

INFLUÊNCIA DA MODIFICAÇÃO SUPERFICIAL SOBRE A RESISTÊNCIA À CORROSÃO DO AÇO INOXIDÁVEL AISI 204 COM REVESTIMENTO HIDROFÓBICO

Daiana Guerra Sacilotto ¹
Jane Zoppas Ferreira ¹

Resumo

Neste trabalho foi avaliada a resistência à corrosão do aço inoxidável AISI 204 revestido com filme hidrofóbico de silano. Quatro sistemas foram analisados combinando o tempo de hidrólise do silano na solução sol-gel e a rugosidade do substrato. Estes parâmetros foram definidos como: 24 horas de hidrólise e substrato rugoso (24HJ), 2 horas de hidrólise e substrato rugoso (2HJ), 2 e 24 horas de hidrólise com o substrato liso (2HN e 24HN). As amostras foram caracterizadas por diferentes técnicas: (a) microscopia eletrônica de varredura (MEV) foi usada para verificar a morfologia dos substratos; (b) medidas de ângulo de contato para verificar a eficiência do filme hidrofóbico desenvolvido neste estudo; (c) ensaios de névoa salina e espectroscopia de impedância eletroquímica (EIE) foram realizados para avaliar a resistência à corrosão. A amostra 24HJ que apresentou o maior ângulo de contato (130°) mostrou maior resistência à corrosão em comparação com as outras amostras. A metodologia usada para a obtenção do filme hidrofóbico mostrou-se eficiente para a proteção do metal base contra a corrosão.

Palavras-chave: Revestimento hidrofóbico; Ângulo de contato; Resistência à corrosão; Modificação superficial; Silano.

INFLUENCE OF MORPHOLOGICAL ALTERATION ON CORROSION RESISTANCE OF STAINLESS STEEL AISI 204 WITH HYDROPHOBIC COATINGS

Abstract

This work studied the corrosion resistance of stainless steel AISI 204 coated by hydrophobic silane film. Four systems were evaluated matching silane hydrolysis time in sol-gel solution and the roughness of the substrate. These parameters were defined as: 24 hours of hydrolysis time and roughness substrate (24HJ), 2 hours hydrolysis time and roughness substrate (2HJ), 2 and 24 hours hydrolysis time with smooth substrates (2HN and 24HN). The following characterizations was applied: (a) scanning electron microscope (SEM) was used to check the substrates morphology; (b) the contact angle measurements (CA) tested the efficiency of hydrophobic film developed in this study; (c) the salt spray tests and electrochemical impedance spectroscopy (EIS) were performed for evaluating the corrosion resistance. The 24HJ presented higher water contact angle (130°) and it demonstrated greater corrosion resistance in comparison with the other samples. The methodology used to obtain the hydrophobic film presented efficient for the base metal corrosion protection.

Keywords: Hydrophobic coatings; Water contact angle; Corrosion resistance; Surface modification; Silane.

I INTRODUÇÃO

Um revestimento hidrofóbico é caracterizado por repelir a água quando em interação com algum material sólido. Para um revestimento ser considerado hidrofóbico é necessário que o ângulo de contato formado entre a superfície revestida e uma gota de água seja maior ou

igual a 90° , enquanto que uma superfície superhidrofóbica apresenta um ângulo de contato (CA) maior ou igual a 150° . Superfícies hidrofóbicas tem despertado a atenção de muitas pesquisas acadêmicas e também tecnológicas devido a algumas propriedades que estes revestimentos

¹Programa de Pós-graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais – PPGE3M, Universidade Federal do Rio Grande do Sul – UFRGS, Porto Alegre, RS, Brasil. E-mail: daianasacilotto@gmail.com



apresentam, destacando-se a auto-limpeza, anti-gelo (*do inglês "anti-icing"*), anti-aderente e anti-corrosão [1-5].

O desenvolvimento destas superfícies baseiam-se em duas estratégias: uma delas, é criar uma superfície rugosa e modificá-la com materiais que possuem baixa energia superficial; a outra, é usando metodologias capazes de aumentar a rugosidade do substrato o qual já apresenta características hidrofóbicas ($CA > 90^\circ$) [6-8]. Atualmente, superfícies hidrofóbicas têm sido desenvolvidas utilizando materiais de baixa energia superficial com estruturas que apresentam micro ou nano-rugosidade.

Muitos trabalhos tem reportado a utilização de filmes hidrofóbicos visando melhorar a propriedade anti-corrosiva de substratos metálicos. Wang et. al [9] propuseram o desenvolvimento do revestimento hidrofóbico sobre superfície de zinco utilizando uma metodologia de eletrólise potencioestática para a preparação do filme. Tetradecanoato de zinco foi depositado sobre o substrato utilizando uma célula de dois eletrodos. As propriedades anti-corrosivas foram verificadas através de análises eletroquímicas e modelos de circuitos equivalentes. No estudo desenvolvido por Liu et al. [10] a obtenção de filme hidrofóbico sobre substrato de cobre foi utilizando ácido n-tetradecano para a modificação do substrato. Nos ensaios eletroquímicos, verificados no trabalho de Liu, há uma queda significativa no potencial corrosivo quando comparou-se o substrato sem revestimento com o substrato revestido com o filme hidrofóbico. Na pesquisa desenvolvida por Zand et. al [11], o silano híbrido 3-glicidoxipropil-trimetoxisilano (GPTMS) foi utilizado para a obtenção do revestimento compósito sobre o substrato de aço inoxidável AISI 316L. A resistência à corrosão foi avaliada por ensaios de névoa salina, polarização e espectroscopia de impedância eletroquímica. Os resultados indicam que o filme de silano apresenta uma ótima proteção por barreira, aumentando a proteção do substrato. Em outro trabalho da mesma equipe, [12], o aço inoxidável AISI 304 foi tratado com o mesmo silano, GPTMS, com a adição de nitrato de cério e bisfenol A como agente reticulador. A adição do agente de reticulação no filme aumenta a eficiência protetora contra corrosão, pois quando este reagente foi omitido, o filme formado somente pelo silano e o nitrato de cério apresentava uma estrutura com fissuras e micro-poros, diminuindo a proteção do substrato.

Neste trabalho, foi desenvolvido um filme hidrofóbico sobre o substrato de aço inoxidável AISI 204 e o comportamento de resistência à corrosão foi verificado através da espectroscopia de impedância eletroquímica (EIE) e névoa salina. Medidas de ângulo de contato foram realizadas a fim de verificar a influência da molhabilidade superficial correlacionando-a com a propriedade anti-corrosiva. Micrografias da superfície foram obtidas por microscopia eletrônica de varredura (MEV) para verificar a morfologia dos substratos. Para avaliar a eficiência do filme hidrofóbico as amostras foram comparadas com substratos de aço sem revestimento.

2 MATERIAIS E MÉTODOS

Como substrato foram utilizadas chapas de aço inoxidável AISI 204 (5cm x 4cm). O processo de jateamento com partículas de óxido de alumina 50 μm foi realizado, em algumas amostras, para a obtenção da rugosidade superficial utilizando o equipamento Basic Master - Renfert. Após, os substratos foram desengraxados utilizando o desengraxante alcalino comercial Saloclean 667N. Em seguida, as amostras foram imersas na solução sol-gel, a qual foi preparada utilizando o silano viniltrióxido-silano (VTES - Aldrich Chemistry), 4%, água e álcool etílico na proporção 50:50 v/v e ácido acético para o ajuste do pH para 4. Dois tempos de hidrólise do silano VTES foram estudados, 2 horas e 24 horas, na solução sol. Para a deposição do filme, foi utilizada a técnica de imersão por dip-coating (Elevador de Discos MA 765 Marconi), onde a amostra permaneceu imersa na solução por 2 minutos. Em seguida, o filme foi curado a 150°C, em estufa previamente aquecida, por 60 min.

Para a verificação da composição química do aço inoxidável AISI 204, a técnica de Espectrometria de Fluorescência de raios-X (FRX) foi realizada utilizando o equipamento SI TITAN – Bruker. A morfologia do substrato rugoso (jateado) e do substrato normal (sem modificação superficial) foi analisada por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV), através do equipamento MEV JSM 6060. Para a análise do ângulo de contato (CA), gotas de água de 3 μL foram depositadas utilizando o equipamento Drop Shape Analyzer – DSA30 – Krüss. Os resultados apresentados foram obtidos através da média calculada do ângulo de contato de 5 gotas em cada corpo de prova da triplicata.

O ensaio de espectroscopia de impedância eletroquímica foi realizado utilizando o potenciostato Autolab PGSTAT 302 da marca Ecochemie e uma célula convencional de três eletrodos, sendo o eletrodo de referência de Ag/AgCl saturado e o contra-eletrodo de platina. As medidas foram feitas em potencial de circuito aberto (OCP) em solução de NaCl 0,1M (pH 6,0), a temperatura ambiente, com exposição de uma área de 0,6 cm^2 do eletrodo de trabalho. O sinal senoidal utilizado foi de 10 mV e a faixa de frequência variou de 10^4 a 10^2 Hz. As amostras foram monitoradas em 0 e 48 horas de imersão no eletrólito de NaCl utilizando o software FRA. O ensaio de corrosão acelerada, névoa salina, foi monitorado durante 1848h (11 semanas) para avaliar a proteção contra a corrosão conferida ao aço inoxidável devido a deposição do filme hidrofóbico. Os resultados foram comparados com substratos de aço inoxidável normal e com jateamento, ambos sem revestimento. O ensaio foi realizado em solução de 50 g/L de NaCl a 35°C de acordo com as normas ASTM B 117 e NBR 8094.

3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

A tabela 1 apresenta a composição química, percentual em peso, de cada elemento presente no aço inoxidável AISI 204. Os dados apresentados na tabela foram analisados por espectrometria de fluorescência de raios-x (FRX).

O esquema da Figura 1 demonstra as nomenclaturas que foram usadas para a identificação das amostras.

A Figura 2 apresenta a morfologia das amostras sem modificação do substrato (superfície normal) e com modificação superficial (jateamento).

Observa-se na imagem (a) a estrutura morfológica do aço inoxidável sem qualquer modificação superficial (substrato normal), enquanto que, na micrografia (b), têm-se a estrutura morfológica alterada devido ao processo de jateamento (substrato jateado), deixando-o com aspecto rugoso e heterogêneo.

A verificação da influência da morfologia superficial sobre o ângulo de contato pode ser observada na Figura 3, para os diferentes substratos e tempos de hidrólise do silano.

Através da Figura 3, observa-se que há uma diferença significativa na molhabilidade da superfície quando da presença de silano. Além disso, a superfície jateada (2HJ e 24HJ) apresentou maior ângulo de contato quando comparada com a superfície normal (2HN e 24HN). Esta influência da rugosidade sobre o ângulo de contato é baseada nas teorias

Tabela 1. Composição química do aço inoxidável AISI 204.

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

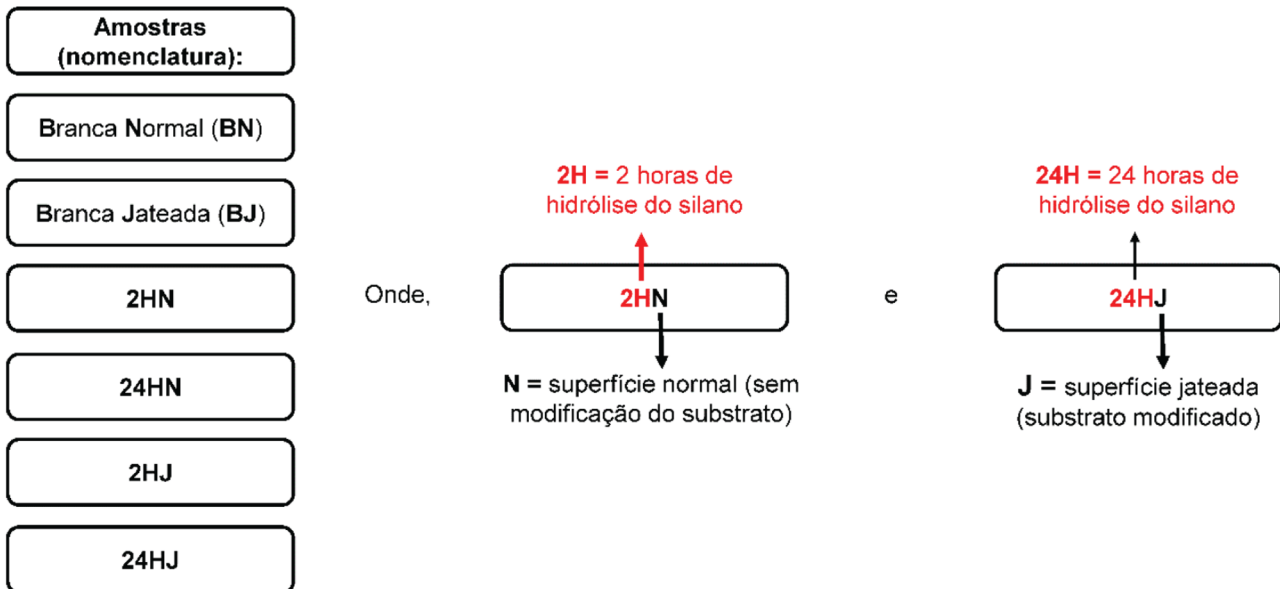


Figura 1. Abreviação da nomenclatura utilizada para as amostras estudadas.

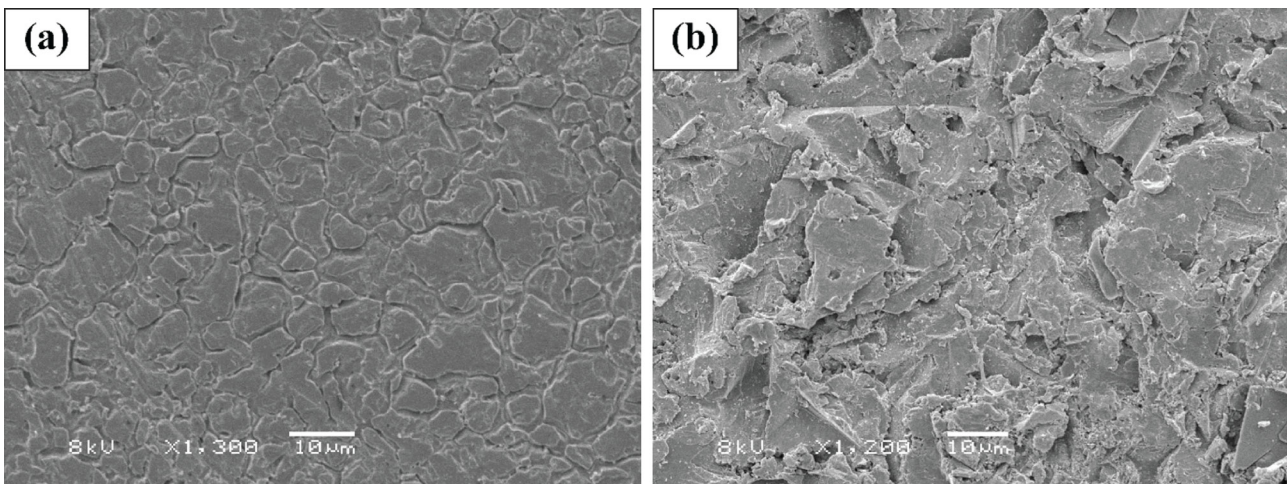


Figura 2. Micrografias obtidas por MEV da morfologia do substrato normal (a) e do substrato rugoso (b) obtido pelo processo de jateamento.

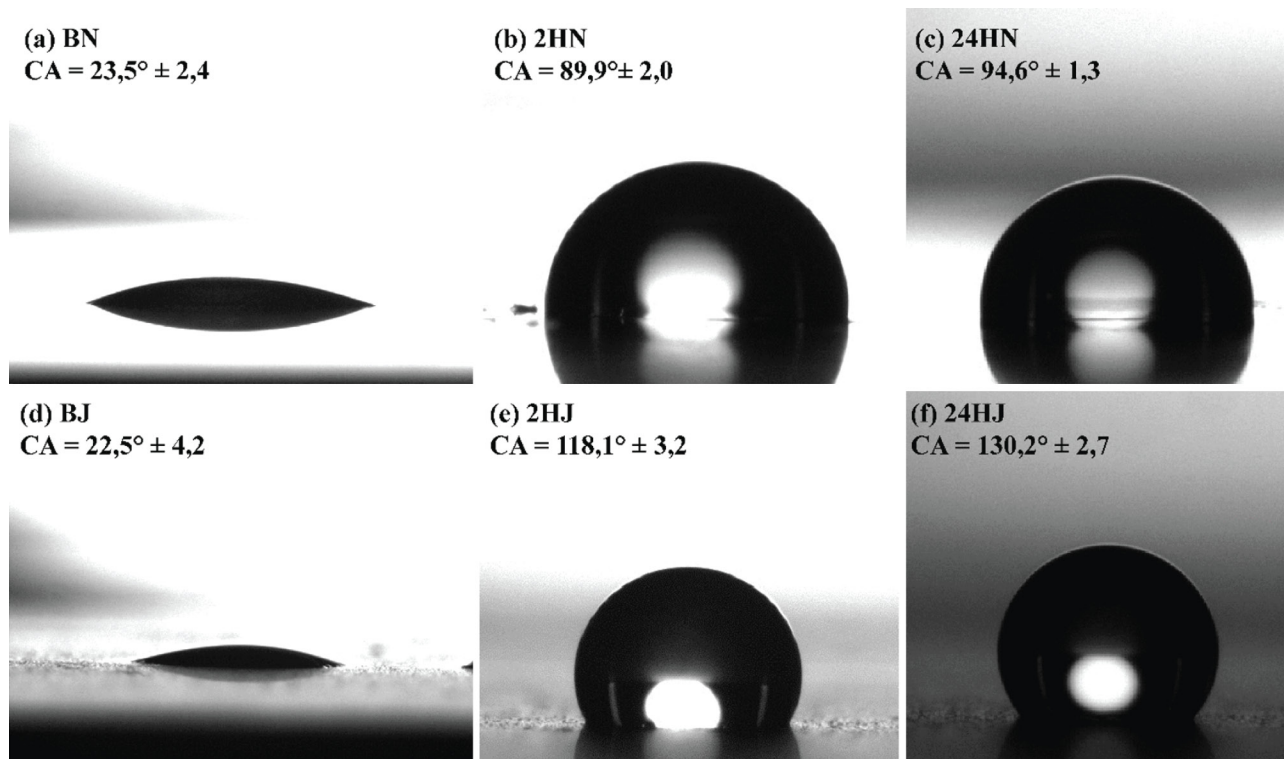


Figura 3. Ângulo de contato das amostras sem revestimento (BN e BJ) e as amostras revestidas com o filme de duas horas de hidrólise (2HN e 2HJ) e com 24 horas de hidrólise (24HN e 24HJ).

de Wenzel e Cassie-Baxter [13, 14]. A teoria de Wenzel menciona que o líquido entra em contato com toda a superfície rugosa, ou seja, a gota preenche todas as cavidades presentes na superfície; enquanto que o modelo de Cassie-Baxter define que a superfície não é completamente molhada pelo líquido devido a presença de ar entre as depressões (picos e vales) da superfície apresentando, assim, maior ângulo de contato. As imagens (a) e (d) mostram o ângulo de contato formado sobre os substratos sem revestimento, demonstrando comportamento de superfícies hidrofílicas com ângulos de $23,5^\circ$ para a superfície normal e $22,5^\circ$ para a superfície jateada. Entretanto, quando ambas superfícies são revestidas com a solução de 2 horas de hidrólise, nota-se uma mudança drástica no comportamento, obtendo-se superfícies hidrofóbicas para ambos os casos. Assim sendo, a amostra (e) apresenta ser muito mais hidrofóbica, ou seja, um ângulo de contato maior em relação ao substrato normal (b) 2HN, apresentando respectivos CA's de $118,1^\circ$ e $89,9^\circ$. Nota-se que a combinação da rugosidade com o revestimento de baixa energia superficial torna-se ideal para o desenvolvimento de superfícies hidrofóbicas [15, 16].

Ressaltando esta definição, quando analisa-se as amostras com 24 horas de hidrólise, percebe-se um aumento no ângulo de contato, ainda maior, quando comparado com as amostras de 2 horas de hidrólise. A amostra (c) 24HN apresentou um CA de $94,6^\circ$, tendo um acréscimo de quase 5° quando comparado com o substrato (b) 2HN. Enquanto que a amostra (f) 24HJ demonstrou a menor

molhabilidade (maior ângulo de contato) entre os corpos de prova estudados, apresentado o CA de $130,2^\circ$, ou seja, 12° mais hidrofóbico que a amostra 2HJ e $35,6^\circ$ maior que a amostra 24HN. Através desta análise, conclui-se que a utilização do substrato rugoso com o tempo de hidrólise de 24 horas do silano permite a obtenção de filmes mais repelentes a soluções aquosas, estando de acordo com as teorias apresentadas por Cassie-Baxter.

O estudo de Espectroscopia de Impedância Eletroquímica (EIE) foi realizado para avaliar o desempenho da resistência à corrosão dos revestimentos hidrofóbicos formados. A Figura 4a representa os diagramas de Nyquist comparando, primeiramente, os substratos normal e jateado, ambos sem revestimento. Nota-se que o espectro da amostra BN (branca normal) apresenta maior resistência total que o corpo de prova com a superfície jateada. Sabe-se que o jateamento de uma superfície metálica torna-a mais ativa, implicando na diminuição da resistência devido a maior reatividade com a solução eletrolítica de NaCl. Por outro lado, a amostra BN possui a camada de óxido natural do aço inoxidável e uma estrutura superficial mais homogênea e quimicamente estável.

Entretanto, este comportamento muda significativamente quando há a combinação do substrato jateado com o revestimento hidrofóbico, conforme a Figura 4b. Percebe-se que o corpo de prova 24HJ, que apresentou maior ângulo de contato ($130,2^\circ$), apresenta um desempenho muito superior aos demais substratos, sendo seguido pelas amostras 2HJ

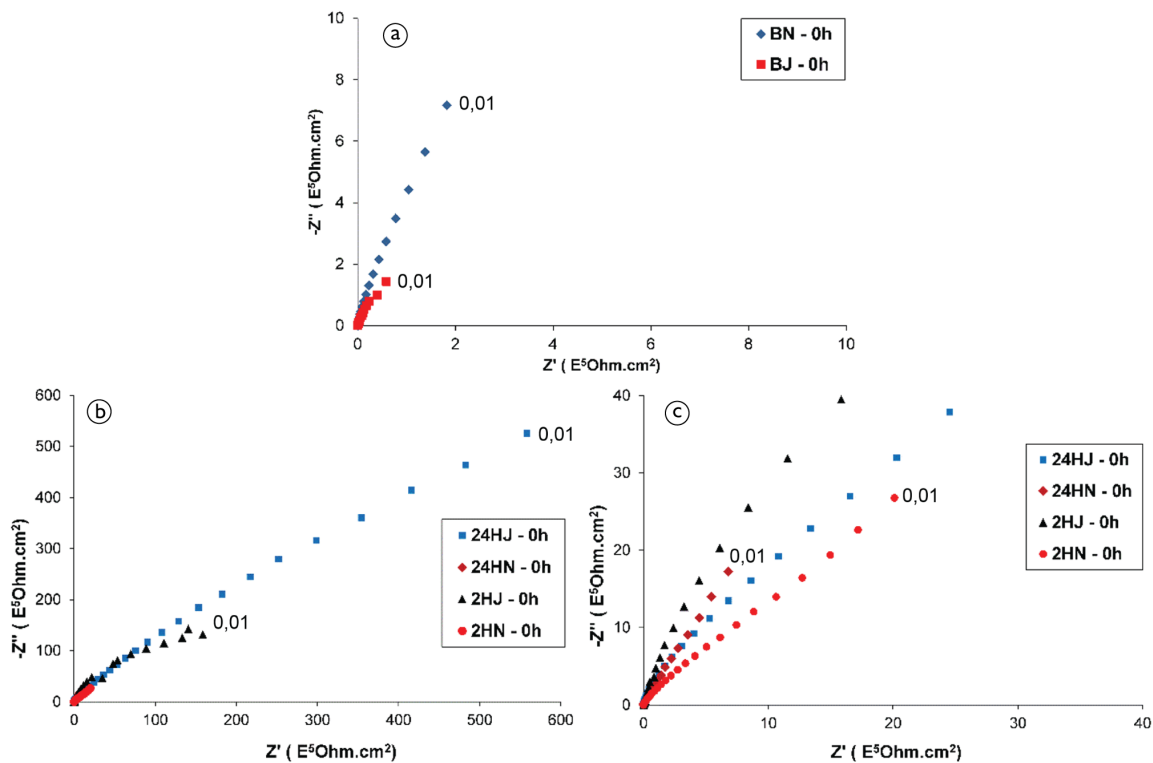


Figura 4. Gráficos de Nyquist em 0h de imersão das amostras em NaCl 0,1 M. (a) branco com superfície normal e jateada, (b) das amostras revestidas com silano em diferentes tempos de hidrólise e substratos e (c) amplificação da escala da imagem (b).

(118,1°), 2HN e 24HN as quais não apresentaram, entre si, uma diferença relevante na molhabilidade. A Figura 4c mostra a amplificação da escala inicial da figura (b). Comparando todos substratos estudados verifica-se que, em 0 horas, qualquer amostra com revestimento hidrofóbico apresenta excelente propriedade anticorrosiva em relação aos substratos sem revestimento, e que esta propriedade aumenta, conforme diminui a molhabilidade do substrato (maior ângulo de contato). Este comportamento é atribuído a presença do filme de silano o qual impede que o eletrólito alcance a superfície reativa do metal, sendo que o maior ângulo de contato implica na melhor barreira formada pelo filme de silano, consequentemente, maior resistência será apresentada.

Após as amostras permanecerem em interação com o eletrólito de NaCl durante 48 horas, Figura 5, pode-se perceber que, neste tempo de imersão há uma queda gradual nas impedâncias. Este comportamento indica que a resistência à corrosão das amostras hidrofóbicas deterioraram-se, progressivamente, com o aumento do tempo de imersão. Deve-se notar que, mesmo após 48h, as amostras com tratamento hidrofóbico, continuam com melhores propriedades anticorrosivas do que as amostras sem tratamento.

A diminuição da resistência do filme hidrofóbico pode ser observada, por exemplo, na amostra 24HJ que possuía em 0 horas (0h) uma resistência total de, aproximadamente, 558 $E^5\Omega.cm^2$ (Figura 4), passando a apresentar uma resistência

em torno de 330 $E^5\Omega.cm^2$ (Figura 5) após 48h de interação com a solução de NaCl 0,1 M. Já, nas amostras não jateadas, a diminuição da resistência não se demonstra tão significativa. Este comportamento deve-se ao fato que, quando há uma fissura no filme, a molhabilidade do substrato aumenta, ou seja, o ângulo de contato diminui, facilitando a penetração da solução, e consequentemente, o contato da solução com o metal base [17]. A causa dessa suposta fissura no filme, pode ser atribuída a heterogeneidade da rugosidade superficial. Uma vez que os picos e os vales do substrato não são regulares, a deposição de um filme homogêneo pode ser dificultada por esta estrutura, podendo haver regiões mais densas e regiões menos espessas do filme depositado [18].

A Tabela 2 apresenta os valores da impedância real na frequência de 0,01 Hz para os ensaios de EIE realizados em 0 horas e 48 horas, esta frequência indica o último ponto de cada curva dos espectros das amostras estudadas. Através desta tabela pode-se verificar a diminuição gradual que ocorre nas resistências reais (eixo X) dos gráficos acima apresentados. Analisando os dados apresentados, observa-se que todos corpos de prova com a superfície jateada apresentam variações mais significativas comparando com os valores das resistências, verificados em 0 h e 48h, para as amostras com a superfície lisa. Li et al. [17] menciona que há perdas das propriedades hidrofóbicas quando o substrato com revestimento é exposto em interação com soluções salinas ou com o pH muito ácido ou básico, ocasionando o aumento da molhabilidade da superfície do metal pela

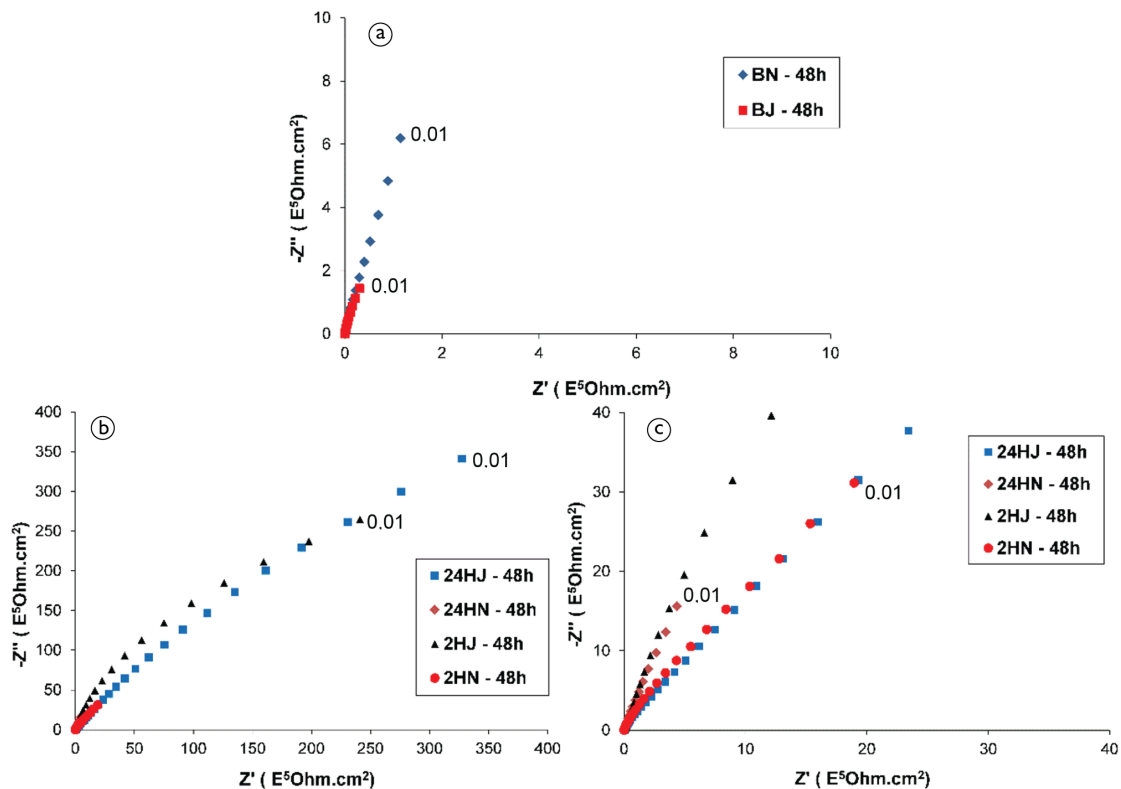


Figura 5. Gráficos de Nyquist em 48h de imersão das amostras em (a) branco com superfície normal e jateada, (b) das amostras revestidas com silano em diferentes tempos de hidrólise e substratos e (c) amplificação da escala da imagem (b).

Tabela 2. Resistência real na frequência de 0,01 Hz das amostras em 0 e 48 horas

Amostras	0 horas	48 horas
Frequência (Hz)	0,01 Hz / E ⁵ (Ω).cm ²	0,01 Hz / E ⁵ (Ω).cm ²
BN	1,82	1,13
BJ	0,58	0,29
24HJ	558	327
24HN	6,79	4,35
2HJ	140	252
2HN	20,1	18,94

solução. Van Ooij [19] complementa que a diminuição do ângulo de contato, deve-se a reversão das ligações, devido a hidrólise das moléculas que apresentam caráter hidrofóbico transformando-as em grupos hidrofílicos. Desta forma, convém associar que vários parâmetros influenciam nas propriedades do revestimento, mas que a rugosidade superficial é o principal fator, pois nas amostras com a superfície lisa uma pequena perda da resistência é conferida conforme o aumento do tempo de análise.

A Tabela 3 mostra os resultados obtidos, em 11 semanas, de névoa salina a 35°C.

Observa-se na Tabela 3 o ensaio de corrosão acelerada, em névoa salina, avaliado durante 1848h. Para este ensaio, as arestas das amostras foram isoladas (Figura 6) para evitar qualquer interferência das regiões mais ativas do substrato.

Os parâmetros de avaliação para o grau de corrosão são V0, V1, V2, V3, V4 e V5, onde V significa corrosão vermelha e, quanto maior o número, maior a intensidade de corrosão.

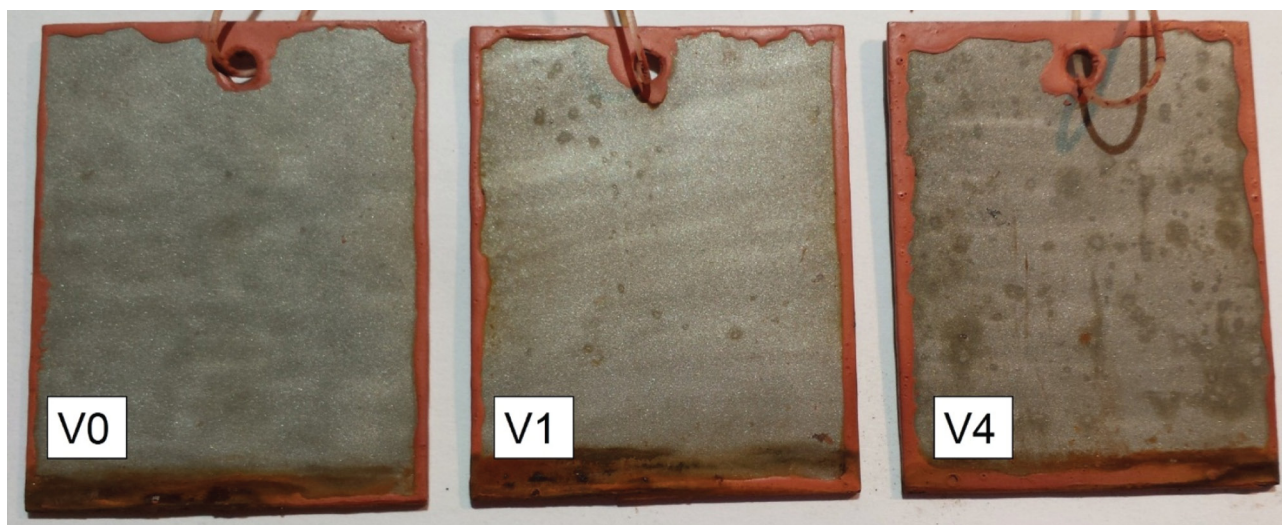
Nota-se que em 288h de ensaio, os substratos sem revestimento (BN e BJ) apresentam corrosão vermelha, passando para o grau de corrosão V3 em 504h. Enquanto que os substratos com revestimento e suas triplicatas mantiveram-se intactas até o final do ensaio (1848h), exceto, uma das amostras com a superfície jateada (24HJ). Este comportamento é atribuído ao fissuramento do filme de silano ou a perda da propriedade hidrofóbica, o que aumenta a molhabilidade do substrato. Conseqüentemente, um tempo maior de interação do eletrólito com o substrato irá existir, pois a gota da solução não deslizará facilmente sob a superfície do metal.

Portanto, as amostras com revestimento hidrofóbico fornecem excelente proteção ao substrato, aumentando significativamente a durabilidade do aço quando expostos a ambientes salinos.

A Figura 6 mostra a foto de algumas amostras que foram utilizadas durante o ensaio de névoa salina, mostrando os respectivos graus de corrosão V0, V1 e V4 segundo as nomenclaturas utilizadas para a avaliação da corrosão apresentada na Tabela 3.

Tabela 3. Ensaio de Névoa Salina, durante 1848h, das amostras com e sem a superfície modificada

Amostras	Tempo (horas)								
	216h	288h	504h	960h	1344h	1368h	1392h	1680h	1848h
BN	V0	V1	V3	V3	V3	V3	V3	V3	V3
BJ	V0	V1	V3	V3	V3	V3	V4	V4	V4
2HN1	V0	V0	V0	V0	V0	V0	V0	V0	V0
2HN2	V0	V0	V0	V0	V0	V0	V0	V0	V0
2HN3	V0	V0	V0	V0	V0	V0	V0	V0	V0
2HJ1	V0	V0	V0	V0	V0	V0	V0	V0	V0
2HJ2	V0	V0	V0	V0	V0	V0	V0	V0	V0
2HJ3	V0	V0	V0	V0	V0	V0	V0	V0	V0
24HN1	V0	V0	V0	V0	V0	V0	V0	V0	V0
24HN2	V0	V0	V0	V0	V0	V0	V0	V0	V0
24HN3	V0	V0	V0	V0	V0	V0	V0	V0	V0
24HJ1	V0	V0	V0	V0	V0	V0	V0	V0	V0
24HJ2	V0	V0	V0	V0	V0	V0	V0	V0	V0
24HJ3	V0	V0	V0	V0	V0	V3	V3	V3	V3

**Figura 6.** Foto demonstrativa dos graus de corrosão V0, V1 e V4 verificados nos substratos jateados do aço inoxidável após ensaio de névoa salina.

4 CONCLUSÕES

O revestimento hidrofóbico mostrou-se eficiente protetor contra corrosão do substrato de aço inoxidável AISI 204. Uma fácil metodologia foi desenvolvida para a preparação da solução e deposição do filme. A análise de ângulo de contato permite concluir que as amostras sem revestimento, tanto o substrato normal quanto o jateado, demonstram comportamentos de superfícies hidrofílicas, porém, quando ambos substratos são revestidos, uma notável diferença no ângulo de contato pode ser observado. Os substratos rugosos apresentam maior ângulo de contato que os substratos lisos. Entretanto, estão mais sujeitos a falhas na deposição do filme de silano.

Através do ensaio de EIE conclui-se que a utilização do substrato rugoso com a solução de 24 horas de hidrólise

do silano, fornece ao substrato uma maior resistência à corrosão. Esta resistência deve-se ao maior ângulo de contato obtido a partir desta combinação. Os ensaios de névoa salina mostram que os substratos sem revestimento (BN e BJ) apresentaram elevados graus de corrosão dentro de duas semanas de ensaio, enquanto que as demais amostras avaliadas permaneceram intactas durante 11 semanas. Desta forma, conclui-se que o filme hidrofóbico obtido através da utilização do silano VTES, em solução sol-gel, possui grande potencial para aumentar a resistência corrosiva do substrato de aço inoxidável.

Agradecimentos

CAPES e CNPq pelo suporte.

REFERÊNCIAS

- 1 Roach P, Shirtcliffe NJ, Newton MI. Progress in superhydrophobic surface development. *Soft Matter*. 2008;4(2):224-240. <http://dx.doi.org/10.1039/B712575P>.
- 2 Zhang X, Shi F, Niu J, Jiang Y, Wang Z. Superhydrophobic surfaces: from structural control to functional application. *Journal of Materials Chemistry*. 2008;18(6):621-633. <http://dx.doi.org/10.1039/B711226B>.
- 3 Li XM, Reinhoudt D, Crego-Calama M. What do we need for a superhydrophobic surface? A review on the recent progress in the preparation of superhydrophobic surfaces. *Chemical Society Reviews*. 2007;36(8):1350-1368. <http://dx.doi.org/10.1039/b602486f>. PMID:17619692.
- 4 Feng L, Li S, Li Y, Li H, Zhang L, Zhai J, et al. Super-hydrophobic surfaces: from natural to artificial. *Advanced Materials*. 2002;14(24):1857-1860. <http://dx.doi.org/10.1002/adma.200290020>.
- 5 Dorrer C, R  he J. Some thoughts on superhydrophobic wetting. *Soft Matter*. 2009;5(1):51-61. <http://dx.doi.org/10.1039/B811945G>.
- 6 Luo ZZ, Zhang ZZ, Hu LT, Liu WM, Guo ZG, Zhang HJ, et al. Stable bionic superhydrophobic coating surface fabricated by a conventional curing process. *Advanced Materials*. 2008;20(5):970-974. <http://dx.doi.org/10.1002/adma.200701229>.
- 7 Zhang WB, Shi Z, Zhang F, Liu X, Jin J, Jiang L. Superhydrophobic and super-oleophilic PVDF membranes for effective separation of water-in-oil emulsions with high flux. *Advanced Materials*. 2013;25(14):2071-2076. <http://dx.doi.org/10.1002/adma.201204520>. PMID:23418068.
- 8 Feng LB, Li H, Song YF, Wang YL. Formation process of a strong water-repellent alumina surface by the sol-gel method. *Applied Surface Science*. 2010;256(10):3191-3196. <http://dx.doi.org/10.1016/j.apsusc.2009.12.004>.
- 9 Wang P, Zhang D, Qiu R, Hou B. Super-hydrophobic film prepared on zinc as corrosion barrier. *Corrosion Science*. 2011;53(6):2080-2086. <http://dx.doi.org/10.1016/j.corsci.2011.02.025>.
- 10 Liu T, Yiu Y, Chen S, Chang X, Cheng S. Super-hydrophobic surfaces improve corrosion resistance of copper in seawater. *Electrochimica Acta*. 2007;52(11):3709-3713. <http://dx.doi.org/10.1016/j.electacta.2006.10.059>.
- 11 Zand RZ, Verbekenb K, Adriaensa A. The corrosion resistance of 316L stainless steel coated with a silane hybrid nanocomposite coating. *Progress in Organic Coatings*. 2011;72(4):709-715. <http://dx.doi.org/10.1016/j.porgcoat.2011.08.001>.
- 12 Zand RZ, Verbekenb K, Adriaensa A. Corrosion resistance performance of cerium doped silica sol-gel coatings on 304L stainless steel. *Progress in Organic Coatings*. 2012;75(4):463-473. <http://dx.doi.org/10.1016/j.porgcoat.2012.06.008>.
- 13 Wenzel RN. Resistance of solid surfaces to wetting by water. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*. 1936;28(8):988-994. <http://dx.doi.org/10.1021/ie50320a024>.
- 14 Cassie ABD, Baxter S. Wettability of porous surfaces. *Transactions of the Faraday Society*. 1944;40:546-551. <http://dx.doi.org/10.1039/tf9444000546>.
- 15 Vanithakumari SC, George RP, Kamachi Mudali U. Influence of silanes on the wettability of anodized titanium. *Applied Surface Science*. 2014;292:650-657. <http://dx.doi.org/10.1016/j.apsusc.2013.12.027>.
- 16 Feng L, Zhang H, Wang Z, Liu Y. Superhydrophobic aluminum alloy surface: Fabrication, structure and corrosion resistance. *Colloids and Surfaces. A, Physicochemical and Engineering Aspects*. 2014;441:319-325. <http://dx.doi.org/10.1016/j.colsurfa.2013.09.014>.
- 17 Li P, Chen X, Yang G, Yu L, Zhang P. Preparation of silver-cuprous oxide/stearic acid composite coating with superhydrophobicity on copper substrate and evaluation of its friction-reducing and anticorrosion abilities. *Applied Surface Science*. 2014;289:21-26. <http://dx.doi.org/10.1016/j.apsusc.2013.10.068>.
- 18 Liang J, Hu Y, Wu Y, Chen H. Facile formation of superhydrophobic silica-based surface on aluminum substrate with tetraethylorthosilicate and vinyltriethoxysilane as co-precursor and its corrosion resistant performance in corrosive NaCl aqueous solution. *Surface and Coatings Technology*. 2014;240:145-153. <http://dx.doi.org/10.1016/j.surfcoat.2013.12.028>.
- 19 Zhu D, van Ooij WJ. Corrosion protection of AA2024-T3 by bis- [triethoxysilylpropyl]tetrasulfide in chloride solution parte 2: mechanism for corrosion protection. *Corrosion Science*. 2003;45:2177-2197. [http://dx.doi.org/10.1016/S0010-938X\(03\)00061-1](http://dx.doi.org/10.1016/S0010-938X(03)00061-1).

Recebido em: 3 Out. 2015

Aceito em: 26 Nov. 2015