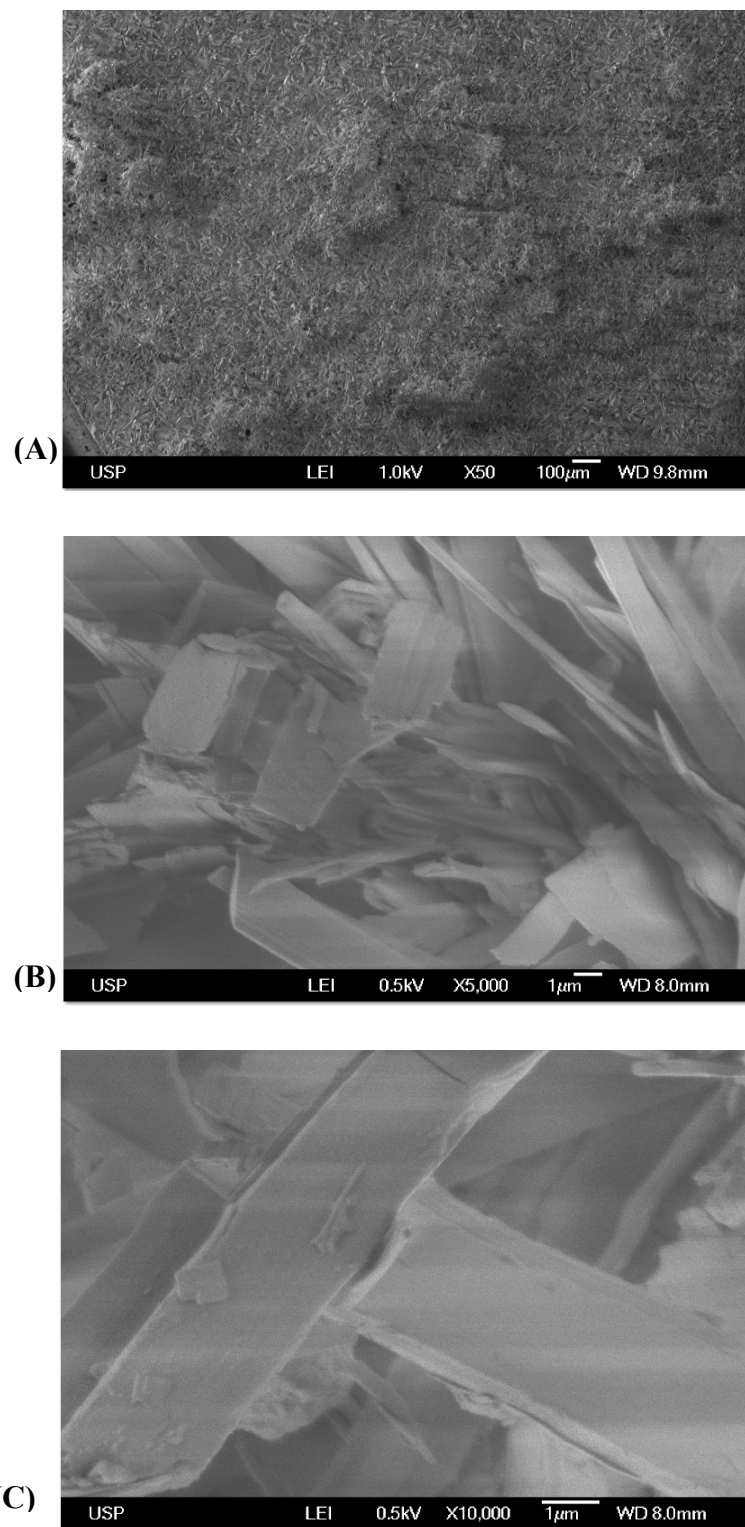


Figura 30 – Imagens obtidas via MEV para cobre (A) após 10 dias de imersão em solução de ácido mirístico – aumento 50x; (B) após 10 dias de imersão em solução de ácido mirístico – aumento 5.000x; (C) após 10 dias de imersão em solução de ácido mirístico – 10.000x

3.3.1.2 Avaliação da persistência do filme e sua proteção contra a corrosão em solução de NaCl 3,5% m/m após diferentes tempos de imersão prévia em solução de ácido mirístico

A fim de preservar as características superficiais do cobre e do latão, sem a formação de camada hidrofóbica e espessa de produtos de corrosão (resultado da reação do cobre com o ácido mirístico), um novo conjunto de ensaios foi realizado, onde diversos corpos de prova foram deixados imersos em solução alcoólica de 0,06 mol/L de ácido mirístico por tempos mais curtos de imersão, isto é, de até 24 horas de imersão e depois avaliada a persistência do filme formado em solução de NaCl 3,5% em massa.

A figura 31 mostra os resultados de EIE obtidos neste conjunto de ensaios com cobre.

Analisando os digramas de Bode, é possível observar o aparecimento de uma constante de tempo em alta frequência, evidenciando a existência de um filme protetor sobre o substrato. O filme é mais protetor (maiores valores de módulo de impedância) para maiores tempos de imersão.

Para todos os tempos de imersão é interessante observar que os pontos experimentais, em baixas frequências, formam um ângulo próximo a 45° em relação ao eixo real, indicando a existência de fenômenos controlados pela difusão (impedância de Warburg). Segundo SHABAN et al. (1997), LEE et al. (1986), HERNANDEZ et al. (2010) e TROMANS et al. (1997), como o meio corrosivo é caracterizado por um solução salina agressiva com presença de íon Cl^- , o CuCl inicialmente formado sobre o cobre, pode se dissolver quimicamente formando o complexo CuCl_2 , sendo que o transporte do complexo CuCl_2 através do filme inicial presente é, comprovadamente, caracterizado pelo mecanismo da difusão.

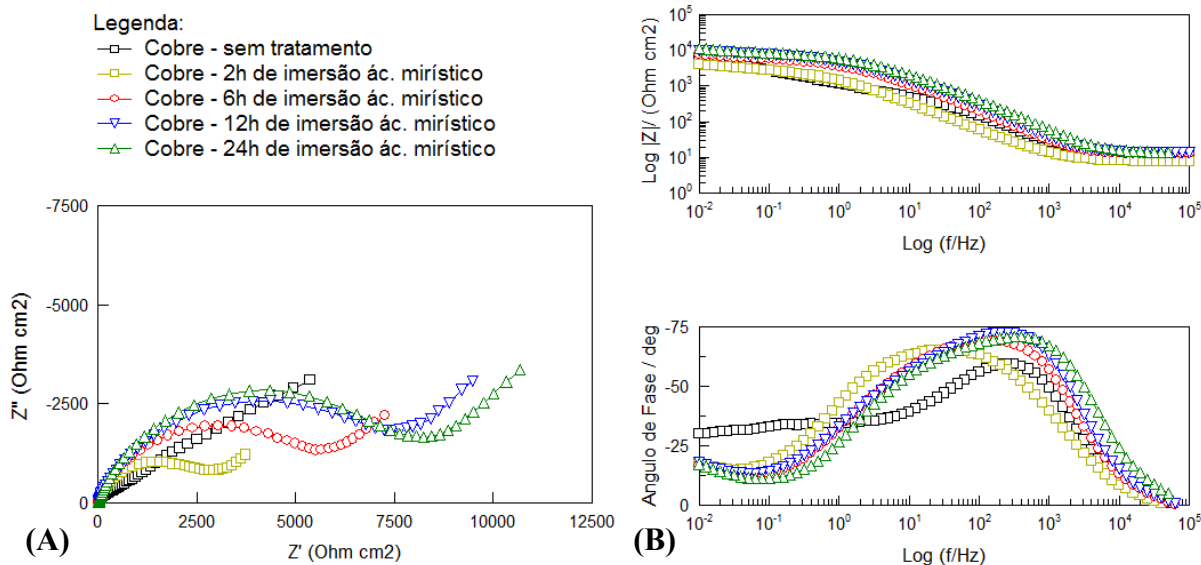


Figura 31 – Diagramas de EIE para amostras de cobre em NaCl 3,5% m/m imersas previamente por diferentes períodos em solução alcoólica 0,06 mol/L de ácido mirístico. (A) Diagramas de Nyquist (B) Diagramas de Bode de ângulo de fase e módulo de impedância contra log f.

A tabela 2 apresenta os valores de módulo de impedância a 50 mHz e o grau de proteção da película formada, que foi calculado pela equação abaixo:

$$\text{Grau_de_Proteção}(\%) = \left(\frac{|Z_{\text{trat.ác.mirístico}}| - |Z_{\text{branco}}|}{|Z_{\text{trat.ác.mirístico}}|} \right) \times 100 \quad (\text{Equação 26})$$

- $|Z_{\text{trat.ác.mirístico}}|$ é o valor do módulo de impedância obtido a 50mHz referente ao cobre após diferentes tempos de imersão prévios em solução de ácido mirístico;
- $|Z_{\text{branco}}|$ é o valor do módulo de impedância obtido a 50mHz referente cobre sem tratamento.

Tabela 2 – Valores do módulo da impedância $|Z|$ e grau de proteção em meio de solução NaCl 3,5% m/m para diferentes tempos de imersão prévia das amostras de cobre em solução alcoólica de ácido mirístico.

Tempo de Imersão	$ Z $ a 50 mHz ($\Omega \cdot \text{cm}^2$)	Grau de Proteção (%)
Cobre – sem tratamento	3.008	-
6h de imersão	6.003	50
12h de imersão	7.809	61
24h de imersão	8.849	66

Os resultados de resistência de polarização linear são apresentados na tabela 3, onde é possível observar os valores de R_p (obtidos através declive da reta do gráfico de gráfico Potencial vs Densidade de Corrente) para o cobre sem tratamento e para o cobre tratado após diferentes tempos prévios de imersão em solução de ácido mirístico. Verifica-se um aumento dos valores de R_p para períodos mais longos de imersão, resultados coerentes com os obtidos com a técnica de EIE .

Tabela 3 – Valores de resistência de polarização linear (R_p) em solução 3,5% m/m de NaCl para diferentes tempos de imersão de prévia das amostras de cobre em solução alcoólica de ácido mirístico.

Tempo de Imersão	R_p ($\Omega.cm^2$)
Cobre Puro	6.888
6h de imersão	9.138
12h de imersão	9.770
24h de imersão	9.964

3.3.2 Avaliação da persistência do filme sobre latão

3.3.2.1 Avaliação da persistência do filme e sua proteção contra a corrosão em solução de NaCl 3,5% m/m após 10 dias de imersão prévia em solução de ácido mirístico

Com relação ao latão, de maneira semelhante ao cobre, como existe a formação, gradativa da película protetora, para tempos de imersão mais elevados em solução de ácido mirístico, melhores resultados são observados, conforme evidenciado através dos resultados de impedância eletroquímica apresentados na figura 32.

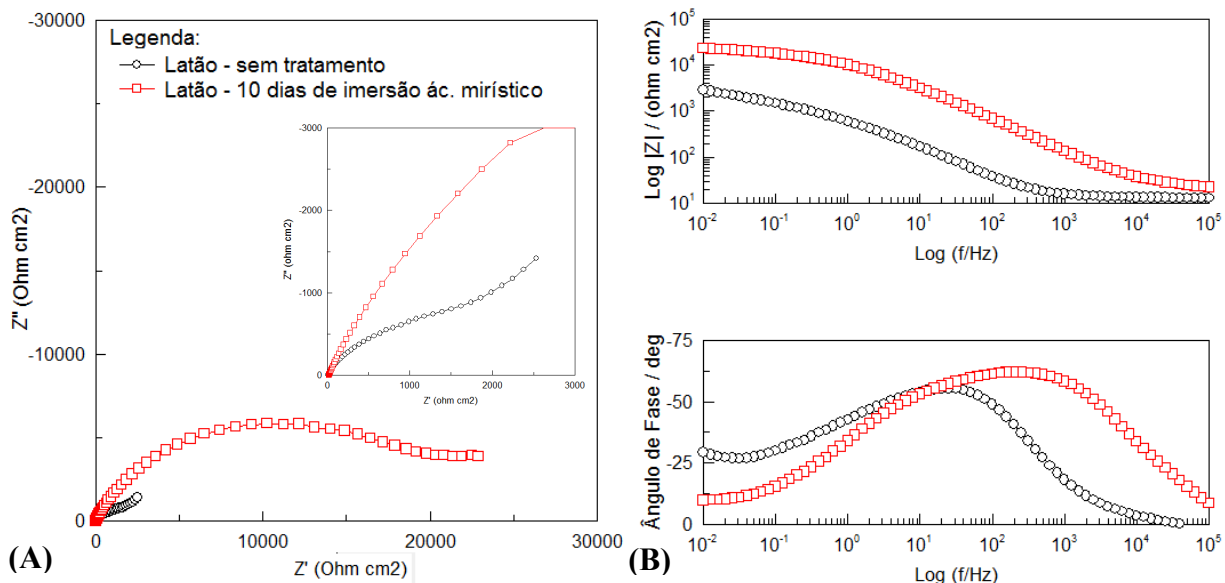


Figura 32 – Diagramas de EIE para amostra de latão previamente imersa por 10 dias em solução alcoólica 0,06 mol/L de ácido mirístico e para latão sem tratamento, após 24 horas de imersão em solução 3,5% m/m de NaCl. (A) Diagramas de Nyquist (B) Diagramas de Bode de ângulo de fase e módulo de impedância contra log f.

Esta película super-hidrofóbica formada é fruto da reação do cobre e do zinco com o ácido mirístico. Uma comparação entre os valores de módulo de impedância em solução de NaCl 3,5% de NaCl obtidos para cobre e para latão recobertos por camada hidrofóbica, revelam que a camada formada sobre o cobre ($|Z| = 3.10^5 \text{ Ohm.cm}^2$). é muito mais resistiva e protetora do que a camada formada sobre latão ($|Z| \approx 3.10^4 \text{ Ohm.cm}^2$). Deve-se registrar que o valor de módulo de impedância para o cobre sem o pré-tratamento é de $|Z| \approx 7.10^3 \text{ Ohm.cm}^2$ contra $|Z| \approx 3.10^3 \text{ Ohm.cm}^2$ para latão sem pré-tratamento em ácido mirístico.

Na figura 33 são apresentados os resultados obtidos das curvas de polarização. Comparando os dados para latão sem tratamento e latão após 10 dias de imersão em solução de ácido mirístico, as curvas de polarização mostram que, para latão recoberto com a película protetora, o ramo anódico está mais polarizado e o ramo catódico está mais despolarizado que para o latão sem tratamento, mas com menores valores de densidade de corrente de corrosão, mostrando a proteção conferida pela presença da camada hidrofóbica formada sobre o latão.

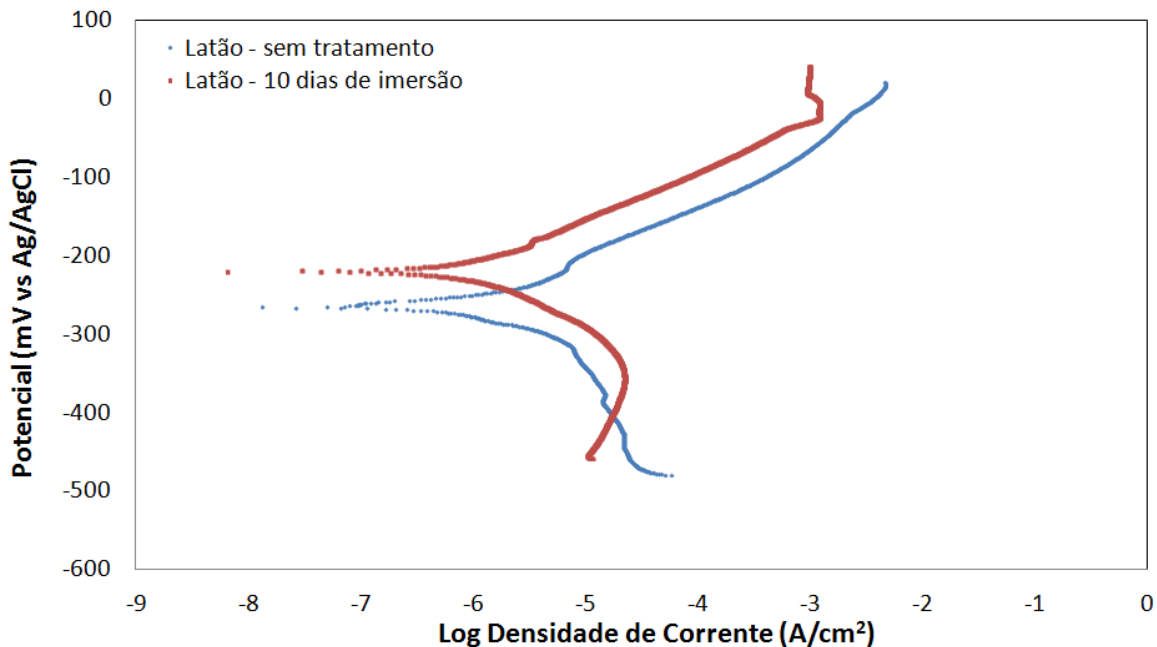


Figura 33 – Curvas de polarização para o latão, após 24 horas de imersão em solução 3,5% m/m NaCl, após 10 dias de imersão prévia em solução alcoólica de ácido mirístico.

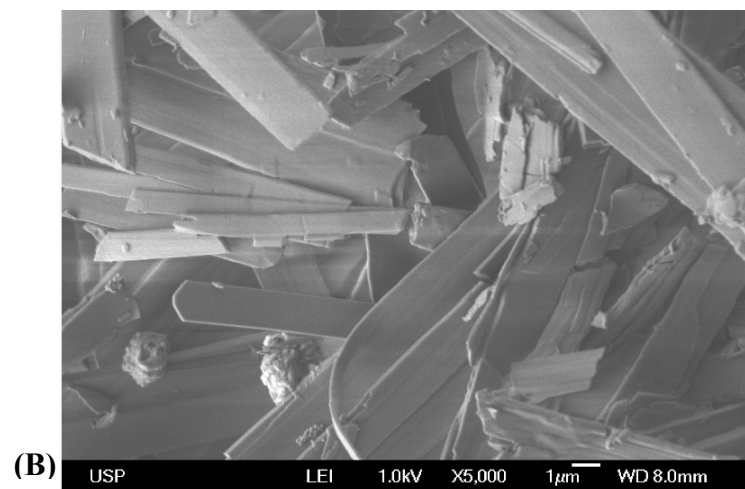
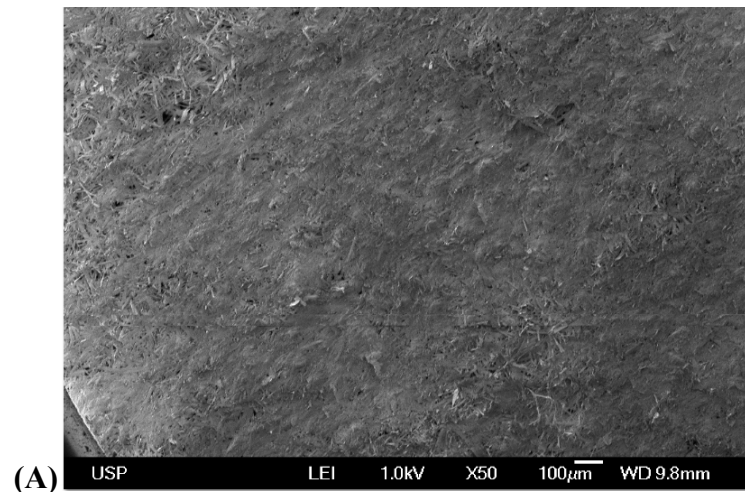
A fim de visualizar a análise dos resultados obtidos, na tabela 4 são apresentados os resultados de densidade de corrente de corrosão obtidos pela extrapolação da reta catódica de Tafel e o grau de proteção conferido pela película formada.

Tabela 4 – Valores da densidade de corrente de corrosão (i_{corr}) e grau de proteção após 24h de imersão em NaCl 3,5% m/m para diferentes tempos de imersão prévia de amostras de latão em solução alcoólica de ácido mirístico.

Tempo de Imersão	i_{corr} (A/cm ²)	Grau de Proteção (%)
Latão – sem tratamento	$2,5 \times 10^{-6}$	-
Latão - 10 dias de imersão	$1,2 \times 10^{-7}$	55%

Neste caso, o grau de proteção da camada protetora sobre o latão modificado foi de 55% com relação ao metal puro. Comparando com os valores obtidos para cobre, observa-se uma diminuição do grau de proteção, decorrente da influência negativa que o zinco pode ter exercido na formação da camada protetora.

As imagens do MEV, apresentadas na figura 34, mostram a estrutura da camada protetora formada sobre o latão. É possível observar uma película semelhante à observada sobre cobre, com uma estrutura que propicia o aprisionamento de ar entre os cristais de miristato de cobre e de zinco, elevando a hidrofobicidade da película e aumentando seu grau de proteção contra íons cloreto.



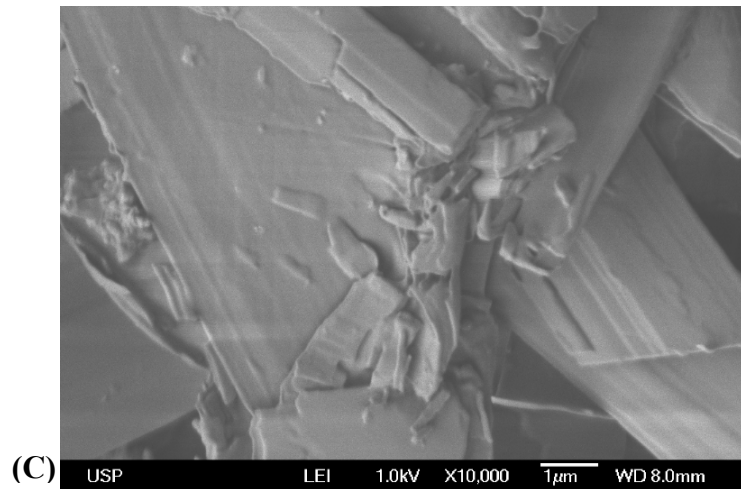


Figura 34 – Imagens obtidas via MEV para latão (A) após 10 dias de imersão em solução de ácido mirístico – aumento 50x; (B) após 10 dias de imersão em solução de ácido mirístico – aumento 5,000x; (C) após 10 dias de imersão em solução de ácido mirístico – 10,000x

Nota-se que, comparando com o cobre, o produto formado é mais compacto (figura 34A) , existindo uma formação de cristais lamelares mais curtos e outros compostos globulares que preenchem os vazios da estrutura lamelar mais longa.

3.3.2.2 Avaliação da persistência do filme formado e sua proteção contra a corrosão em solução de NaCl 3,5% m/m após diferentes tempos de imersão prévia em solução de ácido mirístico

A fim de preservar as características superficiais do latão, ou seja, evitar o aparecimento de pontos esverdeados de produtos de corrosão que formam a camada hidrofóbica sobre a superfície metálica, de maneira semelhante ao cobre, um novo conjunto de ensaios foi realizado, onde diversos corpos de prova foram deixados previamente imersos em solução alcoólica de 0,06 mol/L de ácido mirístico por tempos curtos de imersão, isto é, de até 24 horas de imersão e depois avaliada a persistência do filme formado em NaCl 3,5% em massa.

Na figura 35 são apresentados os resultados da impedância eletroquímica dos corpos de prova imersos em solução de NaCl 3,5% m/m por 2 horas para tempos de imersão prévia em ácido mirístico, variando de 6 a 24 horas de imersão. É possível observar que, à medida que o tempo de imersão é mais longo, melhores resultados são obtidos,

isto é, verifica-se um aumento dos diâmetros dos arcos capacitivos, evidenciando as características protetoras do filme formado. Isso se deve à maior espessamento do filme formado.

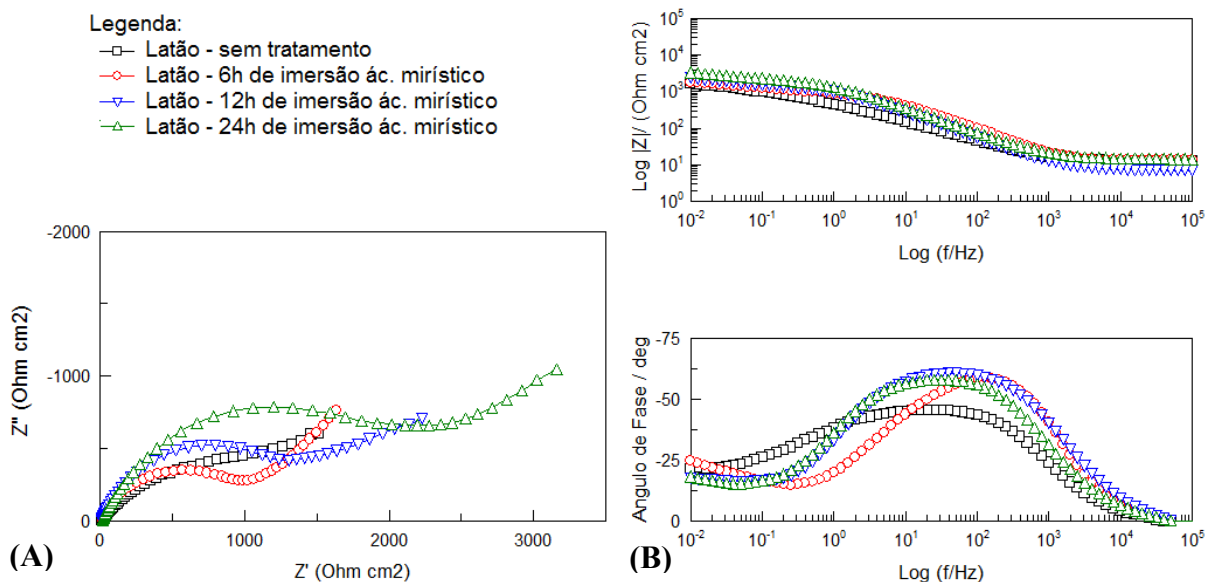


Figura 35 – Diagramas de EIE para amostras de latão em NaCl 3,5% m/m imersas previamente por diferentes períodos em solução alcoólica 0,06 mol/L de ácido mirístico (A) Diagramas de Nyquist (B) Diagramas de Bode de ângulo de fases e módulo de impedância contra log f.

Para todos os tempos de imersão prévia em ácido mirístico, de maneira semelhante aos dados obtidos para cobre, observa-se, em baixas frequências, que os pontos experimentais formam um ângulo próximo a 45° em relação ao eixo real, indicando a existência de fenômenos controlados pela difusão (impedância de Warburg), devido à presença do complexo CuCl_2 , uma vez que seu transporte, através do filme que está sendo formado, é também caracterizado pelo mecanismo da difusão.

A tabela 5 apresenta os valores do módulo de impedância a 50 mHz obtidos a partir dos ensaios de EIE, onde é mais fácil observar o aumento do grau de proteção da película hidrofóbica para tempos de imersão mais longos em solução de ácido mirístico. Deve-se ressaltar que os valores de módulo de impedância são baixos e provavelmente o filme formado não é tão protetor como é para o cobre.

Tabela 5 – Valores do módulo da impedância (Z) e o grau de proteção em meio de NaCl 3,5% m/m para diferentes tempos de imersão de amostras de latão em solução alcoólica de ácido mirístico.

Tempo de Imersão	 Z a 50 mHz ($\Omega \cdot \text{cm}^2$)	Grau de Proteção (%)
Latão – sem tratamento	1.056	-
Latão - 6h de imersão	1.340	21%
Latão - 12h de imersão	1.637	35%
Latão - 24h de imersão	2.439	57%

De maneira análoga aos dados apresentados para cobre, os resultados de resistência de polarização linear são apresentados na tabela 6, onde é possível observar os valores de R_p para o latão sem tratamento e para o latão tratado após diferentes tempos prévios de imersão em solução de ácido mirístico.

Tabela 6 – Valores de resistência a polarização linear (R_p) e de densidade de corrente corrosão (i_{corr}) em meio de NaCl 3,5% m/m para diferentes tempos de imersão de amostras de latão em solução alcoólica de ácido mirístico.

Tempo de Imersão	R_p ($\Omega \cdot \text{cm}^2$)
Latão – sem tratamento	2.574
Latão - 6h de imersão	4.323
Latão - 12h de imersão	5.554
Latão - 24h de imersão	6.522

Analisando os valores de resistência a polarização (R_p), conclui-se que, assim como observado nos ensaios de impedância, para tempos de imersão mais longos, existe uma diminuição na velocidade de corrosão do latão.

A diferença entre os valores de R_p e do módulo de impedância a 50mHz se deve, provavelmente, à frequência maior em que as medidas de impedância foram feitas, levando à resultados menores de impedância do que se fossem tomados à 5mHz. Pois na condição de mais baixa frequência é que se tem uma correspondência direta entre os valores de R_p determinados pela medida direta de resistência de polarização linear e pelas medidas de espectroscopia de impedância eletroquímica.

3.3.3 Avaliação da persistência do filme formado sobre aço carbono

3.3.3.1 Avaliação da persistência do filme e sua proteção contra a corrosão em solução de NaCl 3,5% m/m após diferentes tempos de imersão prévia em solução de ácido mirístico

Diferente do que ocorre com cobre ou com latão, onde íons de Cu^{2+} e Zn^{2+} são constantemente liberados para o meio e podem reagir com os ânions de miristato que estão em solução; com relação ao aço carbono, essa formação da película não é observada a olho nú.

Através da análise dos diagramas de Nyquist, apresentados na figura 36, é possível observar que, para até 12 horas de imersão, a película hidrofóbica ainda está sendo formada, sendo possível observar um aumento no diâmetro dos arcos capacitivos.

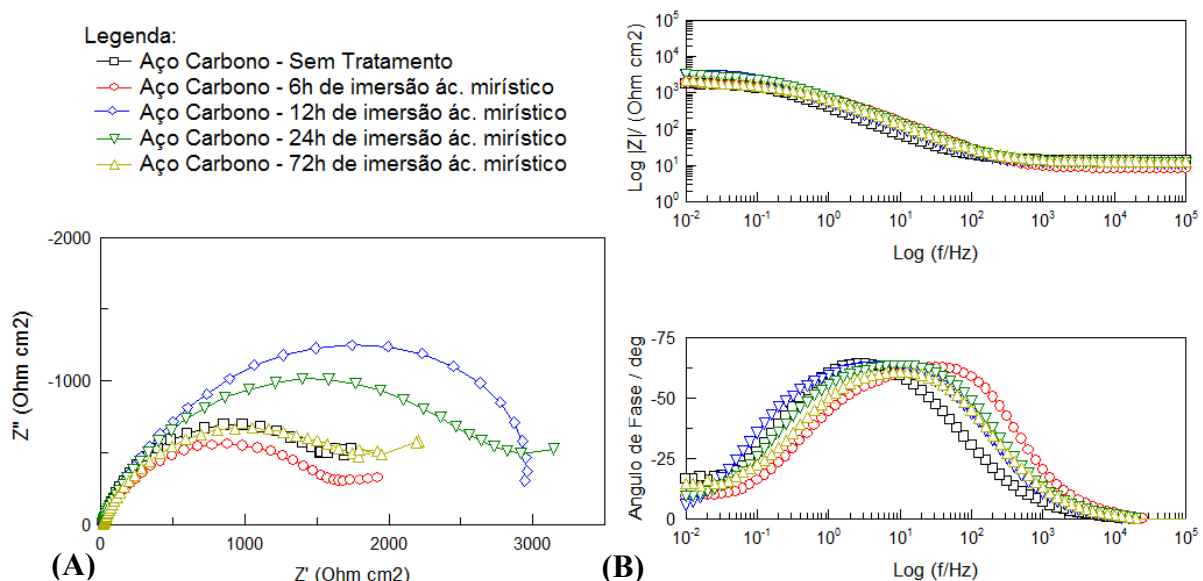


Figura 36 – Diagramas de EIE para amostras de aço carbono em NaCl 3,5% m/m imersas previamente por diferentes períodos em solução alcoólica 0,06 mol/L de ácido mirístico. (A) Diagramas de Nyquist (B) Diagramas de Bode de ângulo de fases e módulo de impedância contra log f.

Para tempos de imersão mais longos, observa-se uma diminuição dos arcos capacitivos, significando que, provavelmente, a camada adsorvida formada não cresce de maneira estruturada e organizada, não protegendo o metal e permitindo o ataque de íons cloreto no substrato, corroendo-o. O fenômeno de difusão de espécies como os íons cloreto só é observado para tempos menores ou maiores que 12h de imersão

prévia em solução de ácido mirístico, mostrando que 12 h é um tempo adequado para imersão prévia do aço carbono em solução alcoólica de ácido mirístico.

A tabela 7 apresenta os valores de módulo de impedância a 50 mHz e grau de proteção da película hidrofóbica formada. Para 12 horas de imersão em solução em ácido mirístico foi observado o maior grau de proteção, de 40%.

Tabela 7 – Valores do módulo da impedância (Z) e o grau de proteção em NaCl 3,5% m/m para diferentes tempos de imersão prévia das amostras de aço carbono em solução alcoólica de ácido mirístico.

Tempo de Imersão	 Z a 50 mHz ($\Omega \cdot \text{cm}^2$)	Grau de Proteção (%)
Aço Carbono – sem tratamento	1.463	-
Aço Carbono – 6h de imersão	1.575	7
Aço Carbono – 12h de imersão	2.447	40
Aço Carbono – 24h de imersão	2.360	38
Aço Carbono – 72h de imersão	1.649	11

Deve-se ressaltar que os valores de impedância são muito baixos e próximos ao aço sem o filme protetor, indicando o baixo poder de proteção do filme adsorvido sobre o aço carbono. Por outro lado, é importante destacar que as medidas foram realizadas em um meio muito agressivo (solução salina 3,5% em massa de NaCl), o que favoreceu o ataque sobre o metal. Como o uso pretendido dessas camadas hidrofóbicas é para a proteção temporária, sob exposição à atmosfera, 40% de eficiência encontrada em imersão em NaCl 3,5% pode ser considerado um bom resultado.

Na figura 37 são apresentados os resultados obtidos através dos ensaios de curvas de polarização. É possível observar que, para o aço tratado, os ramos anódicos estão mais polarizados e os ramos catódicos estão levemente despolarizados, e com valores de densidade de corrosão um pouco menores, evidenciando a proteção conferida pela presença da camada hidrofóbica formada sobre este metal.

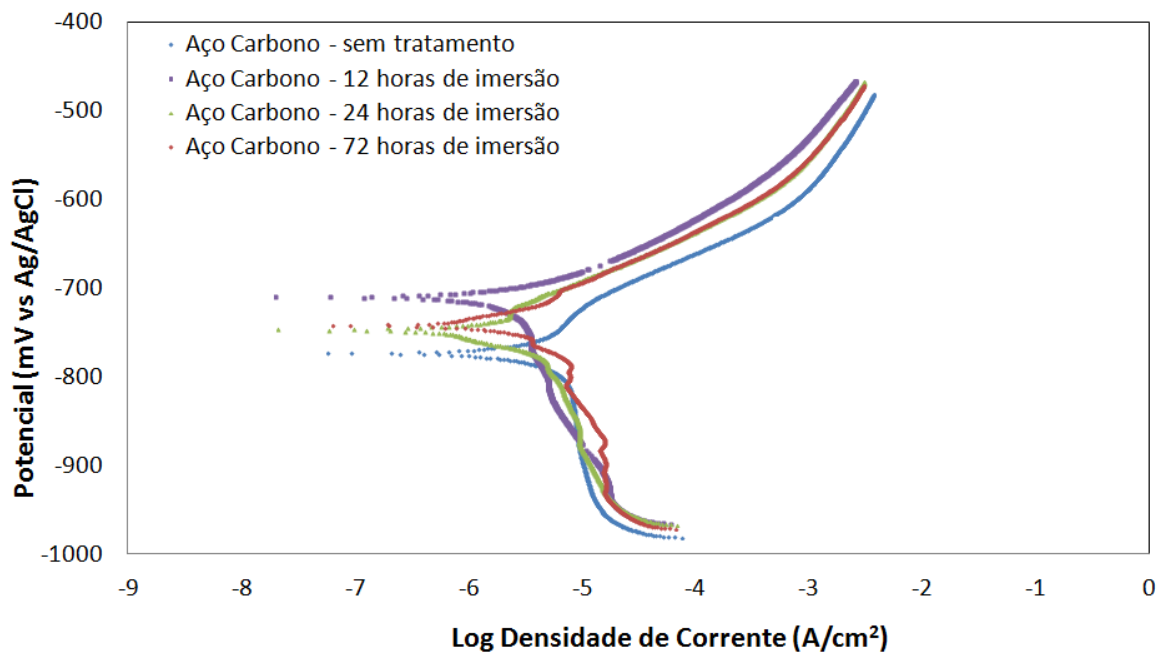


Figura 37 – Curvas de polarização para o aço carbono em solução 3,5% m/m NaCl para diferentes tempos de imersão prévia em solução alcoólica de ácido mirístico.

A tabela 8 apresenta os valores de densidade de corrente de corrosão obtidos através das curvas de polarização, utilizando a técnica de extrapolação linear da reta catódica de Tafel para altas sobretensões e grau de proteção da película hidrofóbica.

Tabela 8 – Valores da densidade de corrente de corrosão (i_{corr}) e do grau de proteção em meio de NaCl 3,5% m/m para diferentes tempos de imersão de amostras de aço carbono em solução alcoólica de ácido mirístico.

Tempo de Imersão	i_{corr} (A/cm²)	Grau de Proteção (%)
Aço Carbono – sem tratamento	$6,3 \times 10^{-3}$	-
Aço Carbono – 12h de imersão	$2,5 \times 10^{-3}$	60%
Aço Carbono – 24h de imersão	$3,9 \times 10^{-3}$	37%
Aço Carbono – 72h de imersão	$5,0 \times 10^{-3}$	21%

De maneira análoga aos dados obtidos via EIE, estes resultados comprovam uma menor ação corrosiva para períodos de imersão até 12h e aumento da corrosão para períodos mais longos de imersão em solução de ácido mirístico pelo fato de se tratar de

um filme adsorvido e que não consegue persistir em meio tão agressivo com a solução 3,5% NaCl.

3.4 AVALIAÇÃO DA PERSISTÊNCIA DO FILME FORMADO APÓS FIXADO O TEMPO DE IMERSÃO ADEQUADO PARA DIFERENTES METAIS

Como explicado anteriormente, o tempo de imersão ideal foi determinado da seguinte forma:

- Tanto para cobre quanto para latão, o critério era acompanhar, a olho nu, a formação da camada hidrofóbica a fim de determinar o tempo máximo onde não era observado o aparecimento de pontos esverdeados sobre o substrato, garantindo, através de ensaios de EIE, que neste tempo haveria a formação de uma película hidrofóbica protetora formada sobre o substrato;
- Para aço carbono, o tempo de imersão adequado foi obtido através dos ensaios de hidrofobicidade da camada protetora, fixado a partir do tempo de imersão com medidas de ângulo de contato de valores mais elevados (conforme apresentado no item 3.5.1 *Hidrofobicidade da camada hidrofóbica de ácido mirístico formada sobre aço*), garantindo que a película formada possuía características protetoras via análise dos resultados obtidos dos ensaios de EIE e curvas de polarização.

Para os três metais estudados, o ensaio de persistência do filme formado foi realizado após 12 horas de imersão prévia em solução alcoólica 0,06 mol/L de ácido mirístico, já que foi constatado ser o tempo ideal de contato do metal com a solução de ácido mirístico e que resulta em boa proteção contra a corrosão provida pelo filme adsorvido.

3.4.1 Persistência do filme formado utilizando cobre como substrato

De acordo com os ensaios eletroquímicos apresentados anteriormente, comparando os resultados obtidos para cobre sem tratamento e após 12 horas de imersão, é possível observar uma melhora significativa na proteção contra corrosão para este tempo de imersão. Além disso, como para tempos maiores que 12 horas de imersão foi verificado

o aparecimento de pontos esverdeados sobre a superfície metálica e a fim de preservar as características superficiais do cobre, para o estudo de persistência do filme formado foi fixado o período de 12 horas de imersão como tempo adequado de imersão.

A figura 38 apresenta as medidas de impedância eletroquímica para amostras de cobre após 12 horas de imersão em solução de ácido mirístico para diferentes tempos de imersão em solução salina 3,5% em massa de NaCl.

Os resultados mostram um leve aumento no diâmetro dos arcos capacitivos para tempos de imersão mais longos em solução salina, evidenciando que o filme adsorvido foi danificado, revelando a formação de uma camada de produtos de corrosão.

Processos difusivos de cloretos através da camada de produtos de corrosão ficam evidenciados a baixas frequências.

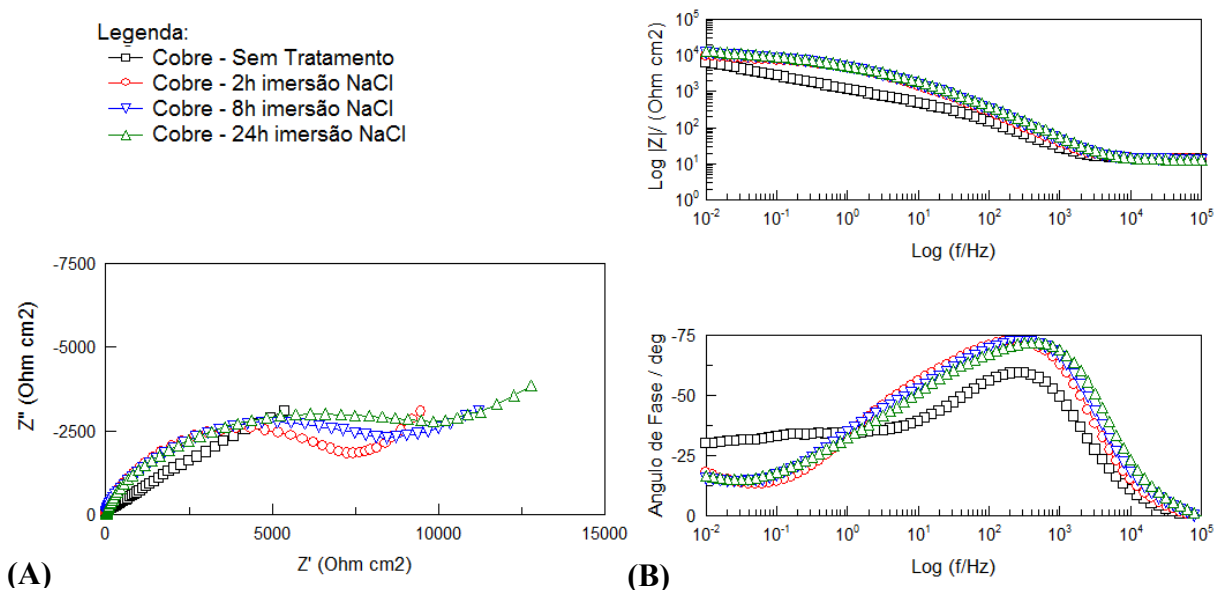


Figura 38 – Diagramas de EIE para amostras de cobre imersas em solução 3,5% m/m de NaCl para diferentes tempos tendo sido previamente imersas por 12 horas em solução alcoólica 0,06 mol/L de ácido mirístico (a) Diagramas de Nyquist (b) Diagramas de Bode de ângulo de fases e módulo de impedância contra $\log f$.

A tabela 9 apresenta os valores do módulo de impedância a 50 mHz obtidos a partir das medidas de EIE.

Tabela 9 – Valores do módulo da impedância (Z) para cobre após 12 horas de imersão prévia em solução de ácido mirístico, variando o tempo de imersão em solução 3,5% m/m de NaCl

Tempo de Imersão	 Z a 50 mHz ($\Omega \cdot \text{cm}^2$)
Cobre – sem tratamento	3.008
Após 2h de imersão em solução de NaCl	7.809
Após 8h de imersão em solução de NaCl	8.734
Após 24h de imersão em solução de NaCl	9.851

A figura 39 apresenta do gráfico do módulo de impedância em função do tempo de imersão em solução salina. É possível observar que o cobre recoberto com a película protetora apresentou um grau de proteção mais elevado que o cobre sem proteção, contudo houve um aumento do módulo da impedância com o tempo de imersão na solução salina, que é decorrente da formação de produtos de corrosão através da camada adsorvida de ácido mirístico.

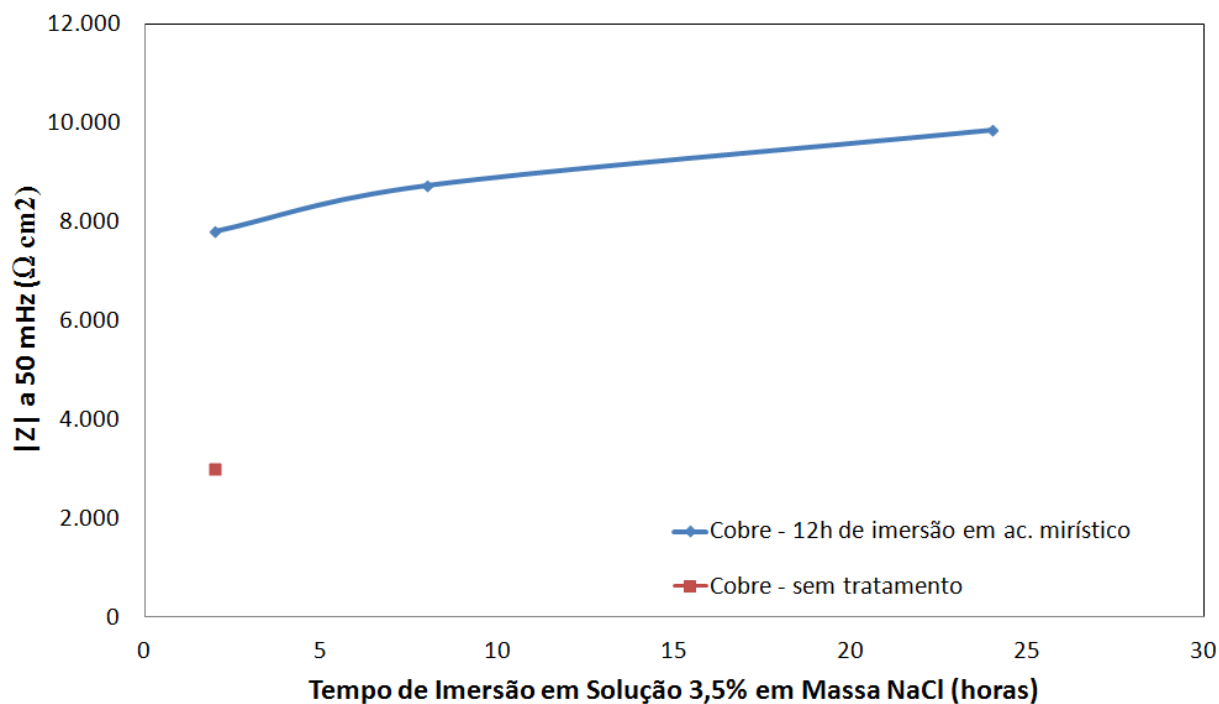


Figura 39 – Módulo de impedância a 50 mHz em função do tempo de imersão em solução 3,5% m/m NaCl para cobre protegido após 12 horas de imersão prévia em solução de ácido mirístico.

Analisando as imagens da superfície do cobre, antes do início do ensaio e após 24 horas de imersão em solução salina, que são apresentadas na figura 40A e 40B, é possível observar a formação de produtos de corrosão sobre o cobre, comprovando os dados apresentados nos ensaios de EIE.

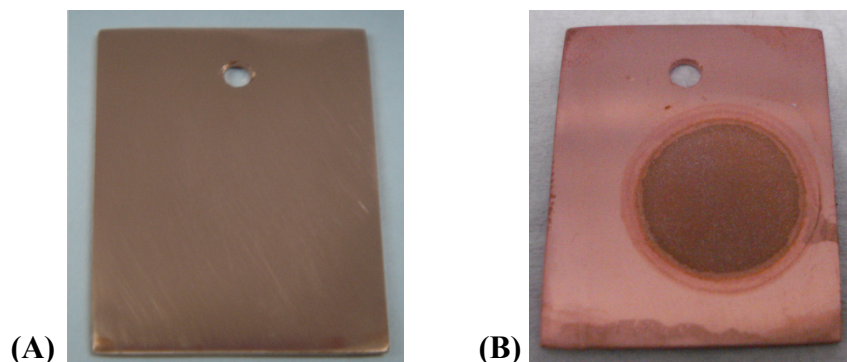
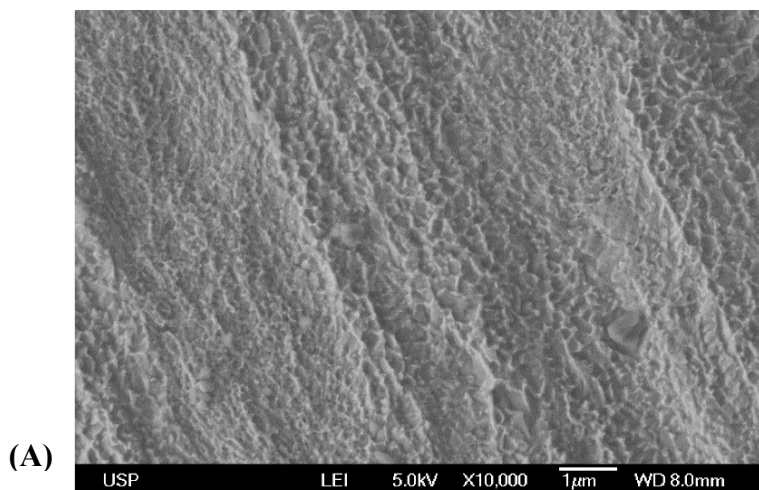


Figura 40 – Imagens obtidas para cobre após 12 horas de imersão em solução alcoólica 0,06 mol/L de ácido mirístico (A) antes da imersão em solução salina, (B) após 24 horas de imersão em solução 3,5% em massa de NaCl.

Para o tempo adequado a superfície metálica foi caracterizada através de imagens obtidas via MEV.

É possível observar que o filme protetor formado sobre o cobre acompanhou o padrão de rugosidade criado após a ativação metálica (figura 41A), intensificando-o (figura 41B e 41C), uma vez que os picos/vales estão mais acentuados. Além disso, decorrente do aumento da rugosidade, é esperado um aumento na hidrofobicidade desta superfície.



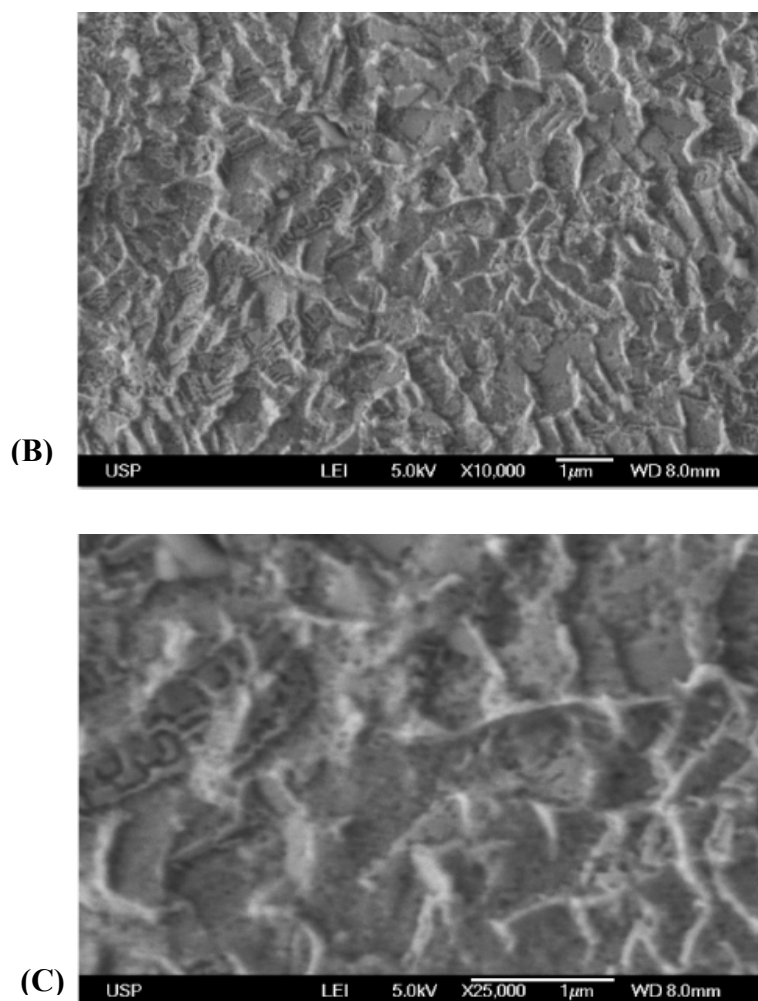


Figura 41 – Imagens obtidas via MEV para cobre (a) ativado – aumento 10.000x; (b) após 12 horas de imersão – aumento 10.000x; (c) após 12 horas de imersão – aumento 25.000x.

Como o meio corrosivo estudado nos ensaios anteriores era muito agressivo, foi avaliada também a persistência do filme formado, após 12 horas de imersão em solução de 0,06 mol/L de ácido mirístico, em um eletrólito de 0,1 mol/L de NaCl que não é tão agressivo.

Como o eletrólito utilizado era mais brando, intuitivamente, melhores resultados devem ser esperados, sendo este fato comprovado pelos resultados de espectroscopia de impedância eletroquímica apresentados na figura 42.

Analisando os diagramas de Nyquist, se verifica que os diâmetros dos arcos capacitivos na solução 0,1 mol/L são maiores que os obtidos na solução de 3,5% NaCl, mostrando,

de forma mais evidente, a proteção anticorrosiva que o filme adsorvido confere ao substrato de cobre. O comportamento difusivo de cloretos em baixas frequências também é verificado na solução 0,7% em massa de NaCl (ou 0,1M de NaCl).

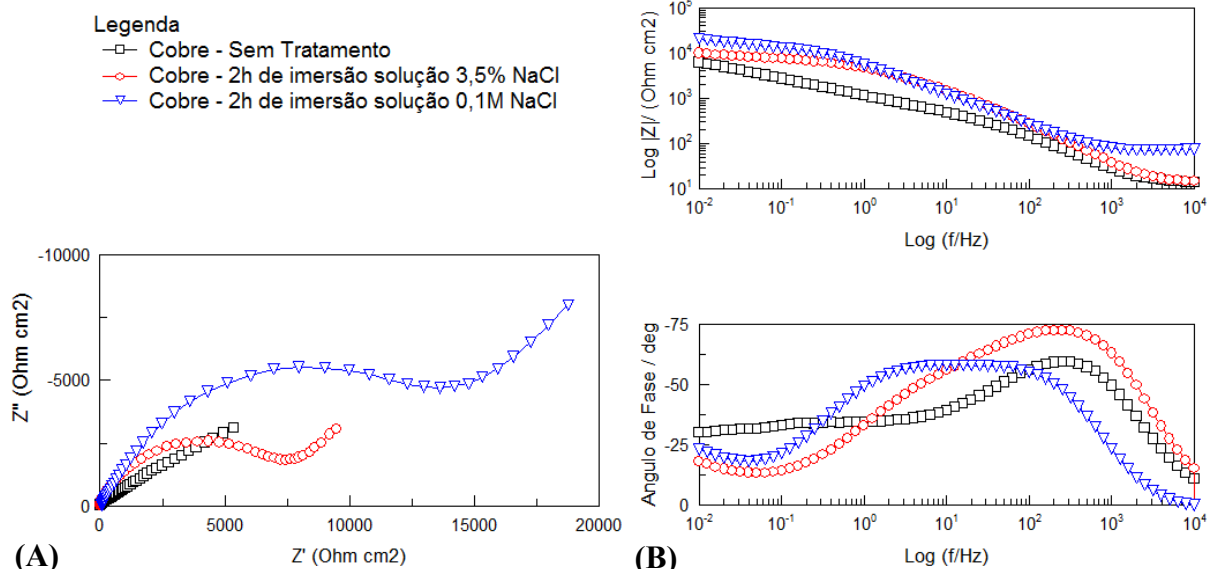


Figura 42 – Diagramas de EIE para amostras de cobre previamente imersas por 12 horas em solução alcoólica 0,06 mol/L de ácido mirístico e medidas realizadas para diferentes concentrações de solução de NaCl. (A) Diagramas de Nyquist (B) Diagramas de Bode de ângulo de fases e módulo de impedância contra log f.

3.4.2 Persistência do filme formado utilizando latão como substrato

Para os ensaios de persistência do filme formado, de maneira semelhante ao cobre, foi determinado um tempo adequado de imersão em solução em ácido mirístico que tivesse levado a bons resultados de proteção contra a corrosão e, somente para este tempo, foi realizado o ensaio de longa duração em solução salina 3,5% em massa de NaCl.

No caso do latão, a fim de minimizar o tempo de imersão e manter a superfície protegido, mas sem produtos esverdeados sobre o metal, o período de 12 horas foi escolhido como o tempo adequado, sendo o ensaio de resistência da película formada realizado somente para este tempo de imersão.

A figura 43 apresenta os ensaios de EIE para latão, onde é possível observar a resistência do filme formado mesmo após 24 horas de imersão em solução salina 3,5% de NaCl. Observa-se que houve um aumento da impedância com o tempo de imersão o que revela a formação de produtos de corrosão e o fenômeno de difusão observado em baixas frequências.

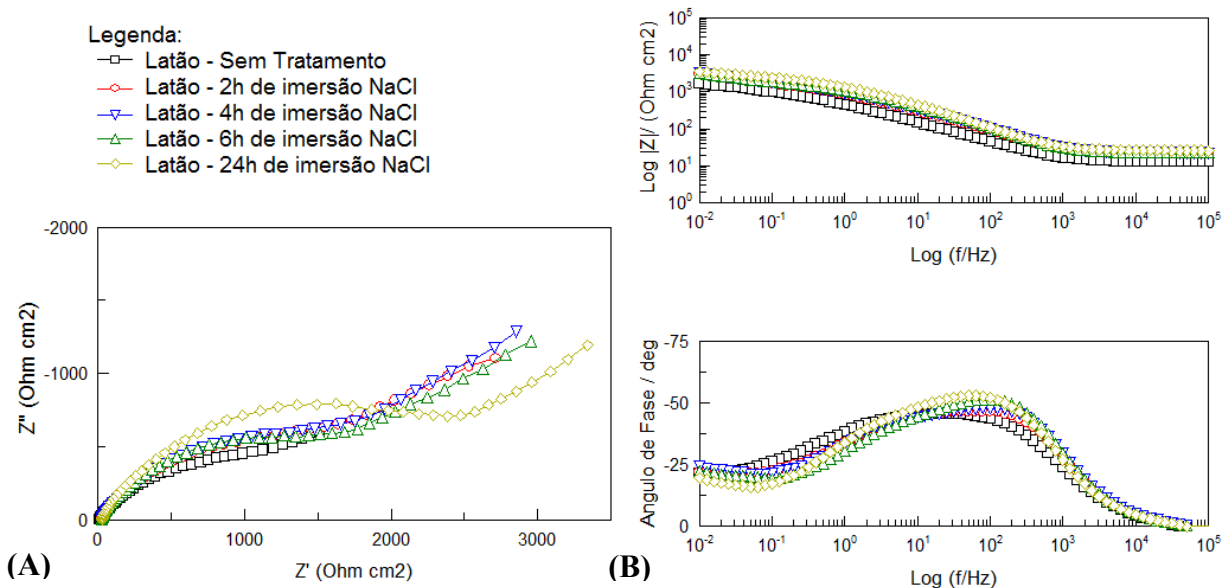


Figura 43 – Diagramas de EIE para amostras de latão previamente imersas por 12 horas em solução alcoólica 0,06 mol/L de ácido mirístico e medidas realizadas para diferentes tempos de imersão em solução salina 3,5% em massa de NaCl. (A) Diagramas de Nyquist (B) Diagramas de Bode de ângulo de fases e módulo de impedância contra log f.

A tabela 10 apresenta os valores do módulo de impedância a 50 mHz obtidos a partir dos ensaios de EIE.

Tabela 10 – Valores do módulo da impedância (Z) para latão após 12 horas de imersão em solução de ácido mirístico, variando tempo de imersão em solução salina 3,5% em massa de NaCl

Tempo de Imersão	Z a 50 mHz ($\Omega \cdot \text{cm}^2$)
Latão – sem tratamento	1.056
Após 2h de imersão em solução de NaCl	1.836
Após 4h de imersão em solução de NaCl	1.959
Após 6h de imersão em solução de NaCl	2.027
Após 24h de imersão em solução de NaCl	2.573

A figura 44 apresenta do gráfico do módulo de impedância em função do tempo de imersão em solução salina.

É possível observar um aumento mais elevado, se comparado com o cobre, no módulo da impedância à medida que o tempo de imersão em NaCl foi prolongado, evidenciando que o filme formado sobre o latão possui um grau de proteção menor, havendo a formação de produtos de corrosão mais espessos sobre sua superfície.

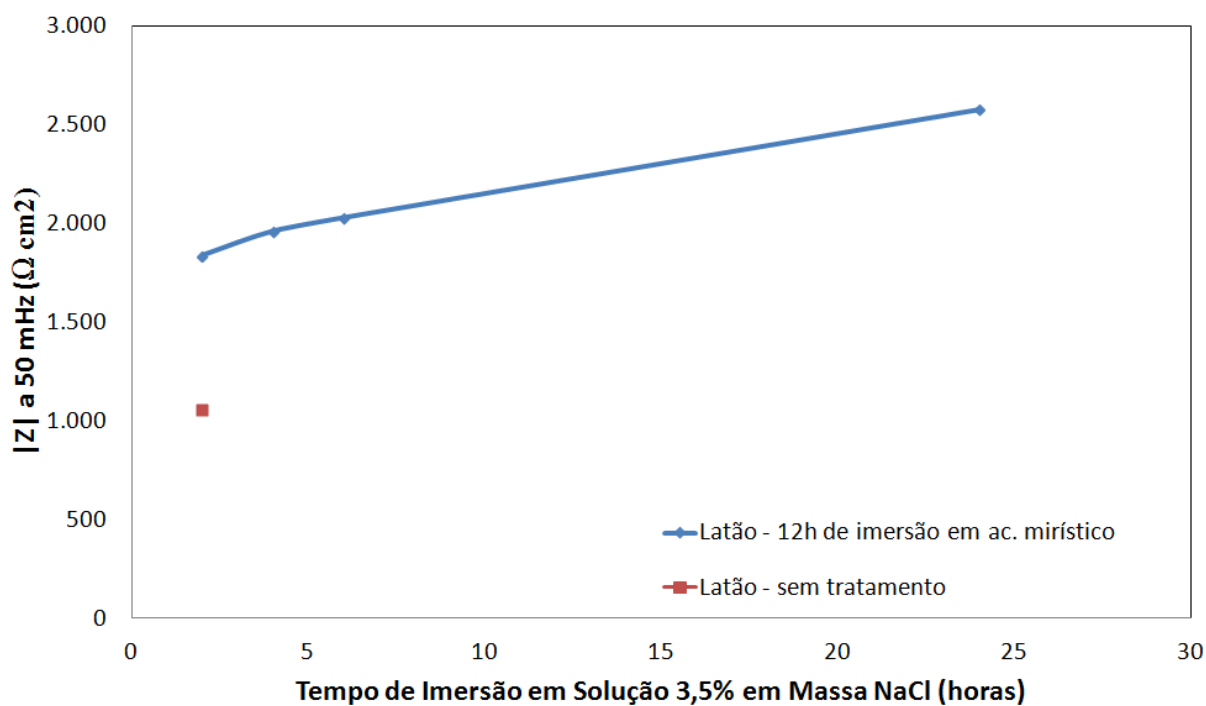


Figura 44 – Módulo de impedância a 50 mHz em função do tempo de imersão em solução 3,5% de NaCl para latão protegido após 12 horas de imersão em solução de ácido mirístico.

As imagens do latão após 24 horas de imersão em solução salina comprovam que a película foi degradada e o substrato corroído em parte da área exposta, conforme observado na figura 45.

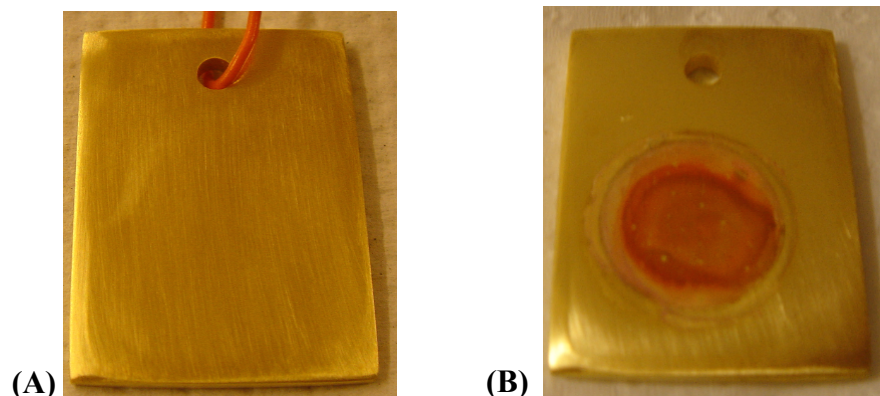
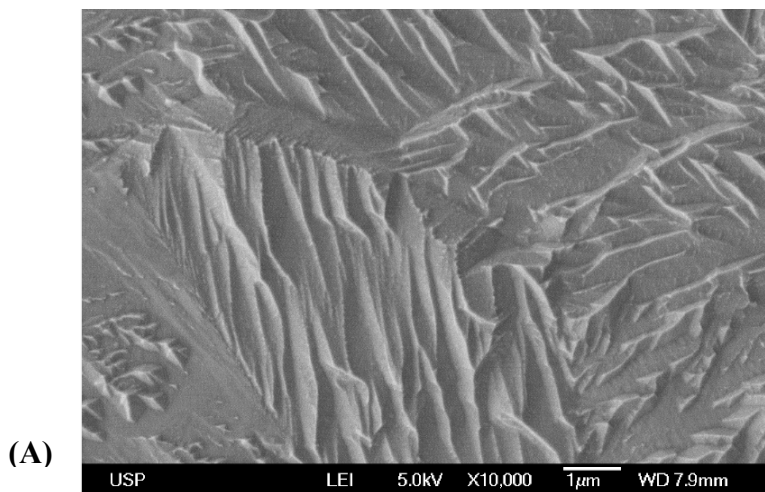


Figura 45 – Imagens obtidas para latão após 12 horas de imersão em solução alcoólica 0,06 mol/L de ácido mirístico (a) antes da imersão em solução salina, (b) após 24 horas de imersão em solução salina.

Para o tempo adequado, a superfície metálica do latão foi caracterizada através de imagens obtidas via MEV. De maneira análoga ao cobre, é possível observar que o filme protetor formado sobre latão acompanhou o padrão de rugosidade criado após a ativação metálica (figura 46A), intensificando-o (figura 46B e 46C) devido ao ataque ocorrido na liga.



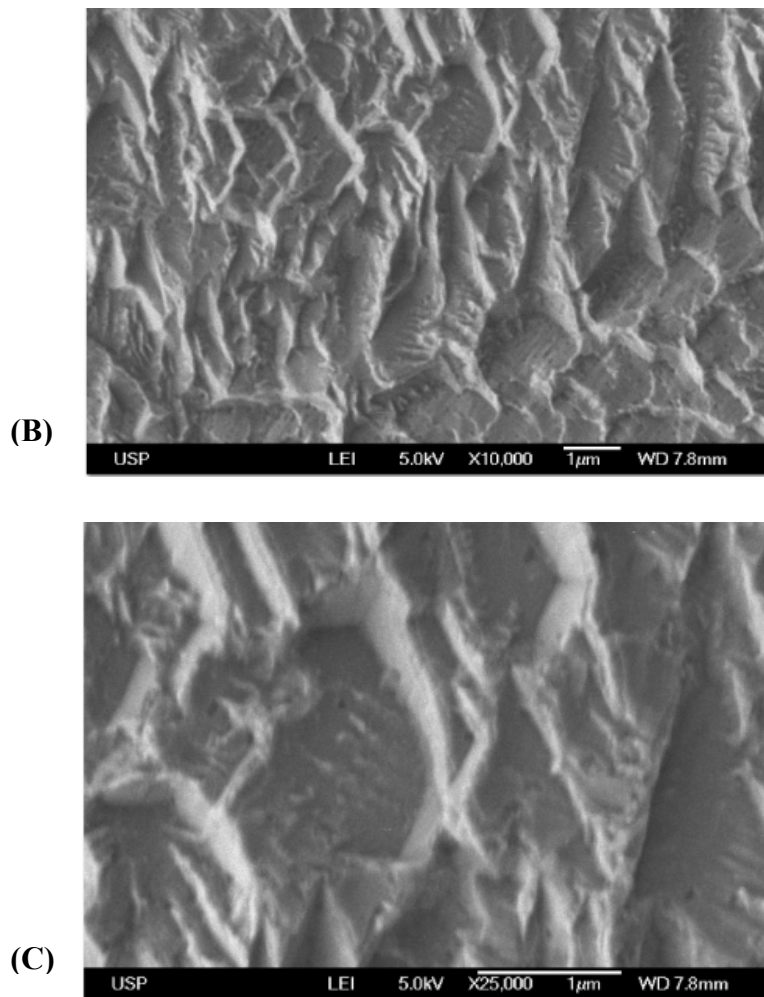


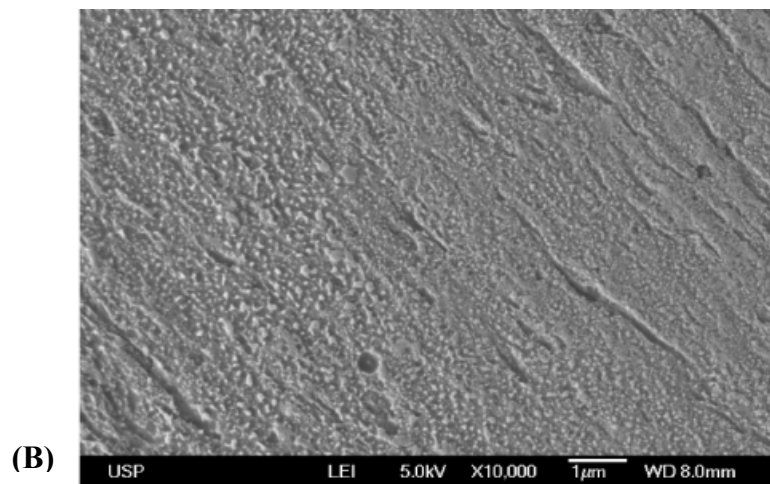
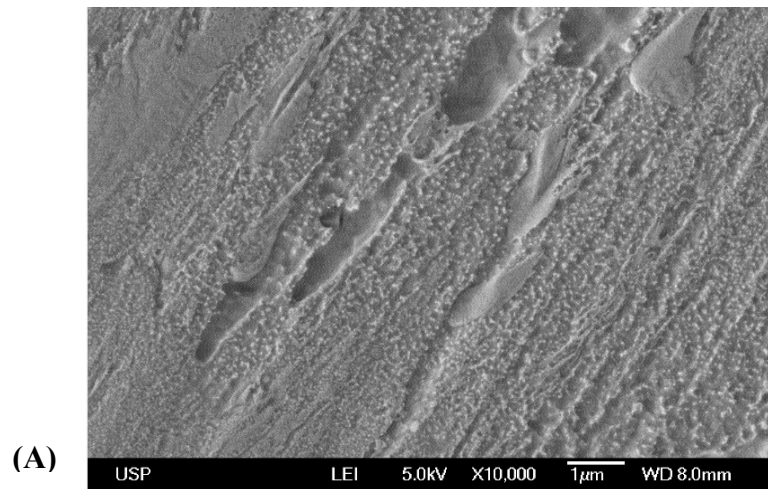
Figura 46 – Imagens obtidas via MEV para latão (a) ativado – aumento 10.000x; (b) após 12 horas de imersão – aumento 10.000x; (c) após 12 horas de imersão – aumento 25.000x.

3.4.3 Persistência do filme formado utilizando aço carbono como substrato

Como melhores resultados foram obtidos para 12 horas de imersão em solução alcoólica de ácido mirístico, este tempo foi considerado como resultado ideal, sendo a análise da persistência do filme protetor avaliada nesta condição.

A fim de avaliar a persistência do filme protetor formado, as amostras de aço carbono foram imersas por até 24 horas em solução salina 3,5% em massa de NaCl.

Na figura 47 são apresentadas as imagens obtidas via MEV para aço carbono após ativação (figura 47A) e para o tempo adequado de imersão (figura 47B e 47C). Observa-se que as imagens obtidas são muito semelhantes, a película formada acompanha o perfil de rugosidade formado durante a ativação.



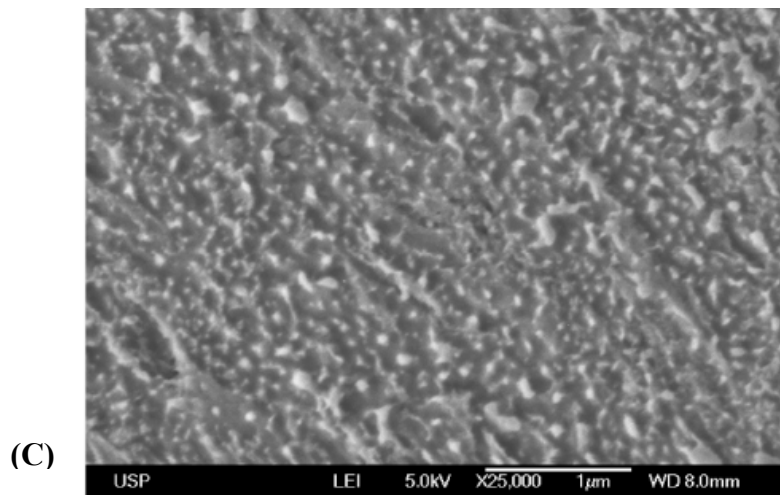


Figura 47 – Imagens obtidas via MEV para aço carbono (a) ativado – aumento 10.000x; (b) após 12 horas de imersão – aumento 10.000x; (c) após 12 horas de imersão – aumento 25.000x.

Conforme apresentado na figura 48, observa-se a degradação do filme protetor sobre aço carbono para tempos maiores de imersão na solução salina, comprovado pelos valores menores do módulo de impedância.

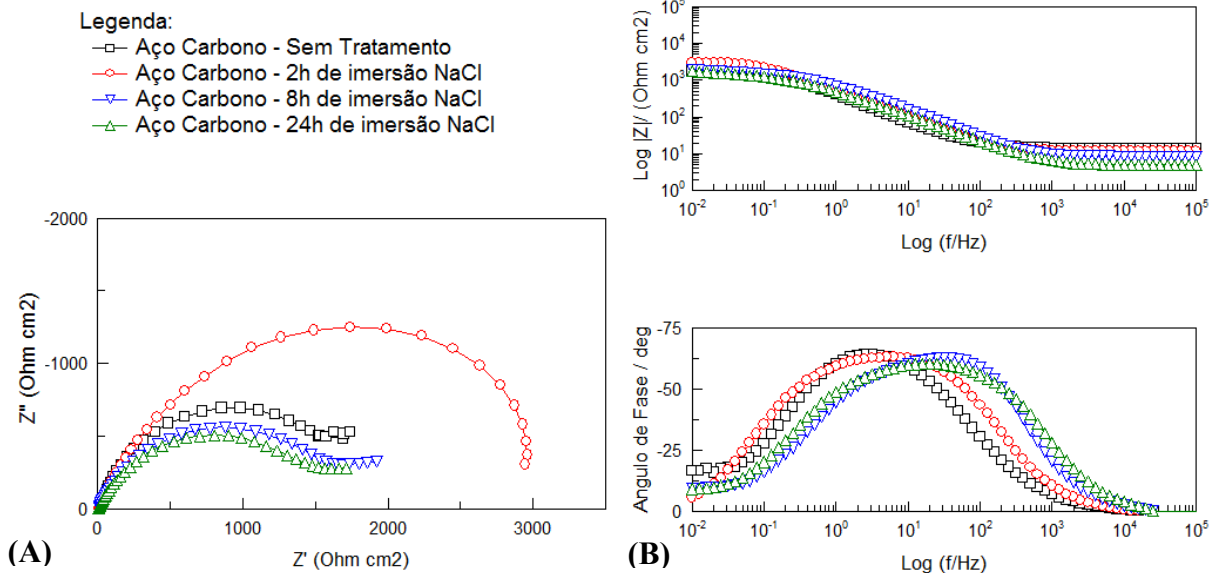


Figura 48 – Diagramas de EIE para amostras de aço carbono previamente imersas por 12 horas em solução alcoólica 0,06 mol/L de ácido mirístico e medidas realizadas para diferentes tempos de imersão em solução salina 3,5% em massa de NaCl. (A) Diagramas de Nyquist (B) Diagramas de Bode de ângulo de fases e módulo de impedância contra log f.

Nos diagramas de Nyquist é possível observar uma diminuição considerável dos arcos capacitivos entre 2 e 8 horas de imersão em solução salina, indicando que a camada adsorvida não é tão protetora, porém ainda apresenta valores de impedância maiores do que o aço sem tratamento prévio em ácido mirístico.

Além disso, pelo diagrama de Bode, é possível comprovar a degradação do filme, uma vez que houve uma diminuição do ângulo de fase na região de altas frequências.

A tabela 11 apresenta os valores do módulo de impedância a 50 mHz obtidos a partir dos ensaios de EIE.

Comparando os resultados após 2 e 8 horas de imersão em solução de NaCl, observa-se que a película foi fortemente afetada, o módulo de impedância foi reduzido de 2.447 $\Omega \cdot \text{cm}^2$ para 1.575 $\Omega \cdot \text{cm}^2$.

Tabela 11 – Valores do módulo da impedância (Z) para aço carbono, após 12 horas de imersão em solução de ácido mirístico, variando tempo de imersão em solução salina 3,5% em massa de NaCl

Tempo de Imersão	 Z a 50 mHz ($\Omega \cdot \text{cm}^2$)
Aço Carbono – sem tratamento	1.463
Após 2h de imersão em solução de NaCl	2.447
Após 8h de imersão em solução de NaCl	1.575
Após 24h de imersão em solução de NaCl	1.368

Através da análise do gráfico do módulo da impedância em função do tempo, apresentado na figura 49, é mais fácil observar a rápida cinética de degradação do filme protetor formado sobre aço, em uma solução de 3,5% em massa de NaCl, evidenciando que, após 24 horas de imersão, o filme foi completamente degradado, sendo obtido um valor de impedância próximo ao do aço carbono sem tratamento.

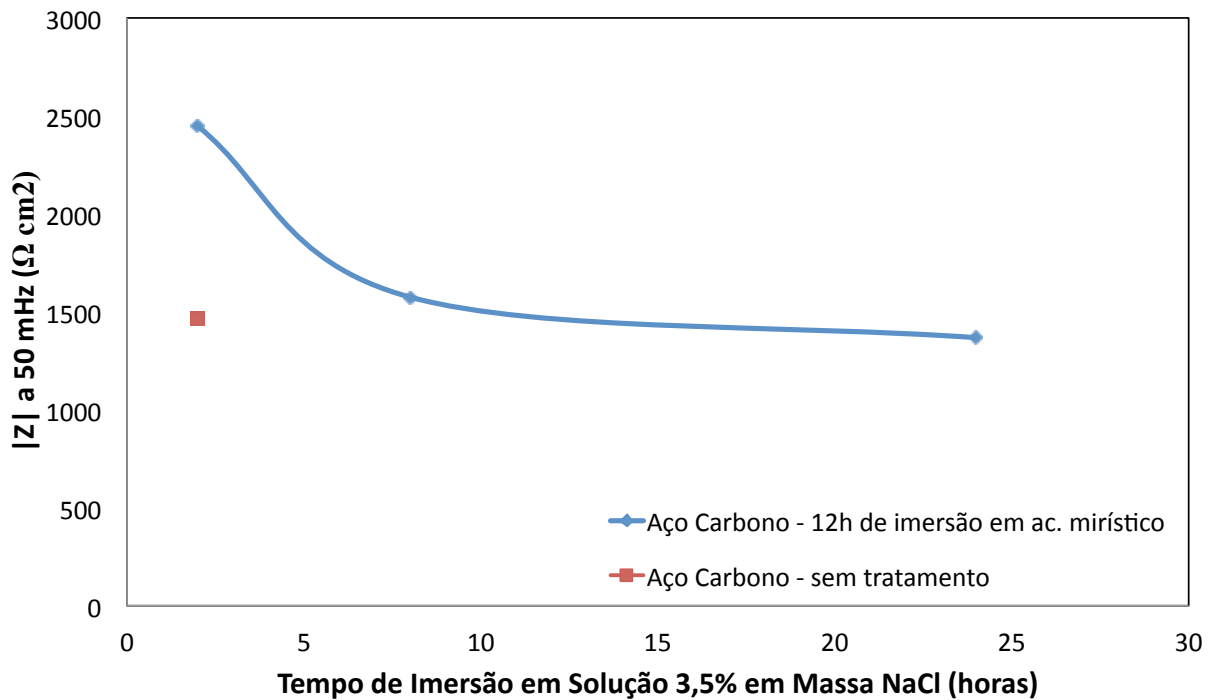


Figura 49 – Módulo de impedância a 50 mHz em função do tempo de imersão em solução 3,5% de NaCl para aço carbono protegido após 12 horas de imersão prévia em solução de ácido mirístico.

A figura 50 apresenta as imagens do aço carbono após 24 horas de imersão em solução salina.

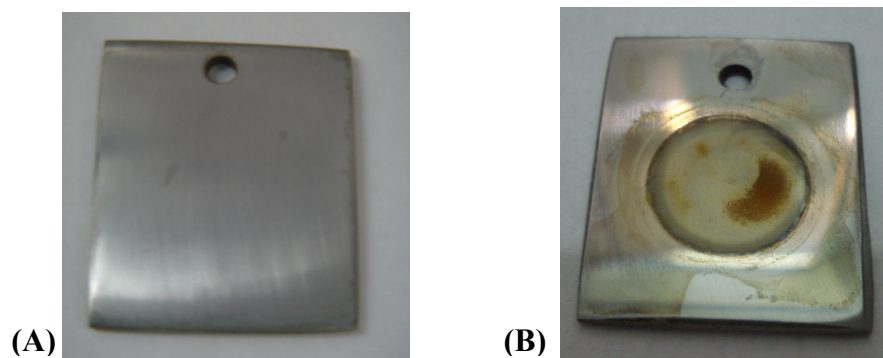


Figura 50 – Imagens obtidas para aço carbono após 12 horas de imersão em solução alcoólica 0,06 mol/L de ácido mirístico (A) antes da imersão em solução salina, (B) após 24 horas de imersão em solução salina.

Analisando as imagens, ficam comprovados os dados observados nos ensaios de EIE, isto é, a película foi degradada e o substrato corroído em parte da área exposta, vide

figura 50B. Por outro lado, é interessante notar que não houve formação de grande quantidade de produtos insolúveis sobre a área atacada.

3.5 ESTUDO DA HIDROFOBICIDADE DA CAMADA PROTETORA FORMADA

Para caracterizar a hidrofobicidade da película formada, medidas de ângulo de contato foram realizadas.

Para cada uma das condições analisadas (metal ativado, 3 horas, 12 horas, 24 horas, 5 dias e 10 dias) foram realizadas 5 medidas e calculado o valor médio fim de caracterizar toda a superfície do metal.

3.5.1 Hidrofobicidade da camada hidrofóbica de ácido mirístico formada sobre cobre

Na tabela 12 são apresentados, para cobre, os valores das medidas de ângulo de contato para diferentes tempos de imersão em solução de ácido mirístico.

Tabela 12 – Medidas de ângulo de contato (CA) sobre cobre para diferentes tempos de imersão prévia em solução de ácido mirístico

Tempo de Imersão	Metal Puro	Metal Ativado	3 horas	12 horas	24 horas	5 dias	10 dias
Medida 1	62,8	83,2	106,2	115,8	121,0	148,0	155,6
Medida 2	62,9	80,0	109,6	117,1	124,8	148,9	155,6
Medida 3	64,5	80,3	112,4	113,7	122,4	151,3	158,0
Medida 4	61,4	82,9	111,5	115,9	122,6	150,8	157,6
Medida 5	59,2	81,4	112,7	118,2	120,9	149,9	157,5
Média (°)	62,2	81,6	110,5	116,1	122,3	149,8	156,9
Desvio Padrão (°)	1,9	1,5	2,7	1,7	1,6	1,4	1,2

A fim de facilitar a visualização do aumento da hidrofobicidade da película formada em função do tempo de imersão em solução alcoólica de ácido mirístico, foi construído o gráfico da cinética de formação da camada apresentado na figura 51. É possível dividir a formação da camada protetora em três etapas distintas:

- Etapa I – até 24 horas de imersão: observa-se um grande aumento na hidrofobicidade da película formada, indicando a cinética de formação da camada adsorvida. As medidas do ângulo de contato aumentam de $81,6^\circ$ para o cobre ativado (é um valor elevado para um metal não tratado, mas é importante lembrar que a ativação cria um padrão rugosidade uniforme, que confere hidrofobicidade à superfície) até $122,3^\circ$ para o cobre modificado, após 24 horas de imersão. Conforme observado neste trabalho e também por TAO et al. (1993), além de outros pesquisadores, a película protetora é formada da reação de íons Cu^{2+} com ácido mirístico formando um miristato de cobre que vai se adensando sobre o metal;
- Etapa II – de 24 horas até 120 horas de imersão: ainda verifica-se um aumento na hidrofobicidade, porém com uma velocidade menor do que a observada no trecho I, indicando a acomodação e auto-organização da camada adsorvida;
- Etapa III – acima de 120 horas: a partir deste período, observa-se que curva atingiu um patamar, ou seja, a influência do tempo de imersão é pequena em relação à hidrofobicidade da película formada. Isso indica que a camada já está totalmente estabelecida e não sofre melhora adicional com o tempo. Os ângulos de contato medidos aumentam de $149,8^\circ$ para $156,9^\circ$, após, respectivamente, 120 e 1000 horas de imersão.

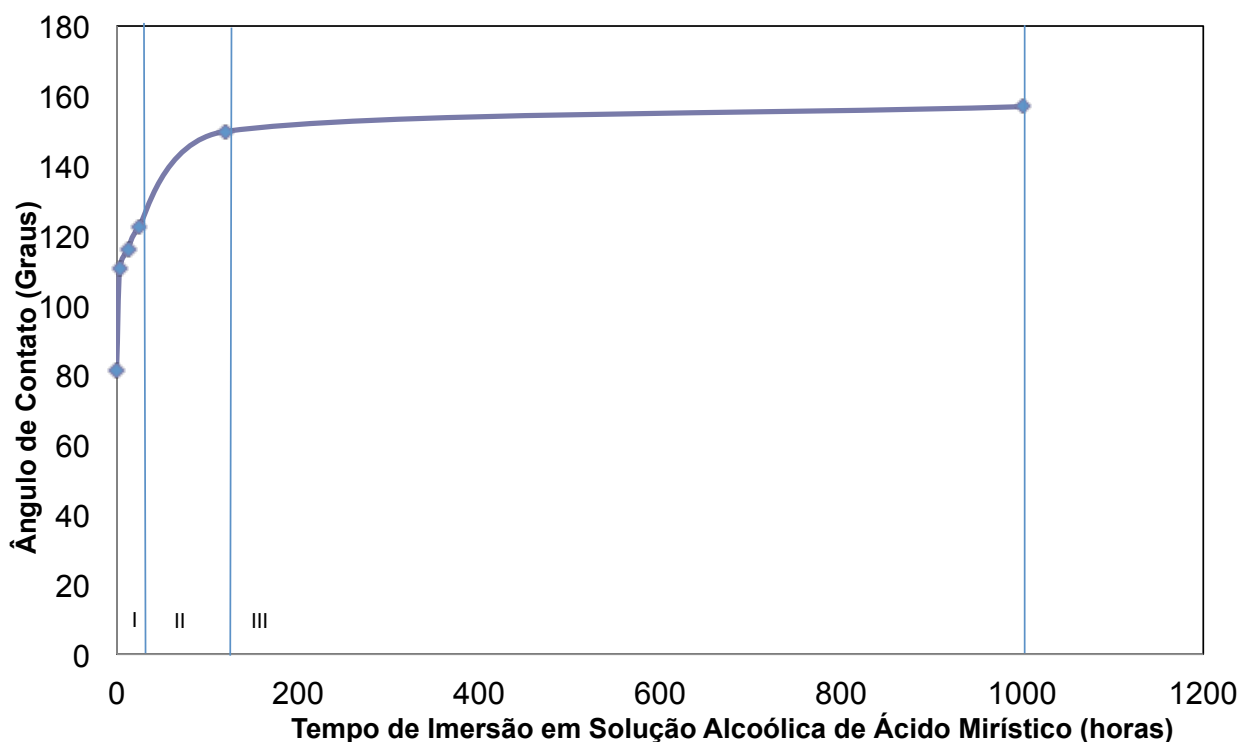


Figura 51 – Medidas de ângulo de contato para cobre após diferentes tempos de imersão em solução alcoólica de 0,06 mol/L de ácido mirístico

A figura 52 apresenta as imagens obtidas durante as medidas de ângulo de contato, onde é possível observar que, assim como imagens observadas por LIU et al. (2006), a medida que se aumenta o tempo de imersão na solução alcoólica de ácido mirístico, a hidrofobicidade da película é aumentada.

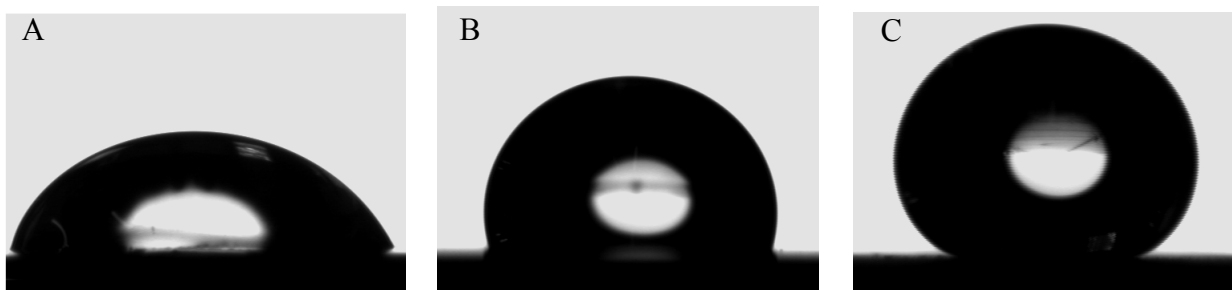


Figura 52 – Imagens obtidas por microscopia ótica (MO) durante as medidas de ângulo de contato. (A) sobre cobre ativado; (B) sobre cobre após 12 horas de imersão na solução de ácido mirístico e (C) sobre cobre após 10 dias de imersão.

Mesmo a olho nu, conforme mostrado na figura 53, é possível observar que a película formada sobre o cobre, após 10 dias de imersão, é, de fato, super-hidrofóbica, uma vez que não há o espalhamento da gota de água.

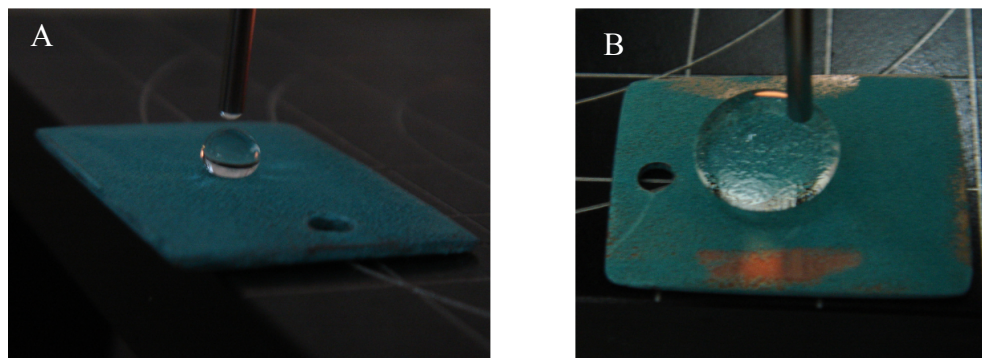


Figura 53 – Imagens obtidas durante as medidas de ângulo de contato. (A) e (B) sobre cobre após 10 dias de imersão na solução de ácido mirístico.

Por outro lado, a película formada modifica as características superficiais do metal; uma pátina esverdeada é formada sobre o substrato à medida que o tempo de imersão é prolongado.

Até 12 horas de imersão, o metal ainda permanece com suas características superficiais preservadas, exceto com aparecimento de opacidade em sua superfície, conforme figura 54A. A partir de 24 horas de imersão, já é possível identificar o aparecimento de pontos verdes sobre a superfície do substrato, conforme observado no canto superior direito da pela figura 54B e, com 10 dias de imersão, conforme figura 54C, já não é mais possível observar superfície livre do metal, pois ela se encontra recoberta com uma camada azul-esverdeada de miristato de cobre.

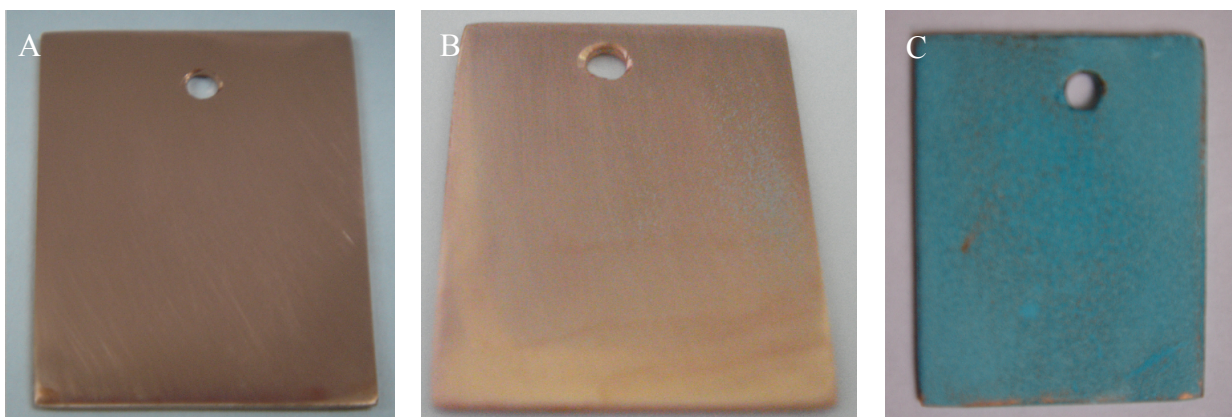


Figura 54 – Imagens obtidas após diferentes tempos de imersão em solução alcoólica de ácido mirístico utilizando cobre como substrato. (A) após 12 horas, (B) após 24 horas e (C) após 10 dias.

3.5.2 Hidrofobicidade da camada hidrofóbica de ácido mirístico formada sobre latão

Analisando os dados apresentados na tabela 13, verifica-se uma semelhança entre os resultados obtidos para cobre e latão, evidenciando que a presença de zinco na liga não causa modificações significativas com relação aos resultados da hidrofobicidade da película formada. Após 10 dias de imersão, a película apresenta propriedades de super-hidrofobicidade com ângulo de contato de $156,4^\circ$.

Tabela 13 – Medidas de ângulo de contato (CA) sobre latão em graus para diferentes tempos de imersão prévia em solução de ácido mirístico

Tempo de Imersão	Metal Puro	Metal Ativado	3 horas	12 horas	24 horas	5 dias	10 dias
Medida 1	66,7	77,9	107,2	109,3	122,5	147,6	154,0
Medida 2	65,3	78,1	106,5	110,8	120,0	148,8	156,1
Medida 3	66,7	77,8	105,6	110,7	122,6	147,5	155,9
Medida 4	67,8	77,6	104,7	112,6	117,5	150,7	157,0
Medida 5	70,6	80,5	105,1	110,8	120,9	150,5	158,0
Média ($^\circ$)	67,4	78,4	105,8	110,8	120,7	149,0	156,2
Desvio Padrão ($^\circ$)	2,0	1,2	1,0	1,2	2,1	1,5	1,5

De maneira análoga aos dados apresentados para cobre, para o latão também foi construído um gráfico dos valores médios do ângulo de contato em função do tempo de

imersão em solução de ácido mirístico, conforme apresentado na figura 55. É possível dividir a formação da camada protetora sobre latão em três etapas distintas:

- Etapa I – até 24 horas de imersão: observa-se um grande aumento na hidrofobicidade da película formada indicando a cinética rápida de formação da camada adsorvida. As medidas do ângulo de contato aumentam de $78,4^\circ$ para o latão ativado até $120,7^\circ$ para o latão modificado após 24 horas imersão;
- Etapa II – de 24 horas até 120 horas de imersão: ainda verifica-se um aumento na hidrofobicidade, porém com uma velocidade menor do que a observada no trecho I;
- Etapa III – acima de 120 horas: a partir deste período, observa-se que a influência do tempo de imersão é pequena em relação à hidrofobicidade da película formada. Os ângulos de contato medidos aumentam de $149,0^\circ$ para $156,2^\circ$, após, respectivamente, 120 e 1000 horas de imersão.

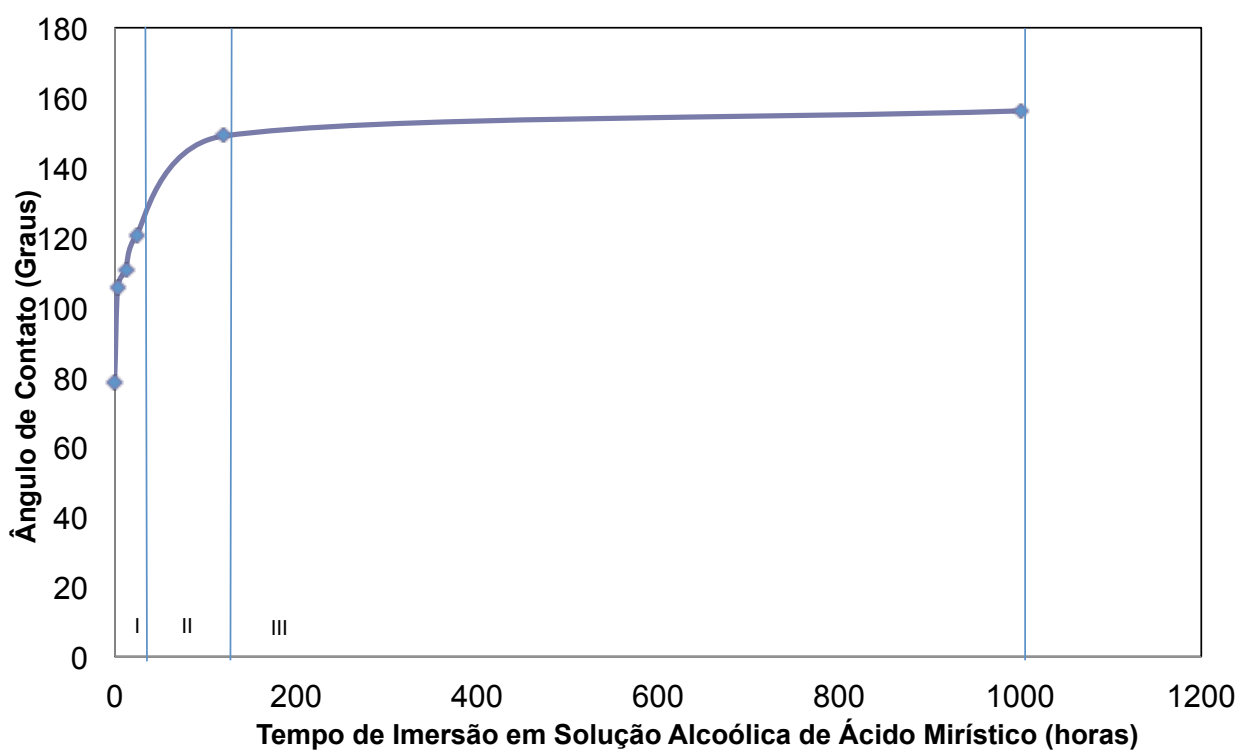


Figura 55 – Medidas de ângulo de contato para latão após diferentes tempos de imersão em solução alcoólica de 0,06 mol/L de ácido mirístico

A figura 56 apresenta as imagens obtidas durante os ensaios de ângulo de contato, comprovando o aumento da hidrofobicidade.

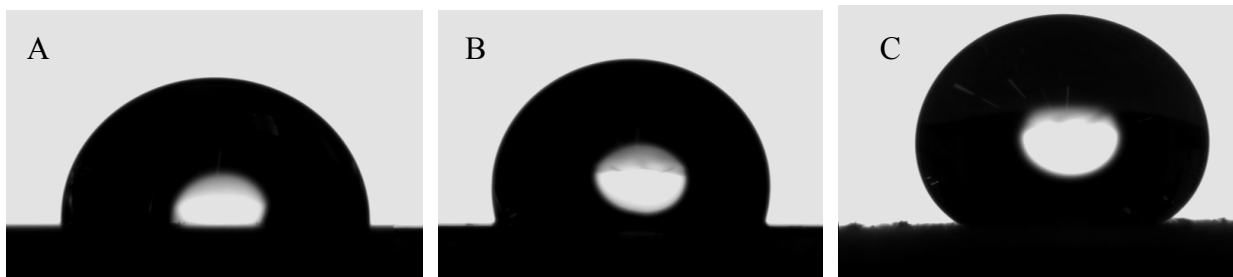


Figura 56 – Imagens obtidas por microscopia ótica (MO) durante as medidas de ângulo de contato. (A) sobre latão ativado, (B) sobre latão após 12 horas de imersão na solução de ácido mirístico e (C) sobre latão após 10 dias de imersão.

Já na figura 57 é possível observar, a olho nu, a superfície do latão após 12 horas, 24 horas e 10 dias de imersão e verificar o aparecimento, gradativo, de pontos esverdeados sobre a superfície metálica.

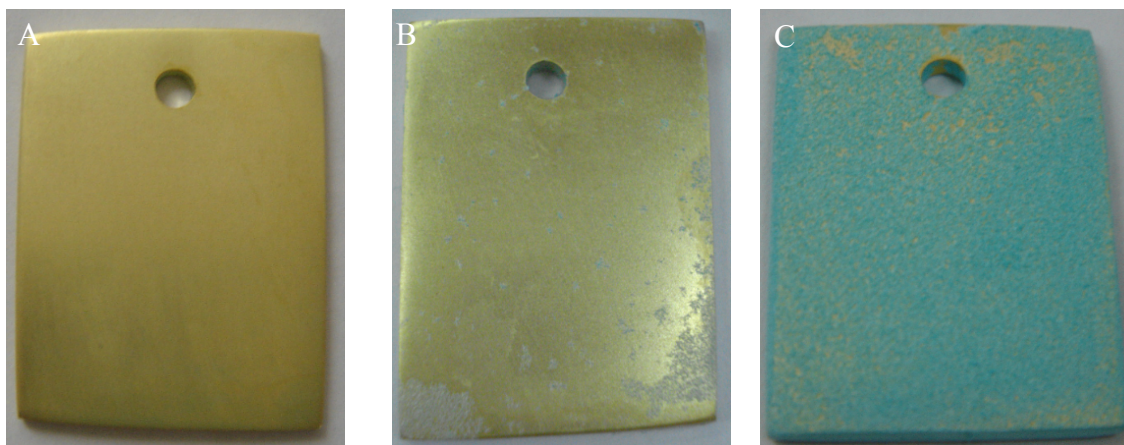


Figura 57 – Imagens obtidas após diferentes tempos de imersão em solução alcoólica de ácido mirístico utilizando latão como substrato. (a) após 12 horas, (b) após 24 horas e (c) após 10 dias.

3.5.3 Hidrofobicidade da camada hidrofóbica de ácido mirístico formada sobre aço carbono

Com relação aos dados obtidos com aço carbono, conforme apresentado na tabela 14, é possível observar um aumento significativo nas primeiras 3 horas de imersão e

posterior estabilidade nas medidas, indicando uma cinética muito mais rápida de formação da camada, contudo esta camada não é tão hidrofóbica como a formada sobre cobre e latão.

Na verdade, sobre o aço carbono, a camada é apenas adsorvida e não de uma camada de produto de corrosão.

Tabela 14 – Medidas de ângulo de contato (CA) para diferentes tempos de imersão sobre aço carbono

Tempo de Imersão	Metal Puro	Metal Ativado	1 horas	3 horas	12 horas	5 dias	10 dias
Medida 1	48,2	51,8	98,9	113,4	116,5	115,1	111,1
Medida 2	45,6	52,3	99,7	112,5	117,1	114,8	112,6
Medida 3	49,4	55,0	99,9	114,8	117,1	113,0	111,3
Medida 4	46,9	54,5	102,0	115,8	117,2	115,1	110,6
Medida 5	47,0	52,9	105,0	111,5	118,2	113,4	112,3
Média (°)	47,4	53,3	101,1	113,6	117,2	114,3	111,6
Desvio Padrão (°)	1,4	1,4	2,5	1,7	0,6	1,0	0,8

Na figura 58 é apresentado o gráfico dos valores médios do ângulo de contato em função do tempo de imersão em solução de ácido mirístico. Diferentemente do observado em cobre e em latão, onde a curva do aumento da hidrofobicidade apresentou três trechos distintos, no caso do aço carbono, é possível dividi-la em, somente, duas etapas:

- Etapa I – até 12 horas de imersão: observa-se um aumento rápido na hidrofobicidade da película formada, evidenciando que a cinética de formação da película hidrofóbica é mais rápida no aço carbono do que no cobre ou latão. As medidas do ângulo de contato aumentam de 53,3° para o aço carbono ativado até 117,2° para o aço carbono modificado;
- Etapa II – acima de 120 horas: a partir deste período, observa-se que a influência do tempo de imersão é pequena em relação à hidrofobicidade da película formada e, ao contrário do observado para cobre e latão, neste caso, houve até uma leve diminuição dos valores medidos.

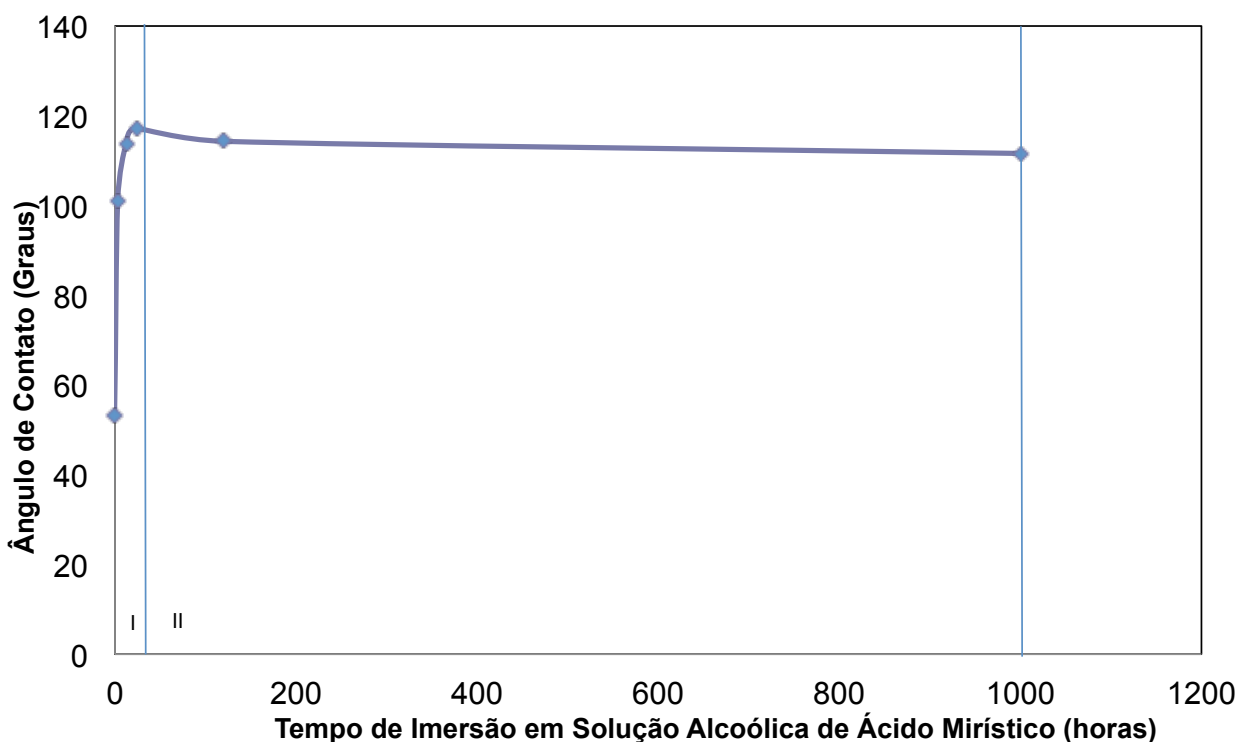


Figura 58 – Medidas de ângulo de contato para aço carbono após diferentes tempos de imersão em solução alcoólica de 0,06 mol/L de ácido mirístico

A figura 59 apresenta as imagens obtidas durante os ensaios de ângulo de contato. Observa-se um aumento elevado da hidrofobicidade entre o aço carbono ativado e após 12 horas de imersão, porém, diferentemente do observado para cobre ou latão, onde a hidrofobicidade aumentava para tempos de imersão mais longos, no caso do aço carbono, as medidas de ângulo de contato após 12 horas e após 10 dias de imersão são muito parecidas.

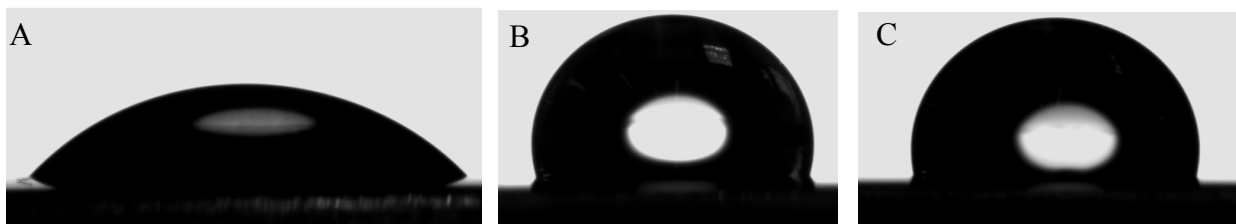


Figura 59 – Imagens obtidas por microscopia ótica (MO) durante as medidas de ângulo de contato. (A) sobre aço carbono ativado; (B) sobre aço carbono após 12 horas de imersão na solução de ácido mirístico e (C) sobre aço carbono após 10 dias de imersão na solução de ácido mirístico.

O aspecto superficial do aço carbono é apresentado na figura 60, onde é possível observar que as características superficiais do aço carbono não são modificadas, há um aumento da opacidade da superfície, sem crescimento de uma película visível.

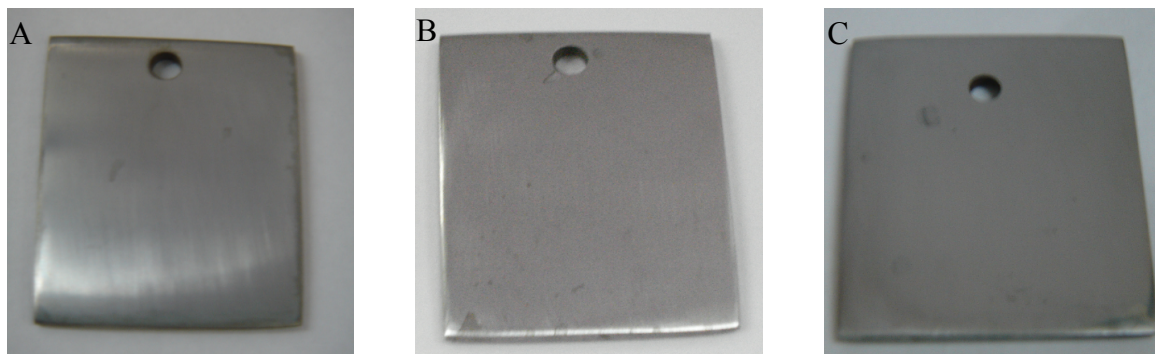


Figura 60 – Imagens obtidas após diferentes tempos de imersão em solução alcoólica de ácido mirístico utilizando aço carbono como substrato. (A) após 12 horas; (B) após 3 dias e (C) após 10 dias de imersão.

3.6 CARACTERIZAÇÃO SUPERFICIAL DA CAMADA PROTETORA FORMADA VIA ENSAIOS DE ESPECTROSCOPIA NO INFRA-VERMELHO

Para a caracterização química do filme protetor formado, uma das técnicas utilizadas foi a espectroscopia na região do infravermelho.

Como primeira etapa da análise, foi necessário obter o espectro do ácido mirístico puro. Como a solução utilizada para formação da camada hidrofóbica, no caso solução alcoólica 0,06 mol/L de ácido mirístico, apresentava uma concentração muito baixa e, a fim de evitar a interferência do etanol nas medidas, o espectro foi obtido para ácido mirístico puro, no estado sólido.

A figura 61 compara os resultados obtidos via espectroscopia de infravermelho, no intervalo de 400 a 4.000 cm^{-1} , para cobre e latão após 10 dias de imersão em solução alcoólica 0,06 mol/L de ácido mirístico.

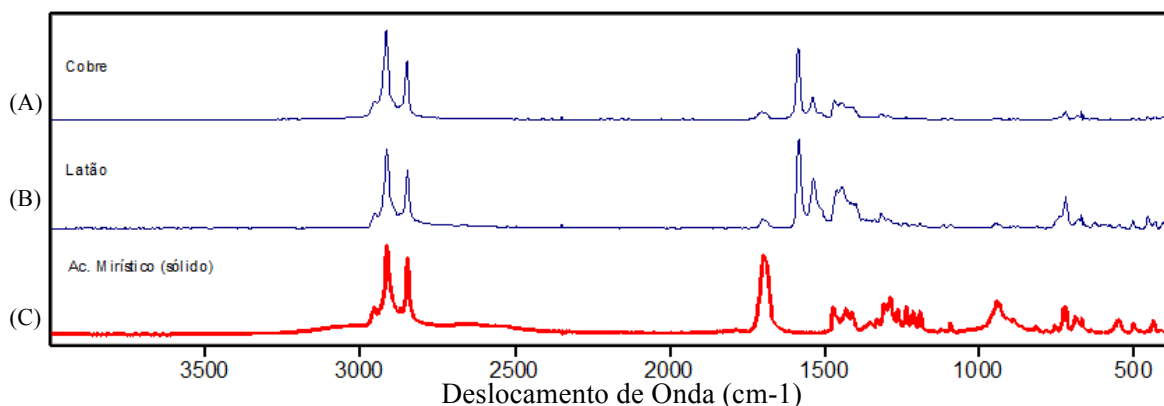


Figura 61 – Espectros no Infravermelho para: (A) cobre após 10 dias de imersão em ácido mirístico; (B) latão após 10 dias de imersão em ácido mirístico; (C) ácido mirístico puro, estado sólido.

Conforme observado por LIU et al. (2007), HONG et al. (2008) e WANG et al (2011), comparando os três espectros, é possível observar 4 picos semelhantes, com diferença aproximada de 3 cm^{-1} devido a resolução do espectrômetro: (i) em 2.953 cm^{-1} o pico está correlacionado à vibração assimétrica de CH_3 ; (ii) em 2.913 cm^{-1} à vibração assimétrica de CH_2 ; (iii) em 2.847 cm^{-1} à vibração simétrica de CH_2 ; (iv) em 721 cm^{-1} às vibrações de *rocking* de CH_2 . O pico em 1.700 é atribuído ao grupo carboxila, sendo bem forte no ácido mirístico puro, porém mais fraco no espectro da superfície do metal tratado, onde há a formação do miristato de cobre e, por isso, não há mais tantos grupos carboxílicos livres.

Por outro lado, picos entre 1.500 a 1.600 cm^{-1} são observados nos metais e não no ácido mirístico puro, indicando que houve a formação de composto novo. A banda observada em 1.700 cm^{-1} no ácido mirístico puro refere-se, conforme mencionado, à banda do grupo COO (carboxila). Este pico é deslocado para 1.585 cm^{-1} tanto para o cobre quanto para o latão, o que representa grupos coordenados de COO , comprovando a presença de miristatos de cobre e zinco. Desta maneira, é possível comprovar a presença de ácido mirístico e seus derivados tanto sobre as amostras de cobre quanto de latão recobertas pela camada azul-esverdeada formada após 10 dias de imersão na solução alcoólica de ácido mirístico.

Para as amostras de aço ou para as de cobre e latão imersas por 12 horas em solução de ácido mirístico, não foram realizados ensaios de espectroscopia no infravermelho,

uma vez que, como o filme formado era pouco espesso, houve uma influência grande da umidade do meio ambiente, assim, entre 1.000 a 1.800 cm^{-1} só foi possível observar o espectro da água.

3.7 CARACTERIZAÇÃO SUPERFICIAL DA CAMADA PROTETORA FORMADA VIA ENSAIOS DE ESPECTROSCOPIA RAMAN

Medidas de espectroscopia Raman também foram realizadas.

De maneira semelhante à espectroscopia no infravermelho, como primeiro passo, foi obtido o espectro Raman para o ácido mirístico puro. Conforme apresentado na figura 62, é possível observar picos bem intensos e definidos, semelhantes aos encontrados na literatura (GELDER et al., 2007).

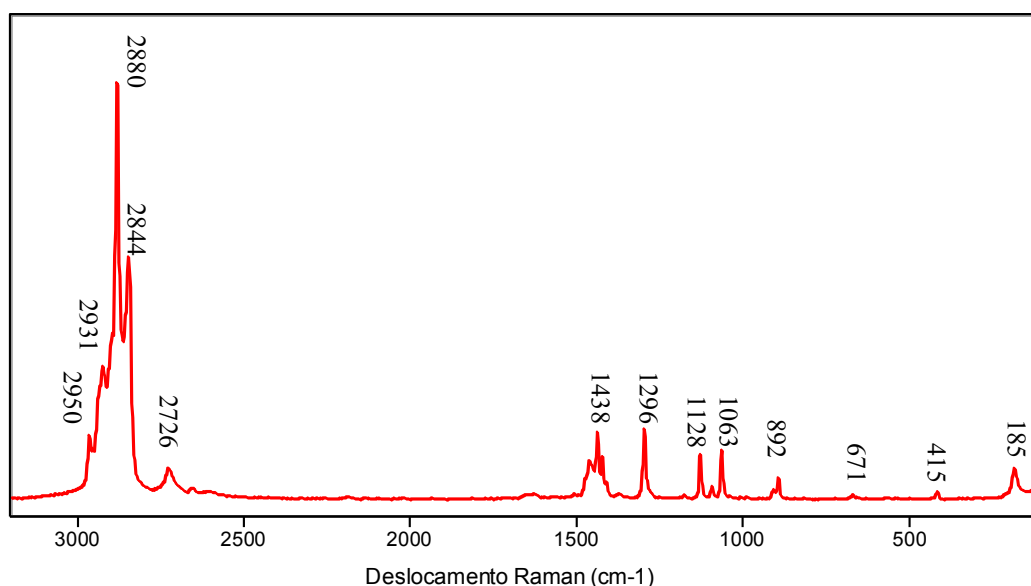


Figura 62 – Espectros Raman de ácido mirístico puro, estado sólido, obtidos com laser 1064.

Como na literatura não foram encontrados resultados para os metais recobertos com a película protetora ou os espectros de miristato de cobre e/ou miristatos de zinco, a fim de comparar os resultados obtidos, foi sintetizado, no laboratório, o miristato de cobre decorrente da reação de sulfato de cobre com ácido mirístico. O espectro Raman deste composto é apresentado na figura 63.

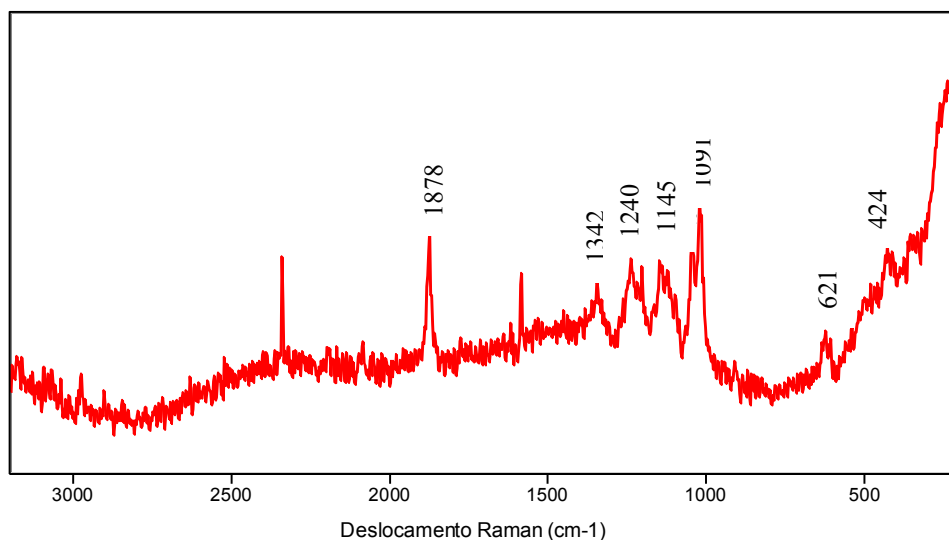


Figura 63 – Espectros Raman do miristato de cobre sintetizado no laboratório, estado sólido, obtidos com laser 785 nm.

Comparando os picos encontrados no miristatos de cobre sintetizado com os apresentados na figura 64 para superfície de latão após 12 horas de imersão em solução de ácido mirístico, é possível observar que 3 picos são muito semelhantes nos dois espectros: 1.145 cm^{-1} , 1.240 cm^{-1} e 1.342 cm^{-1} .

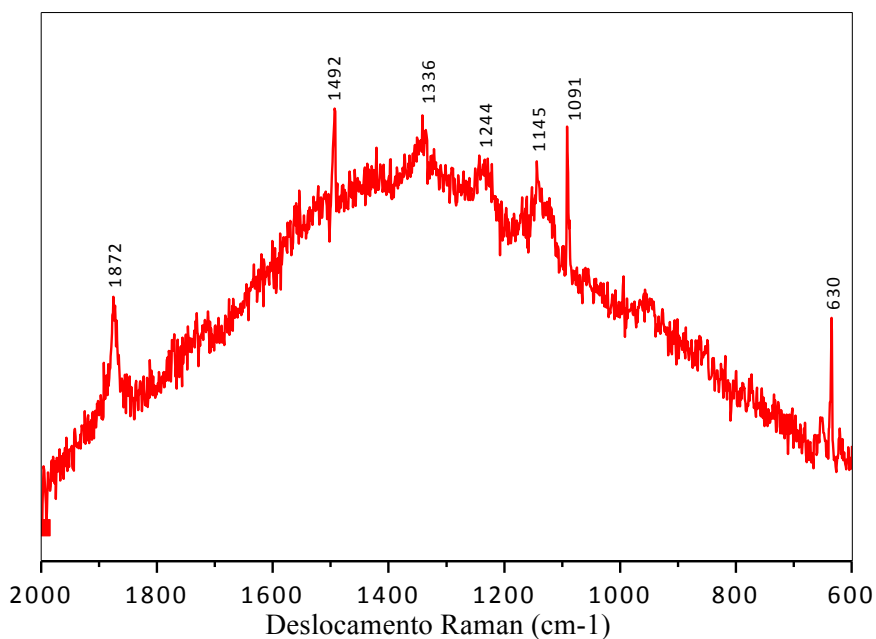


Figura 64 – Espectro Raman para latão após 12 horas de imersão em solução de ácido mirístico, obtidos com laser 785 nm.

Além disso, estes picos também são observados no espectro para o latão após 10 dias de imersão, conforme apresentado na figura 65.

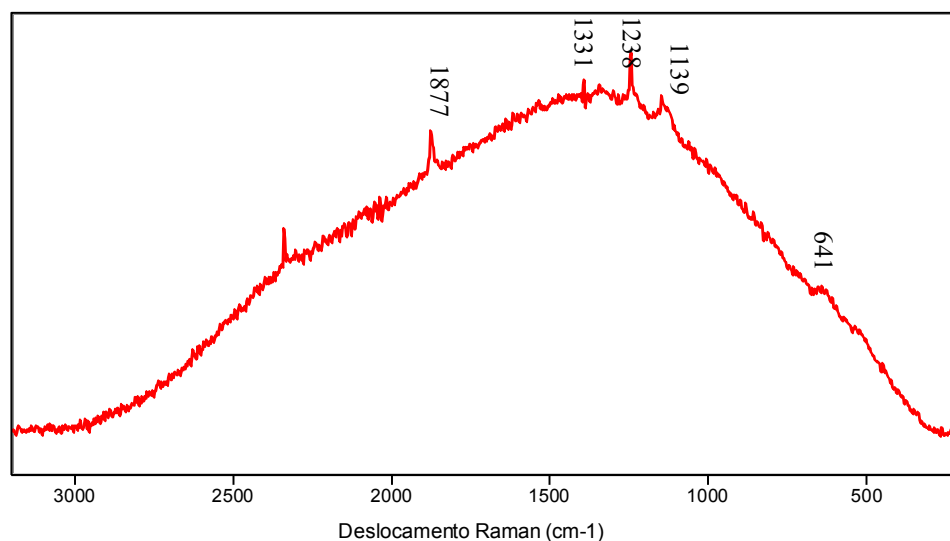


Figura 65 – Espectro Raman para latão após 10 dias de imersão em solução de ácido mirístico obtidos com laser 785 nm.

É importante ressaltar que a banda em 1.877 cm^{-1} , que é observada nos três espectros anteriores, não aparece no espectro do ácido mirístico puro, conforme dados encontrados na literatura. Na realidade, este pico pode ser um contaminante do ácido mirístico ou, o mais provável, um harmônico decorrente da sobreposição de dois outros picos, uma vez que, no o espectro realizado na radiação 1.064 nm (figura 61) esta banda não é observada, enquanto que, para a mesma amostra, no ensaio considerando a radiação 785 nm , que foi a utilizada em todos os três espectros anteriores, esta banda volta aparecer.

Para o aço carbono, conforme figura 66, no intervalo entre 400 e 1800 cm^{-1} , três picos principais são observados: 1.141 cm^{-1} , 1.232 cm^{-1} e 1.345 cm^{-1} . Estas bandas também são semelhantes às observadas nos espectros para o latão e o miristato de cobre sintetizado, comprovando que estas bandas correspondem a algum composto originado a partir de uma reação do metal com ácido mirístico.

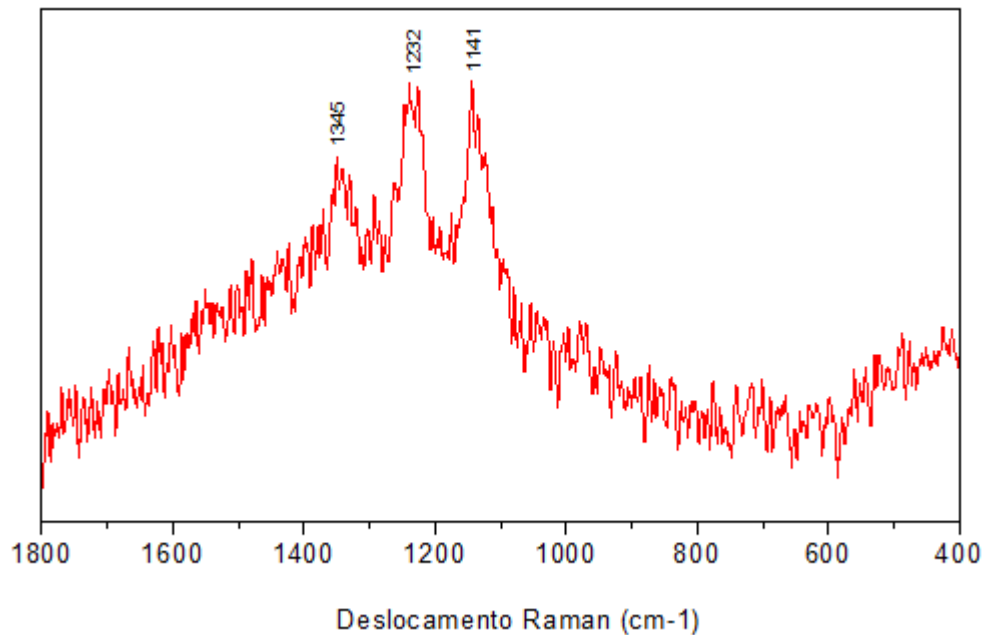


Figura 66 – Espectro Raman para aço carbono após 12 horas de imersão em solução de ácido mirístico, obtidos com laser 785 nm.

Com relação aos ensaios para cobre, de maneira semelhante ao latão, foram obtidos os espectros para cobre após 12 horas e após 10 dias de imersão em solução de ácido mirístico.

Para o cobre após 10 dias de imersão, conforme apresentado na figura 67, os principais picos observados foram: 1.139 cm^{-1} , 1.244 cm^{-1} e 1.343 cm^{-1} . Este resultado é condizente com as bandas obtidas nos espectros para latão e aço carbono, comprovando a formação de um composto decorrente do ácido mirístico.

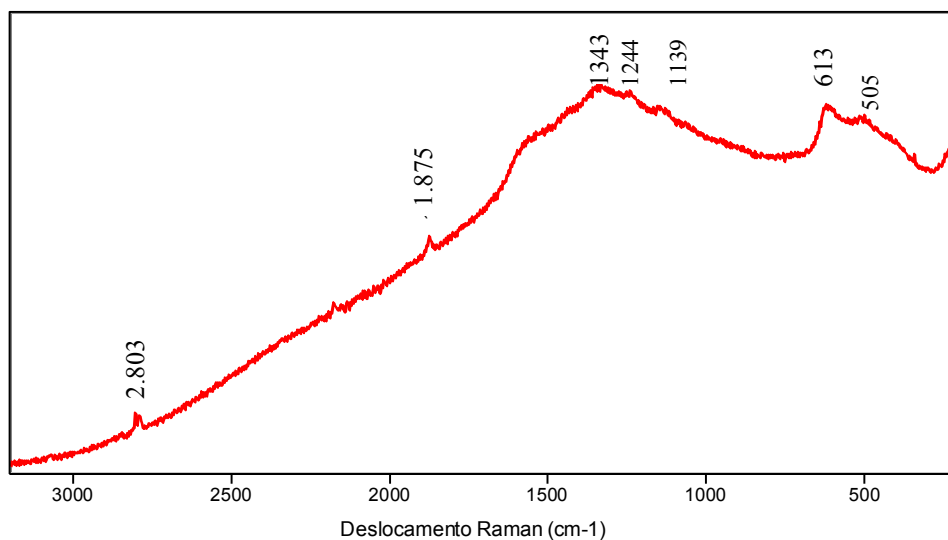


Figura 67 – Espectro Raman para cobre após 10 dias de imersão em solução de ácido mirístico obtidos com laser 785 nm.

Para o cobre após 12 horas de imersão, conforme apresentado na figura 68, os principais picos observados são: 1.091 cm⁻¹, 1.138 cm⁻¹, 1.249 cm⁻¹.

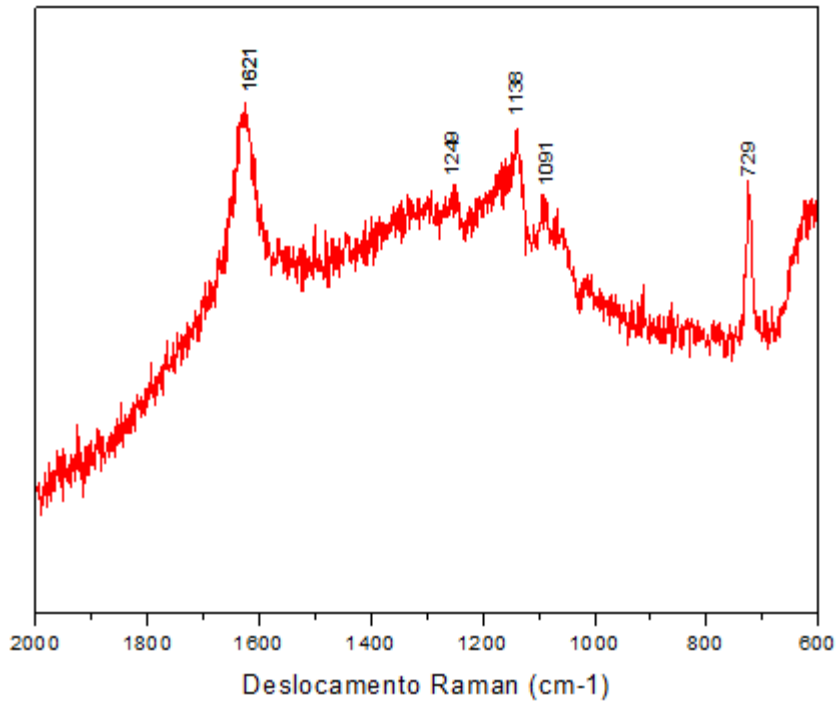


Figura 68 – Espectro Raman para cobre após 12 horas de imersão em solução de ácido mirístico, obtidos com laser 785 nm.

O pico em 1.091 cm^{-1} também foi observado para o latão após 12 horas de imersão, o que pode evidenciar a formação de algum composto intermediário da reação do ácido mirístico com o cobre ou zinco, que, após a organização e crescimento da película, não é mais observado.

Os picos em 1.138 cm^{-1} e 1.249 cm^{-1} são semelhantes aos observados para o miristato de cobre sintetizado, e para o latão e o aço carbono após 12h de imersão na solução alcoólica de ácido mirístico.

3.8 CARACTERIZAÇÃO SUPERFICIAL DA CAMADA PROTETORA FORMADA VIA DIFRATOMETRIA DE RAIOS X

Com o objetivo de identificar os compostos presentes nesta película super-hidrofóbica formada, análises por difratometria de raios X foram realizadas.

Na figura 69, são apresentados os resultados para cobre.

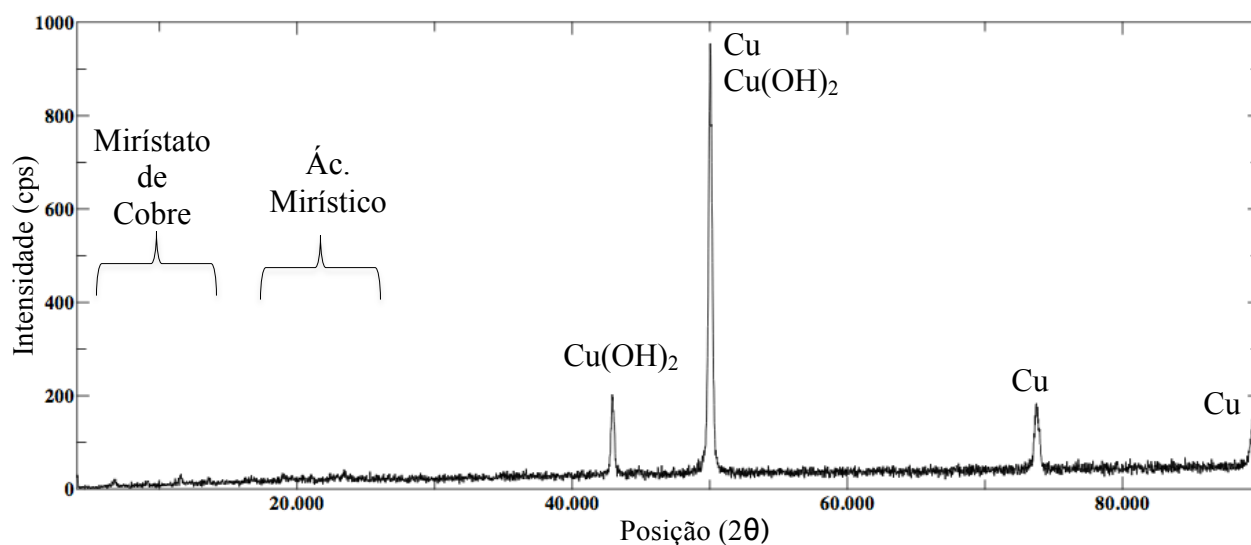


Figura 69 – Difratograma de raios X para cobre após 10 dias de imersão em solução alcoólica de ácido mirístico.

Além dos 4 picos principais, também foram encontrados outros 4, de intensidade menor, na posição abaixo de $\theta = 30.000$, destacados no gráfico.

Com o auxílio do software X-Pert Highscore da PANalytical e com base possíveis compostos que poderiam estar presentes (no caso, cobre metálico, hidróxido de cobre, óxidos de cobre, ácido mirístico e miristatos de cobre), cada pico foi identificado.

Os dados na tabela 15 apresentam a correspondência de cada um destes picos. No banco de dados utilizados não havia informações relacionadas a miristatos ou carboxilatos de cobre, sendo identificados somente os seguintes compostos: cobre metálico (referência 01-089-2838), hidróxido de cobre (referência 00-042-0742) e ácido mirístico (referência 00-008-0806 e 00-004-0358).

Tabela 15 – Identificação dos picos do difratograma de cobre após 10 dias de imersão em solução alcoólica de ácido mirístico.

Picos no Difratograma (2θ)	Identificação dos Compostos
6,749	-
11,531	Ácido mirístico
19,230	Ácido mirístico
23,428	Ácido mirístico
42,911	Hidróxido de Cobre
50,040	Cobre metálico, Hidróxido de Cobre
73,745	Cobre metálico
89,488	Cobre metálico

Picos abaixo de 15.000 graus são característicos de estruturas cristalinas hidrofóbicas orgânicas (HONG et al., 2008). Assim, o pico em $\theta = 6.749$ pode ser atribuído a miristato de cobre.

De maneira análoga ao cobre, para o latão também foram realizados ensaios de difratometria de raios X, conforme observado na figura 70.

Além dos 4 picos de maior intensidade, foram observados uma série de picos em intensidade menor e abaixo de 30.000 graus.

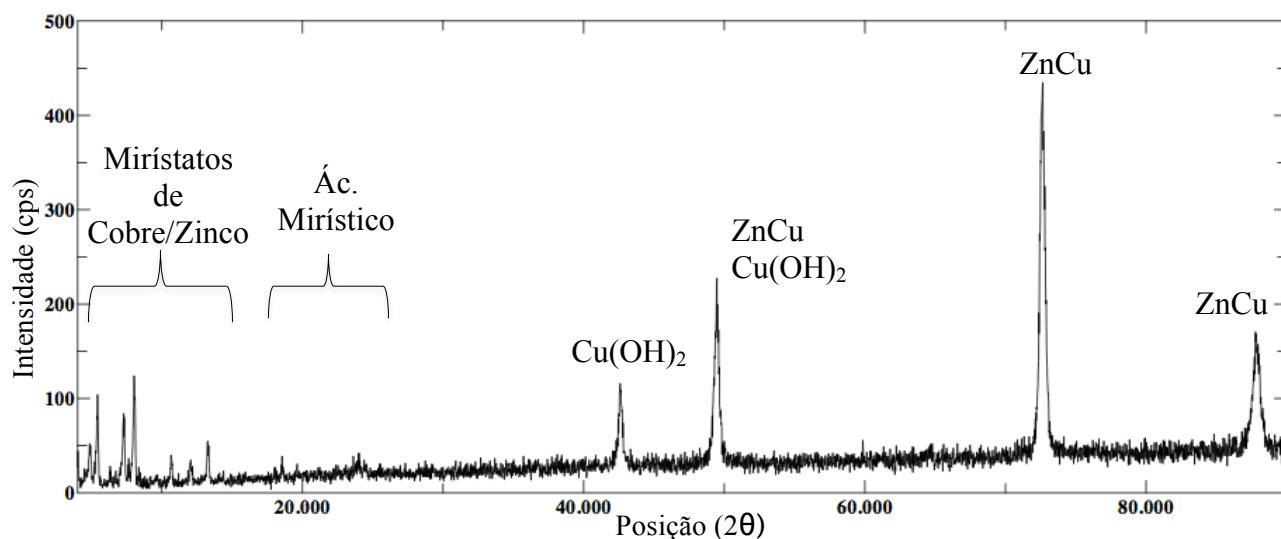


Figura 70 – Difração de raios X para latão após 10 dias imersão em solução alcoólica de ácido mirístico .

Os dados na tabela 16 apresentam a correspondência de cada um destes picos, identificados os seguintes compostos: latão (referência 00-050-1333), hidróxido de cobre (referência 00-042-0742) e ácido mirístico (referência 00-008-0806 e 00-004-0358)

Tabela 16 – Identificação dos picos do difratograma de latão após 10 dias de imersão em solução alcoólica de ácido mirístico.

Picos no Difratograma (2θ)	Identificação dos Compostos
4,894	-
5,423	-
6,325	-
7,280	-
8,024	-
10,673	-
12,035	-
13,280	Ácido mirístico
18,563	Ácido mirístico
23,863	Ácido mirístico
42,585	Hidróxido de cobre
49,479	Latão, Hidróxido de cobre
72,574	Latão
87,813	Latão

Uma série de picos em ângulos menores não puderam ser identificados comparando com os difratogramas dos compostos acima mencionados. Estes compostos

provavelmente correspondem aos miristatos de cobre e/ou zinco, que são os compostos responsáveis por diminuir a energia livre superficial e formar a camada super-hidrofóbica (HUANG et al. 2010). Uma busca mais profunda em base de dados de DRX mais completa, precisa ser feita.

4. CONCLUSÕES

O ácido mirístico pode ser utilizado como um pré-tratamento anticorrosivo para metais em ambientes salinos. Em todos os casos estudados para cobre, latão e aço carbono, foi observada uma inibição dos processos corrosivos.

No caso de imersão de longa duração em solução alcoólica de ácido mirístico para cobre e latão, houve a formação de uma camada espessa de produtos de corrosão, miristato de cobre e/ou miristato de zinco caracterizada como super-hidrofóbica, e que tem valor estético para peças de cobre em que se queira a formação de uma pátina protetora de cor azul mais intensa que o verde-azulado das pátinas comumente formadas sobre cobre por exposição à ação climática.

Para imersão por tempos mais curtos, houve a formação de camada de ácido mirístico adsorvido sobre os metais e 12h de imersão se mostrou o tempo ideal para formação dessa camada protetora.

Com relação ao aço carbono, para o tempo adequado, a película formada proporcionou um aumento na proteção contra efeitos corrosivos de 40%. Por outro lado, sua cinética de degradação era rápida, sendo fortemente degradada após 2 horas de imersão em solução salina 3,5% em massa de NaCl.

Já para cobre e latão, melhores resultados foram obtidos. Observou-se um aumento no grau de proteção da película hidrofóbica de 61% para cobre e, para latão, de 35%, evidenciando, provavelmente, uma influência negativa que o zinco exerceu na formação da película. Após 24 horas de imersão em solução de NaCl, as amostras apresentam sinais de que o filme foi degradado e o substrato corroído.

É importante destacar que o eletrólito principal utilizado foi solução salina 3,5% em m/m de NaCl, que é caracterizada como um meio muito agressivo. Para o cobre foi realizado um conjunto de ensaios utilizando solução salina 0,7% em m/m NaCl como eletrólito, sendo observados resultados mais promissores para essa condição ($|Z| = 9 \times 10^3 \Omega \cdot \text{cm}^2$ para solução 3,5% em m/m e $|Z| = 1,8 \times 10^4 \Omega \cdot \text{cm}^2$ para solução 0,7% em

m/m). Assim, observa-se que os resultados obtidos com relação o grau de proteção dos três metais não estão tão baixos.

Com relação à hidrofobicidade da película formada, é interessante observar a cinética de formação do filme adsorvido. Para cobre e para latão, três regiões bem definidas são observadas, em um primeiro momento, até 24 horas de imersão, existe um aumento rápido na hidrofobicidade, com medidas de ângulo de contato alcançando, para cobre e latão, 122,3° e 120,7° respectivamente. Posteriormente, para a segunda e terceira fase, respectivamente até 5 dias de imersão e até 10 dias de imersão, observa-se uma cinética mais lenta, com a formação de uma película super-hidrofóbica. Com relação ao aço carbono, a cinética de formação da camada protetora foi mais rápida, uma vez que, em apenas 12 horas de imersão, o ângulo de contato da película formada atingiu 117,2°.

Com relação a composição da película protetora, através de ensaios de difratometria de raios X e espectroscopia no infravermelho, ficou comprovada a presença de ácido mirístico e de miristatos sobre cobre e latão.

Já com relação à espectroscopia Raman, esta permitiu a conclusão da presença de miristatos sobre os três metais estudados.

5. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Como os ensaios em aço carbono obtiveram resultados promissores com relação ao aumento da hidrofobicidade, monitorar a formação da película hidrofóbica, através de medidas de espectroscopia de impedância eletroquímica, na própria solução de ácido mirístico, o que não foi feito neste trabalho.

Realização de testes de exposição atmosférica em diferentes ambientes para ver a proteção temporária conferida pela camada adsorvida sobre cobre, latão e aço.

Verificar se há influência da temperatura e da luminosidade na formação da camada hidrofóbica formada para o cobre e latão, pois tivemos alguns indícios dessa influência.

Como a etapa de ativação do substrato é essencial para a formação de películas hidrofóbicas e super-hidrofóbicas, verificar se a utilização de outros ácidos e/ou outras concentrações influenciaria os resultados obtidos.

Ajustar os dados de impedância eletroquímica obtidos aos circuitos elétricos equivalentes para poder melhor quantificar os parâmetros como resistência e capacitância dos filmes formados.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

AMBROZIN, A. R. P.; KURI, S. E.; MONTEIRO, S. E. Corrosão metálica associada ao uso de combustíveis minerais e biocombustíveis. *Química Nova*, v. 32, 2009, p. 1910-1916.

ANTONIJEVIC M. M.; PETROVIC M.B. Cooper Corrosion Inhibitors – Review. *International Journal of Electrochemical Science*, v.3, 2008, p. 1-28.

AOKI, I. V., DE MELO, H. G. Fundamentos da técnica de espectroscopia de impedância eletroquímica (EIE). *Metalurgia & Materiais*, v. 60, 2009, p. 201-2016.

BACARELLA L., GRIESS J. C. The Anodic Dissolution of Copper in Flowing Sodium Chloride Solutions Between 25° C and 175°C. *Journal of the Electrochemical Society*, v. 120, 1973, p. 459-465.

BARTHLOTT W.; NIENHUIS C. Purity of the sacred lotus, or escape from contamination in biological surfaces. *Planta*, v. 202, 1997, p 1-8.

BUSH J. W. M.; HU D.; PRAKASH M. The integument of water walking arthropods: form and function. *Advances in Insect Physiology*, v. 34, 2008, p. 117–92 APUD QUÉRÉ D. Wetting and Roughness, *Annual Review of Materials Research*, v. 38, 2008, p. 71-99.

BUTTS, A. *Copper the science and technology of the metal, its alloys and compounds*. New York: Reinhold, 1954, p. 784.

CASSIE A. B. D.; BAXTER S. Wettability of Porous Surfaces. *Transactions of the Faraday Society*, v. 40, 1944, p. 546-551.

DE FARIA, D. L. A.; SANTOS, L. G. S.; GONÇALVES, N.S. Uma demonstração sobre o espalhamento inelástico de luz: repetindo o experimento de Raman. *QUÍMICA NOVA*, v. 20, 1997.

DEDAVID, B.A., GOMES, C.I., MACHADO, G. *Microscopia Eletrônica de Varredura - Aplicações e preparação de amostras*, EPIPUCRS, 2007.

DE SOUZA, J. P.; MATTOS, O. R., SATHLER, L.; TAKENOUTI, H. Impedance measurements of corroding mild steel in an automotive fuel ethanol with and without inhibitor in a two and three electrode cell. *Corrosion Science*, v. 27, 1987, p. 1351-1364.

DOS SANTOS, C. A. L., PANOSSIAN, Z., PIMENTA, G. S. *Estudos de corrosão em meio de etanol*. In: INTERCORR 2010, Fortaleza, 2010.

FENG, L.; ZHANG, Y.; CAO, Y.; YE, X.; JIANG, L. The effect of surface microstructures and surface compositions on the wettability of flower petals. *Soft Matter*, v. 7, 2011, p. 2977 – 2980.

GELDER J. D.; GUSSEM K. D.; VANDENABEELE P.; MOENS L. Reference database of Raman spectra of biological molecules. *Journal of Raman Spectroscopy*, v. 38, 2007, p. 1133-1147.

GENTIL, V. *Corrosão*. Editora LTC, Rio de Janeiro, 1982.

GIMELLI, E. *Corrosão de Materiais Metálicos e Sua Caracterização*. Editora LTC, Rio de Janeiro, 2001.

JAMBO H. C. M.; FÓFANO S. *Corrosão – Fundamentos, Monitoração e Controle*. Editora Ciência Modera, 2008.

KOSEC T.; LEGAT A.; MILOSEV I. The comparison of organic protective layers on bronze and copper. *Organic Coatings*, v. 69, 2010, p. 199-206.

KHALED K. F. Guanidine derivative as a new corrosion inhibitor for copper in 3% NaCl solution. *Materials Chemistry and Physics*, v. 112, 2008, p. 104–111.

KHAN H. *Difração de Raios X*. PMI-2201 – Técnicas de Análise Química dos Compostos. Notas de aula, 2005.

FURTADO P. *Introdução à Corrosão e Proteção das Superfícies Metálicas*. UFMG, 1981.

HE T.; Wang Y.; ZHANG Y.; IV Q.; XU T.; LIU T. Super-hydrophobic surface treatment as corrosion protection for aluminum in seawater. *Corrosion Science*, v. 51, 2009, p. 1757 – 1761

HERNANDEZ R. P. B., *Caracterização microestrutural e eletroquímica de produtos de corrosão naturais e artificiais de cobre e ligas de cobre*. São Paulo: PQI/ EPUSP 2004. Dissertação de Mestrado.

HERNANDEZ, R. del P. B.; PASZTI, Z.; DE MELO, H. G.; AOKI, I.V. Chemical characterization and anticorrosion properties of corrosion products formed on pure copper in synthetic rainwater of Rio de Janeiro and São Paulo. *Corrosion Science*, v. 52, 2010, p. 826-837.

HONG Y. C.; CHO S. C.; SHIN D. H.; LEE S. H.; UHM H. S. A facile method for the fabrication of super-hydrophobic surfaces and their resulting wettability. *Science Direct*, v. 59, 2008, p. 776-779.

HUANG Y.; SARKAR D.K.; GRANT-CHEN X. A one step process to engineer superhydrophobic copper surfaces. *Materials Letters*, v. 64, 2010, p. 2722-2724.

LEAL, L. H. M. *Fundamentos de Microscopia*. EDUERJ, 2000.

LEE H.P.; NOBE K. Kinetics and Mechanisms of Cu Electrodeposition in Chloride Media. *Journal of the Electrochemical Society*, v. 133, 1986, p. 2035-2043.

LI X.; REINHOUDT D.; CREGO-CALAMA M. What do we need for a super hydrophobic surface? A review on the recent progress in the preparation of super hydrophobic surface. *Chemical Society Reviews*, v. 36, 2007, p. 1350-1368.

LIU T.; CHEN S.; CHENG S.; TIAN J.; CHANG X.; YIN Y. Corrosion behavior of super-hydrophobic surface on copper in seawater. *Electrochimica Acta*, v. 52, 2006, p. 8003-8007.

LIU T.; YIN Y.; CHEN S.; CHANG X.; CHENG S. Super-hydrophobic surfaces improve corrosion resistance of copper in seawater. *Electrochimica Acta*, v. 52, 2006, p. 3709-3713.

MOTTA F. V.; BALESTRA R. M.; RIBEIRO S.; TAGUCHI S. P. Wetting behaviour of SiC ceramics. Part I E2O3/Al2O3 additive system. *Material Letters*, v. 58, 2004, p. 2805-2809. APUD LUZ A. P.; RIBEIRO S.; PANDOLFELLI V. C. Uso da molhabilidade na investigação do comportamento de corrosão de materiais refratários. *Cerâmica*, v. 54, 2008, p. 174-183.

MILOSEV I.; KOSEV T.; MARJAN B. The formation of hydrophobic and corrosion resistant surfaces on copper and bronze by treatment in myristic acid. *Journal of Applied Electrochemistry*, v. 40, 2010, p. 1317-1323.

QUÈRÈ, D. Wetting and Roughness. *Annual Review of Materials Research*, v. 38, 2008, p. 71-99.

RAMÉ-HART Contact Angle Goniometers and Tensiometers. Disponível em: www.ramehart.com/contactangle.htm. Acessado em 11 de setembro de 2011.

SASTRI V.S. *Corrosion Inhibitors – Principles and Applications*. John Wiley & Sons, 1981.

SCHWARZT D. K. Mechanisms and Kinetics of Self-Assembly Monolayer Formation. *Annual Review of Physical Chemistry*, v. 52, 2001, p. 107-137.

SHABAN A.; KÁLMÁN E.; TELEGDI J. An investigation of copper corrosion inhibition in chloride solutions by benzo-hydroxamic acids. *Electrochimica Acta*, v. 42, 1997, p.159-163.

SKOOG D. A.; LEARY J. J. *Principles of Instrumental Analysis*. Saunders College Publishing, 1992.

STUART B. *Infrared Spectroscopy: Fundamentals and Applications*. Wiley, 2004.

STUPNISEK-LISAC E., MADZARAC A. G. M. Evaluation of non-toxic corrosion inhibitors for copper in sulphuric acid. *Electrochimica Acta*, v. 47, 2002, p. 4189–4194.
APUD LEWIS R. J. *Dangerous Properties of Industrial Materials*, Ed. Sax.,1979.

TAO, Y. T. Structural Comparison of Self-Assembly Monolayers of n-Alkanoic Acids on the Surfaces of Silver, Copper and Aluminum. *Journal of the American Chemical Society*, v. 115, 1993, p. 4350-4358.

TROMANS, D.; SILVA, J. C. Behaviour of copper in acid sulfate solution: comparison with acidic chloride. *Corrosion*, v. 3, 1997, p. 171 – 178.

WANG, P.; ZHANG D.; QIU R.; HOU B. Super-hydrophobic film prepared on zinc as corrosion barrier. *Corrosion Science*, v. 52, 2011, p. 2080-2086.

WCO – WORLD CORROSION ORGANIZATION. Disponível em http://www.corrosion.org/images_index/nowisthetime.pdf. Acesso em 08 de Janeiro de 2012.

WENZEL R. Resistance of Solid Surfaces to Wetting by Water. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 1936. v. 28, p. 988 – 994.

WOLYNEC, S. *Técnicas Eletroquímicas em Corrosão*. Editora da Universidade de São Paulo, 2003.

WU S. *Polymer Interface and Adhesion*, Marcel Dekker, 1982.

WU W.; CHEN M.; LIANG S.; WANG X.; CHEN J.; ZHOU F. Super-hydrophobic surface from Cu-Zn alloy by one step O₂ concentration dependent etching. *Journal of Colloid and Interface Science*, v. 326, 2008, p. 478–482

XI J.; FENG L.; JIANG L. General approach for fabrication of super hydrophobic and super amphiphobic surfaces. *Applied Physics Letters*, v. 92, 2008, p. 053102.

YIN Y.; LIU T.; CHEN S.; LIU T.; CHENG S. Structure stability and corrosion inhibition of super-hydrophobic film on aluminum in seawater. *Applied Surface Science*, 2008. v. 255, p. 2978 – 2984.

YOON E.S., et al., Tribological properties of bio-mimetic nano-patterned polymeric surfaces on silicon wafer. *Tribology Letters*, 2006. V. 21, p. 31-37.

ZHANG X.; SHI F.; NIU J.; JIANG Y.; WANG Z. Super-hydrophobic surfaces: from structural control to functional application. *Journal of Materials Chemistry*, v.18, 2007, p. 621-633.

ZHU H.; CHEN S.; CHEN Y.; ZHU Z.; YIN Y. Investigation of the corrosion resistance of n-tetradecanoic acid and its hybrid film with bis-silane on copper surface in seawater. *Journal of Molecular Structure*, v. 928, 2009, p. 40-45.

ZHU Z.; JIN Y. A novel method to fabricate water soluble hydrophobic agent and super hydrophobic film on pretreated metals. *Applied Surface Science*, v. 253, 2007, p. 3432 - 3439.