



UNIVERSIDADE FEDERAL DE PERNAMBUCO
CENTRO DE TECNOLOGIA E GEOCIÊNCIAS
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA MECÂNICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA MECÂNICA

MARIA ISABEL COLLASIUS MALTA

**OBTENÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE SUPERFÍCIES SUPER-HIDROFÓBICAS
ANTICORROSIVAS EM LIGA DE ALUMÍNIO 5052 A PARTIR DE DIFERENTES
FILMES HDL E AGENTES REDUTORES DE ENERGIA DE SUPERFÍCIE**

Recife
2019

MARIA ISABEL COLLASIU MALTA

**OBTENÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE SUPERFÍCIES SUPER-HIDROFÓBICAS
ANTICORROSIVAS EM LIGA DE ALUMÍNIO 5052 A PARTIR DE DIFERENTES
FILMES HDL E AGENTES REDUTORES DE ENERGIA DE SUPERFÍCIE**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica da Universidade Federal de Pernambuco, como requisito parcial para a obtenção do título de mestre em Engenharia Mecânica.

Área de concentração: Engenharia de Materiais e Fabricação.

Orientador: Prof. Dr. Severino Leopoldino Urtiga Filho.

Coorientadora: Prof^a. Dr^a. Magda Rosângela Santos Vieira.

Recife

2019

Catálogo na fonte
Bibliotecária Maria Luiza de Moura Ferreira, CRB-4 / 1469

- M261o Malta, Maria Isabel Collasius.
Obtenção e caracterização de superfícies super-hidrofóbicas anticorrosivas em liga de alumínio 5052 a partir de diferentes filmes HDL e agentes redutores de energia de superfície / Maria Isabel Collasius Malta. - 2019.
117 folhas, il., tab., abr. e sigl.
- Orientador: Prof. Dr. Severino Leopoldino Urtiga Filho.
Coorientadora: Prof^a. Dr^a. Magda Rosângela Santos Vieira.
- Dissertação (Mestrado) – Universidade Federal de Pernambuco. CTG. Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica, 2019.
- Inclui Referências.
1. Engenharia Mecânica. 2. Super-hidrofobicidade. 3. Hidróxidos duplos lamelares. 4. Agentes redutores de energia de superfície. 5. Liga de alumínio AA5052. 6. Corrosão. I. Urtiga Filho, Severino Leopoldino (Orientador). II. Vieira, Magda Rosângela Santos (Coorientadora). III. Título.

UFPE

621 CDD (22. ed.)

BCTG/2019-404

MARIA ISABEL COLLASIUS MALTA

OBTENÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE SUPERFÍCIES SUPER-HIDROFÓBICAS
ANTICORROSIVAS EM LIGA DE ALUMÍNIO 5052 A PARTIR DE DIFERENTES
FILMES HDL E AGENTES REDUTORES DE ENERGIA DE SUPERFÍCIE

Dissertação apresentada ao Programa de
Pós-Graduação em Engenharia Mecânica
da Universidade Federal de Pernambuco,
como requisito parcial para a obtenção do
título de mestre em Engenharia Mecânica.

Aprovada em: 01/08/2019.

BANCA EXAMINADORA

Prof. Dr. Severino Leopoldino Urtiga Filho (Orientador)
Universidade Federal de Pernambuco

Prof^a. Dr^a. Magda Rosângela Santos Vieira (Coorientadora)
Universidade Federal de Pernambuco

Prof. Dr. Flávio José da Silva (Examinador Interno)
Universidade Federal de Pernambuco

Prof^o. Dr. Fernando Cotting (Examinador Externo)
Universidade Federal de Minas Gerais

Dedico este trabalho à minha mãe, irmãos, sobrinha e principalmente ao meu noivo, Daniel. Obrigada por me impulsionarem nos momentos mais conturbados dessa trajetória. Essa conquista também é de vocês.

AGRADECIMENTOS

Como não poderia deixar de ser, agradeço, primeiramente, a Deus, pela sabedoria para lidar com as dificuldades e sinuosidades do percurso acadêmico, especificamente nesta reta final.

Pela incomensurável contribuição à minha evolução acadêmica e profissional, além dos gestos de amizade e gentileza, agradeço à Prof.^a Dr.^a Magda Rosângela Santos Vieira. Sou imensamente grata pela sua orientação.

Ao Prof. Dr. Severino Urtiga Filho, meus mais sinceros agradecimentos pela sua orientação e total apoio enquanto docente e responsável pela estrutura laboratorial da qual fiz uso durante o período de elaboração do presente trabalho.

Aos técnicos e demais pesquisadores do COMPOLAB/ LBC – LITPEG/ INTM, muito obrigada pela ajuda, aconselhamento e contribuições feitas. Em especial agradeço a Ivana, Ivanilda, Janaína, Daniel, Diana, Lucas, Rafael, Rubens e Walter por toda parceria e troca de conhecimentos desempenhada no processo de realização deste trabalho.

Agradeço, agora, à minha mãe Maria Clara, que me guiou, apoiou e incentivou durante toda minha vida, sendo a principal responsável pela pessoa e profissional que sou.

Ao meu noivo, Daniel, sou eternamente grata pela extrema compreensão nos momentos de estresse, pelo apoio moral e carinho que recebi e pela enorme paciência de me ouvir por meses falar apenas do sujeito de que trato em minha dissertação.

Exprimo, sobretudo, minha gratidão ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico – CNPq, pelo apoio financeiro.

RESUMO

A formação de uma estrutura binária hierárquica micro-nanométrica e a redução de energia superficial são dois passos fundamentais para a obtenção de superfícies super-hidrofóbicas, que são caracterizadas por apresentar ângulos de contato com a água iguais ou superiores a 150° . O presente trabalho teve como objetivo obter e caracterizar superfícies super-hidrofóbicas em liga de alumínio AA5052, através de diferentes processos de modificação química, visando aumentar a resistência à corrosão. Os corpos de prova foram submetidos a três processos de modificação química superficial: ataque ácido em solução de ácido clorídrico (2M); obtenção de filmes de hidróxidos duplos lamelares (HDL) a partir de soluções de nitrato de zinco (1M) e nitrato de magnésio (1M), ambas na presença de hidróxido de amônio; e redução de energia de superfície através de tratamento com soluções alcóolicas de diferentes ácidos de cadeia longa (esteárico, láurico e mirístico a 0,028M). A morfologia e composição das superfícies foram analisadas por meio de microscopia eletrônica de varredura (MEV), espectroscopia de dispersão de energia (EDS) e difração de raios-X (DRX). Análises topográficas e de rugosidade foram efetuadas através de microscopia confocal. As propriedades anticorrosivas das superfícies foram analisadas através de ensaios eletroquímicos de curva de polarização linear (PL). Foram realizadas medidas de ângulo de contato (AC) e de deslizamento (AD) para comprovar, respectivamente a super-hidrofobicidade e autolimpeza das superfícies obtidas. Os resultados demonstraram a forte influência da estrutura micro-nanométrica obtida e do tipo de agente redutor de energia de superfície na obtenção de superfícies super-hidrofóbicas. Estruturas hierárquicas binárias micro-nanométricas mais refinadas foram obtidas para os sistemas formados com HDL de magnésio, possibilitando maior capacidade adsortiva para o ar. O melhor desempenho foi alcançado através do processo de modificação com nitrato de magnésio seguido pelo tratamento com ácido esteárico (1,5h de imersão), obtendo-se valores de AC de 170° ; AD de 3° e melhor desempenho anticorrosivo, comprovado pelo maior valor de potencial de corrosão e menor valor de densidade de corrente de corrosão.

Palavras-chave: Super-hidrofobicidade. Hidróxidos duplos lamelares. Agentes redutores de energia de superfície. Liga de alumínio AA5052. Corrosão.

ABSTRACT

The formation of a micro-nanometric hierarchical binary structure and the reduction of surface energy are two fundamental steps to obtain superhydrophobic surfaces, which are characterized by having contact angles with water equal to or greater than 150°C . The objective of the present work was to obtain and characterize superhydrophobic surfaces in aluminum alloy AA5052, through different chemical modification processes, aiming to increase the resistance to corrosion. The specimens were submitted to three processes of superficial chemical modification: acid attack in hydrochloric acid solution (2M); films of lamellar double hydroxides (LDH) were prepared from zinc nitrate (1M) and magnesium nitrate (1M) solutions, both in the presence of ammonium hydroxide; and reduction of surface energy by treatment with alcoholic solutions of different long chain acids (stearic, lauric and myristic at 0.028M). The surface morphology and composition were analyzed by scanning electron microscopy (SEM), energy dispersive spectroscopy (EDS) and X-ray diffraction (XRD). Topographic and roughness analyzes were performed using confocal microscopy. The anticorrosive properties of the surfaces were analyzed by linear polarization curves (PL) electrochemical tests. Contact angle (CA) and slip angle (AD) measurements were performed to verify, respectively, the super-hydrophobicity and self-cleaning of the surfaces obtained. The results demonstrated the strong influence of the obtained micro-nanometric structure and the type of surface-energy reducing agent on the obtaining of superhydrophobic surfaces. More refined micro-nanometric binary hierarchical structures were obtained for the systems formed with HDL of magnesium, allowing a greater air adsorptive capacity. The best performance was achieved through the modification process with magnesium nitrate followed by treatment with stearic acid (1.5h immersion), obtaining AC values of 170° ; AD of 3° and better anticorrosive performance, proven by the higher value of corrosion potential and lower value of corrosion current density.

Keywords: Super-hydrophobicity. Lamellar double hydroxides. Surface energy reducing agents. Aluminum alloy AA5052. Corrosion.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1 –	Tensões superficiais e ângulo de contato	22
Figura 2 –	Espalhamento de uma gota em uma superfície: (a) total; (b)-(c) parcial e (d) nulo	23
Quadro 1 –	Classificação da superfície em função do ângulo de contato e grau de molhabilidade.....	23
Figura 3 –	Modelo de Wenzel	25
Figura 4 –	Modelo de Cassie-Baxter	26
Figura 5 –	Representação do fenômeno de histerese em uma gota	27
Figura 6 –	Esquema do rolamento de gotas em superfícies: (a) superfícies com baixa histerese e caráter autolimpante e (b) superfícies com histerese alta	28
Figura 7 –	Efeito Lótus: (a) fotografia da folha de lótus; (b) e (c) efeito de autolimpeza; (d) e (e) micrografias da superfície e (f) detalhe dos cristais de cera dispersos	30
Figura 8 –	Superfícies naturais com alta repelência à água e suas respectivas microestruturas, obtidas através de MEV. (a) e (b) Folha de Lótus, (c) e (d) Aranha-D'água; (e) e (f) Asa de borboleta, (g) e (h) Pétala de rosa; (i) e (j) Asa de libélula e (k) e (l) Penas de Pavão	31
Figura 9 –	Relação entre controle de precisão e tamanho de estrutura entre os métodos Bottom-up e Top-down	34
Figura 10 –	Aplicabilidades de superfícies super-hidrofóbicas. (a) Folha de Lótus. (b) Painel solar (c) e (d) Navio e avião com aplicação de super-hidrofobicidade, respectivamente	35
Figura 11 –	Consumo de alumínio por setores	37
Quadro 2 –	Elementos de liga do alumínio e seus efeitos.....	38
Figura 12 –	Diagrama Pourbaix do alumínio	40
Figura 13 –	Curva de polarização de um material passivável	41
Figura 14 –	Esquema de proteção à corrosão de superfícies super-hidrofóbicas de alumínio	42
Figura 15 –	Esquema de fabricação de Superfícies Super-hidrofóbicas	43

Figura 16 –	Microestrutura obtida por Peng e Bhushan (2016) após ataque em HCl (2,5M) por 10 min	44
Figura 17 –	Microestruturas obtidas por Yang et al (2013), após ataque em HCl por 20 min: (a) amostra lixada; (b) 1M; (c) 2M; (d) 3M; (e) 4M e (f) 5M	45
Figura 18 –	Imagens de MEV das superfícies obtidas por Li et al (2015): (a) lixada; (b), (c), (d), (e) e (f) atacadas em HCl (4M) por 2, 4, 6, 8, 10 min, respectivamente	46
Figura 19 –	Esquematização da estrutura dos Hidróxidos Duplos Lamelares, HDL	47
Figura 20 –	Imagens de MEV da morfologia das superfícies obtidas por Da Silva (2019): (a1), (b1) e (c1) amostras não-tratada; lixada e jateada, respectivamente; e (a2), (b2) e (c2) amostras não-tratada, lixada e jateada após formação do filme HDL	48
Figura 21 –	Imagens de MEV da morfologia do filme HDL obtido por Zhang H et al.: (a) microfiores; (b) nanoparedes da amostra imersa uma vez e (c) nanobastões de ZnO que surgiram em amostras com crescimento do filme HDL	49
Figura 22 –	Padrões de DRX obtidos por Zhang H et al. (2016)	50
Figura 23 –	Imagens de MEV da morfologia do Zn-Al HDL obtida por Lu et al. (2010)	50
Figura 24 –	Fotografias dos filmes HDL obtidos por Li et al. (2015): (a) Mg–Al, (b) Co–Al, (c) Ni–Al, e (d) Zn–Al com as correspondentes imagens de MEV da morfologia: (e) a (h) e EDS: (i) a (l)	51
Figura 25 –	Exemplos de agentes redutores de energia de superfície. Da esquerda para a direita: tióis de longa cadeia alquílica, tióis de longa cadeia alquílica contendo ácido benzoico (MUABA), silanos orgânicos, ácidos graxos ou carboxílicos de longa cadeia alquílica e azidas aromáticas modificadas com cadeia de alquilo	52

Figura 26 –	Representações dos ácidos graxos: esteárico, mirístico e láurico	52
Figura 27 –	Imagens de MEV da morfologias obtidas por Forooshani, Aliofkhazraei e Rouhaghdam (2017): (a) ácido esteárico, (b) ácido mirístico e (c) ácido cáprico; e seus correspondentes ângulos de contato: (d), (e) e (f)	53
Figura 28 –	Esquema da fabricação de SHF por Wei et al. (2017)	54
Figura 29 –	Ilustração dos ângulos de contato obtidos por Guo, Wang e Wang (2011): (a) filme Zn-Al HDL e (b) modificado com ácido esteárico e (c) foto das gotas na superfície	55
Figura 30 –	Corpo de prova de alumínio AA5052	57
Figura 31 –	Medição do AC e AD através de cinco medidas aleatórias	59
Figura 32 –	Fluxograma de experimentos e ensaios realizados	61
Figura 33 –	Imagens de MEV da superfície de alumínio AA5052 após esquema de lixas (#320, #600 e #1200), com ampliação de: (a) x500; (b) x500 e (c) x1000.....	62
Figura 34 –	Imagens de MEV da superfície de alumínio AA5052 após ataque ácido em HCl (2M) por 10 min, com ampliação de: (a) x200; (b) x500 e (c) x1000.....	64
Figura 35 –	Mapeamento de elemento por EDS das superfícies: (a) lixada e (b) atacada.....	65
Figura 36 –	Imagens topográficas das superfícies: (a) Lixada e (b) Atacada.....	66
Figura 37 –	Ângulo de contato das superfícies: (a) lixada e (b) atacada.	68
Figura 38 –	Imagens de MEV da superfície após modificação química com nitrato de zinco: (a) corte transversal; (b) x200; (c) x500 e (d) x1000.....	69
Figura 39 –	Imagens de MEV das estruturas obtidas na superfície: (a) flor e (b) pétala hexagonal, (c) e (d) estrela.....	70
Figura 40 –	Mapeamento de elemento por EDS da superfície modificada quimicamente com nitrato de zinco.....	71
Figura 41 –	Imagens de MEV da superfície após modificação química com nitrato de magnésio: (a) x200; (b) x500 e (c) x1000.....	73

Figura 42 –	Imagens de MEV da morfologia do revestimento após modificação química com nitrato de magnésio: (a) x5k; (b) x25k e (c) x60k.....	74
Figura 43 –	Imagens de MEV das pétalas: (a) ZnAl HDL e (b) MgAl HDL.....	75
Figura 44 –	Mapeamento de elementos por EDS da amostra modificada quimicamente com nitrato de magnésio.....	75
Figura 45 –	Imagens de MEV da seção transversal dos revestimentos obtidos: (a) ZnAl HDL e (b) MgAl HDL.....	77
Figura 46 –	DRX do alumínio AA5052 e dos filmes HDLs: ZnAl HDL e MgAl HDL.....	78
Figura 47 –	Imagens topográficas das superfícies: (a) ZnAl HDL e (b) MgAl HDL	79
Figura 48 –	Ângulos de contato das superfícies: (a) ZnAl HDL e (b) MgAl HDL.....	80
Quadro 3 –	Identificação das amostras considerando todas as variáveis de modificação de superfície investigadas.....	81
Figura 49 –	Ilustração da modificação química da superfície com ácido graxo	81
Figura 50 –	Imagens de MEV das superfícies: (a) ZnE; (b) ZnL e (c) ZnM.....	82
Figura 51 –	Detalhes das superfícies: (a) ZnE; (b) ZnL e (c) ZnM.....	83
Figura 52 –	Mapeamento de elementos por EDS: (a) ZnE; (b) ZnL e (c) ZnM.....	85
Figura 53 –	Ângulo de contato das superfícies: (a) ZnE; (b) ZnL e (c) ZnM.....	87
Figura 54 –	Imagens de MEV das superfícies: (a) ZnE24; (b) ZnL24 e (c) ZnM24.....	87
Figura 55 –	Detalhes das superfícies: (a) ZnE24; (b) ZnL24 e (c) ZnM24, nos aumentos: (1) 5kx e (2) 10kx.....	89
Figura 56 –	Mapeamento de elemento por EDS das superfícies: (a) ZnE24; (b) ZnL24 e (c) ZnM24.....	90

Figura 57 –	Ângulos de contato das superfícies: (a) ZnE24, (b) ZnL24 e (c) ZnM24.....	92
Figura 58 –	Imagens de MEV das superfícies: (a) MgE; (b) MgL e (c) MgM.....	93
Figura 59 –	Detalhes das superfícies: (a) MgE; (b) MgL e (c) MgM.....	94
Figura 60 –	Mapeamento de elementos por EDS das superfícies: (a) MgE; (b) MgL e (c) MgM.....	95
Figura 61 –	Ângulos de contato das superfícies: (a) MgE, (b) MgL e (c) MgM.....	96
Figura 62 –	Curvas de polarização potenciodinâmica para a liga de alumínio AA5052 após tratamento em filme HDL e ácido carboxílico.....	97
Figura 63 –	Imagens de microscopia óptica após realização de ensaio eletroquímico em solução de NaCl (3,5% m/v). (a) Lixada; (b)MgE (c)MgM (d)ZnE; (e)MgL; (f)ZnE24; (g)ZnM; (h)ZnM24; (i)ZnL24 e (j)ZnL	99
Figura 64 –	Demonstração do caráter autolimpante das SSHF: (a) ZnE e (b) MgE	100

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 –	Composições máximas de elementos de liga na liga AA5052	38
Tabela 2 –	Composição da liga de alumínio AA5052	56
Tabela 3 –	Composição das amostras de alumínio AA5052 em % peso	65
Tabela 4 –	Parâmetros de rugosidade do substrato.....	67
Tabela 5 –	Composição das amostras após modificação em nitrato de zinco (ZnAl HDL) e nitrato de magnésio (MgAl HDL) em % de peso	76
Tabela 6 –	Parâmetros de rugosidade das amostras após formação de filme HDL	79
Tabela 7 –	Composição das superfícies ZnAl HDL após redução de energia superficial em ácido carboxílico por 1,5h, % em massa.....	86
Tabela 8 –	Composição das superfícies ZnAl HDL após redução de energia superficial em ácido carboxílico por 24h, % em massa.....	91
Tabela 9 –	Composição das superfícies de MgAl HDL após redução de energia superficial em ácido carboxílico por 1,5h, % em massa.....	96
Tabela 10 –	Valores de potencial de corrosão (E_{corr}) e densidade de corrente de corrosão (i_{corr}) das SSHF	98

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

AC	Ângulo de Contato
SSHF	Superfície Super-hidrofóbica
MEV	Microscopia Eletrônica de Varredura
EDS	Espectroscopia de Energia Dispersiva
DRX	Difração de Raios-X
CNPq	Conselho Nacional de Pesquisa
PL	Polarização Linear
AD	Ângulo de Deslizamento
CBD	Chemical Bath Deposition
CVD	Chemical Vapor Deposition
ECD	Eletrochemical Deposition
PET	Politereftalato de Etila
ABAL	Agência Brasileira do Alumínio
Ef	Potencial de Flade
HDL	Hidróxido Duplo Lamelar
ECS	Eletrodo de Calomelano Saturado
R _a	Rugosidade média
R _{sk}	Parâmetro de skewness
R _{ku}	Parâmetro de kurtosis
γ _{sl}	Tensão superficial sólido-líquido
γ _{sg}	Tensão superficial sólido-gás
γ _{lg}	Tensão superficial líquido-gás

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	17
2	OBJETIVOS	19
2.1	OBJETIVO GERAL	19
2.2	OBJETIVOS ESPECÍFICOS	19
3	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	21
3.1	MOLHABILIDADE	21
3.1.1	Ângulo de contato	21
3.2	MODELOS DE MOLHABILIDADE	24
3.2.1	Modelo de wenzel	24
3.2.2	Modelo de Cassie-Baxter	25
3.3	HISTERESE	27
3.4	SUPER-HIDROFOBICIDADE	29
3.4.1	Super-hidrofobicidade na natureza	29
3.5	FABRICAÇÃO DE SUPERFÍCIES SUPER-HIDROFÓBICAS	32
3.5.1	Abordagem “top-down”	32
3.5.2	Abordagem “bottom-up”	33
3.5.3	Método misto	34
3.6	APLICAÇÕES DE MATERIAIS SUPER-HIDROFÓBICOS.	35
3.7	ALUMÍNIO	36
3.7.1	Ligas de alumínio	37
3.7.2	Corrosão em alumínio	39
3.8	SUPER-HIDROFOBICIDADE EM LIGAS DE ALUMÍNIO ...	41
3.8.1	Estrutura micrométrica	43
3.8.2	Estrutura nanométrica	46
3.8.3	Redução de energia superficial	51
4	METODOLOGIA	56
4.1	MATERIAIS	56
4.2	TRATAMENTO DE SUPERFÍCIES	57
4.3	FABRICAÇÃO DE SUPERFÍCIES SUPER-HIDROFÓBICAS	57

4.3.1	Formação de estrutura binária hierárquica micro-nanométrica	57
4.3.2	Redução de energia de superfície	58
4.4	CARACTERIZAÇÃO DE SUPERFÍCIES	58
4.4.1	Medidas de AC e AD	59
4.4.2	Morfologia e caracterização da composição	59
4.4.3	Ensaio eletroquímico	60
5	RESULTADOS E DISCUSSÃO	62
5.1	AVALIAÇÃO MORFOLÓGICA E COMPOSIÇÃO DO SUBSTRATO	62
5.1.1	Análises Topográficas	66
5.1.2	Ângulo de Contato e Ângulo de Deslizamento	68
5.2	AVALIAÇÃO MORFOLÓGICA E CARACTERIZAÇÃO DOS FILMES HDL	69
5.2.1	Análises Topográficas	78
5.2.2	Ângulo de Contato e Ângulo de Deslizamento	79
5.3	AVALIAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DAS SUPERFÍCIES SUPER-HIDROFÓBICAS	80
5.3.1	Superfícies Super-hidrofóbicas ZnE, ZnL e ZnM	82
5.3.1.1	Ângulo de Contato e Ângulo de Deslizamento.....	86
5.3.2	Superfícies Super-hidrofóbicas ZnE24, ZnL24 e ZnM24	87
5.3.2.1	Ângulo de Contato e Ângulo de Deslizamento.....	91
5.3.3	Superfícies Super-hidrofóbicas MgE, MgL e MgM	92
5.3.3.1	Ângulo de Contato e Ângulo de Deslizamento.....	96
5.4	AVALIAÇÃO DAS PROPRIEDADES ANTICORROSIVAS E DE AUTOLIMPEZA	97
5.4.1	Proteção anticorrosiva	97
5.4.2	Autolimpeza	100
6	CONCLUSÕES	102
7	PERSPECTIVAS FUTURAS	104
	REFERÊNCIAS	105

1 INTRODUÇÃO

A molhabilidade é uma propriedade fundamental das superfícies sólidas, cuja aplicabilidade é explorada em diversos setores da indústria, tais como: revestimentos, emulsões, membranas, etc. Relacionada à composição química e à estrutura do material, a molhabilidade é caracterizada pelo ângulo de contato (AC) de uma gota sessil de água em contato com uma superfície sólida. Esta interação pode ser descrita através de dois modelos principais: o modelo de Wenzel, no qual o líquido penetra totalmente nas cavidades presentes na superfície; e o modelo de Cassie-Baxter, onde bolsões de ar são formados nas cavidades abaixo da gota, que permanece em cima das asperezas presentes na estrutura. Através do valor do ângulo de contato, uma superfície pode ser classificada como: super-hidrofílica ($AC < 10^\circ$); hidrofílica ($10^\circ \leq AC < 90^\circ$); hidrofóbica ($90^\circ \leq AC < 150^\circ$) e super-hidrofóbica ($AC \geq 150^\circ$). (EDALATPOUR *et al.*, 2018; SU, TIANG e JIANG, 2016; MARMUR *et al.*, 2017)

As superfícies de molhabilidade especial, como as super-hidrofóbicas, têm despertado amplo interesse devido à grande diversidade de métodos de obtenção. Superfícies super-hidrofóbicas (SSHF) são desenvolvidas através da associação de uma estrutura hierárquica binária micro-nanométrica e redução de energia superficial, o que pode ser alcançado através de métodos como: plasma, sol-gel, modificação química, laser, anodização, entre outros. Estes métodos de obtenção de superfícies super-hidrofóbicas visam reduzir a área de contato entre uma gota de água e o substrato, para maior retenção de ar nas cavidades presentes na superfície, obtendo assim, um modelo Cassie-Baxter de molhabilidade e um maior ângulo de contato. (LIU, WANG e JIANG, 2017; WANG, ELIMELECH e LIN, 2016; LATTHE *et al.*, 2014.)

A super-hidrofobicidade pode ser encontrada em diversos setores da indústria: automobilístico, naval, aéreo, têxtil, eletrônico, entre outros. A grande variação na aplicabilidade de superfícies super-hidrofóbicas se deve às suas diversas propriedades, tais como: alta repelência à água, autolimpeza, propriedades anti-incrustantes, repelência ao gelo, propriedades anticorrosivas, entre outros. Outro motivo, é a possibilidade de desenvolvimento em diferentes tipos de superfícies metálicas, como cobre, magnésio ou alumínio. (TIAN, VERHO e RAS, 2016; ZHANG e LV, 2015.)

O alumínio é o segundo elemento metálico mais abundante na Terra e tem sido usado em uma ampla gama de aplicações industriais, como eletrônica, transporte,

construção aeroespacial ou naval, entre outros. Propriedades como baixa densidade, alta resistência à fadiga, alta condutibilidade e fácil usinabilidade, tem tornado o alumínio e suas ligas importantes materiais de engenharia. No entanto, em soluções contendo íons halogenetos, esses materiais são suscetíveis à corrosão localizada, limitando seu uso em ambientes marinhos. Por este motivo, ligas com melhor resistência à corrosão são comumente usadas em aplicações marítimas, como as ligas de alumínio da série 5xxx e 6xxx. (BHOWMIK e MISHRA, 2016; BETHENCOURT *et al.*, 1997; WANG *et al.*, 2013.)

Além dos diversos métodos de proteção anticorrosiva já existentes, o desenvolvimento de superfícies super-hidrofóbicas em alumínio representa uma boa alternativa para o aumento da resistência à corrosão destes materiais. A proteção anticorrosiva é obtida através da inibição da formação de células eletroquímicas devido à redução de área de contato entre gota e substrato, limitando, assim, o contato do eletrólito com a superfície. (WANG e GUO, 2018; ZHANG *et al.*, 2014; WANG *et al.*, 2015)

Desta forma, é possível constatar a relevância do estudo de superfícies super-hidrofóbicas em substratos de alumínio dada a sua eficácia na atuação como proteção anticorrosiva, ao retardar a corrosão localizada através da repelência da água.

2 OBJETIVOS

O objetivo geral e os objetivos específicos foram elaborados de acordo com as metas a serem atingidas durante o trabalho e estão especificados nos tópicos a seguir.

2.1 OBJETIVO GERAL

Desenvolver e caracterizar superfícies super-hidrofóbicas obtidas através de diferentes métodos de modificação química da liga de alumínio AA5052, visando obter propriedades anticorrosivas superiores.

2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Obter superfícies super-hidrofóbicas através de diferentes processos de modificação química da superfície da liga de alumínio AA5052;
- Avaliar a ação do nitrato de zinco e nitrato de magnésio como formadores de filme HDL e sua influência na obtenção de estruturas binárias hierárquicas micro-nanométricas;
- Analisar a ação do ácido esteárico, láurico e mirístico como agentes redutores de energia de superfície e o seu efeito no desenvolvimento de superfícies super-hidrofóbicas;
- Investigar o efeito do tempo de imersão em soluções contendo agentes redutores de energia de superfície na obtenção de super-hidrofobicidade;
- Caracterizar as superfícies obtidas, antes e após modificação química, através de microscopia eletrônica de varredura (MEV), espectroscopia de energia dispersiva (EDS) e difração de raios-x (DRX);
- Avaliar o efeito dos diferentes tratamentos realizados nos parâmetros de rugosidade (R_a , R_{sk} e R_{ku}) e textura das superfícies, através de análise de microscopia confocal;
- Verificar o caráter super-hidrofóbico e autolimpante das superfícies através de realização de medidas de ângulo de contato e ângulo de deslizamento;

- Investigar as propriedades anticorrosivas das superfícies obtidas, antes e após modificação química, através da realização de ensaios eletroquímicos de potencial de circuito aberto (OCP) e polarização linear (PL);
- Analisar o fenômeno de autolimpeza através de ensaios visuais.

3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

A molhabilidade é fundamental para inúmeros processos biológicos, assim como para muitas tecnologias industriais e de engenharia, como revestimento, lubrificação, aderência, entre outras operações nas quais o líquido seja aplicado diretamente em alguma superfície sólida. A necessidade de materiais com performances e aplicações cada vez mais específicas têm influenciado diversos estudos sobre superfícies e molhabilidade. Nas últimas décadas, as superfícies super-hidrofóbicas têm se destacado como tema de inúmeros artigos publicados. Além de apresentarem diversas propriedades, como autolimpeza, anti-incrustação e anticorrosão; materiais super-hidrofóbicos podem ter aplicação em diferentes setores da indústria, como têxtil e naval. (WEN, TIAN e JIANG, 2015; LIU, WANG e JIANG, 2017; TIAN, VERHOS, RAS, 2016)

3.1 MOLHABILIDADE

Toda gota de líquido colocada na superfície de um substrato tende a evoluir até atingir um estado de equilíbrio. Neste estado, a gota pode permanecer no formato esférico, se espalhar e cobrir a superfície ou até mesmo ser repelida pela superfície. Essa interação entre a gota e a superfície é chamada de molhabilidade. (KRISHNAKUMAR *et al.*, 2010; ARAUJO, 2018.)

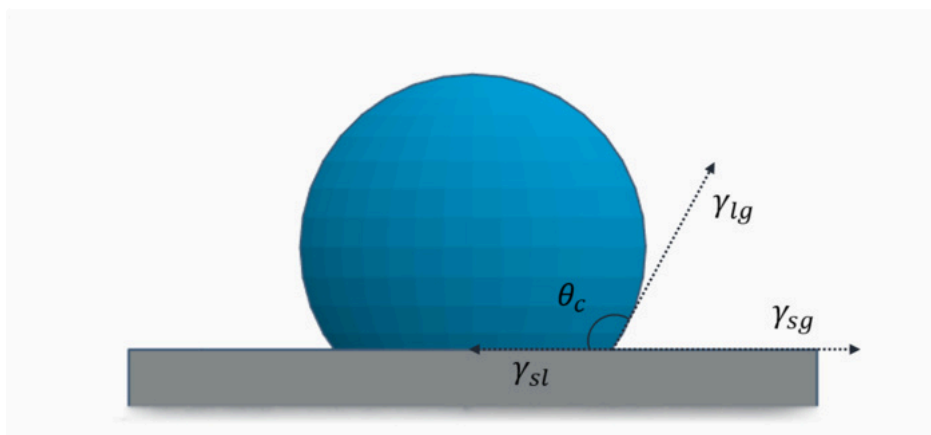
A molhabilidade pode ser definida como a habilidade de um líquido de manter contato com uma superfície sólida. A extensão da área de contato que pode ser estabelecida entre a superfície e o líquido com o qual ela entra em contato é determinada pelo grau de molhabilidade, cuja definição é feita através da medição do ângulo de contato. (KRISHNAKUMAR *et al.*, 2010; SU, TIANG e JIANG 2016; WANG, S *et al.*, 2015.)

3.1.1 Ângulo de contato

O formato esférico de uma gota, suspensa em uma fase gasosa, é determinado através da gravidade e da tensão superficial na interface líquido-gás, que impõe uma área superficial mínima para a gota. Quando se estabelece um contato entre uma gota líquida e uma superfície sólida horizontal ideal, considerada quimicamente e

topograficamente homogênea, três interfaces (sólido-líquido, sólido-gás e líquido-gás) e três tensões superficiais (γ_{sl} , γ_{sg} e γ_{lg}) são geradas. O ângulo formado pela tangente à interface sólido-líquido e a tangente à interface líquido-gás, na linha de contato entre as três fases (líquido-sólido-gás), é chamado de ângulo de contato, θ_c . A Figura 1 mostra o ângulo de contato resultante das interações entre uma gota de água séssil e uma superfície horizontal sem defeitos (JEEVAHAN *et al.*, 2018; MARMUR *et al.*, 2017; WANG S *et al.*, 2016.).

Figura 1 – Tensões superficiais e ângulo de contato.



Fonte: A autora, 2019.

O conceito proposto por Thomas Young, em 1805, definiu ângulo de contato como o resultado do equilíbrio entre as tensões superficiais das fases líquido-sólido-gás, correspondendo ao menor estado de energia do sistema. (MARMUR *et al.*, 2017; LIU, WANG e JIANG, 2017.)

Em uma superfície idealmente lisa, isotrópica, indeformada e homogênea, o valor do ângulo de contato é obtido através da Equação de Young, representada a seguir, por meio das equações 3.1 e 3.2:

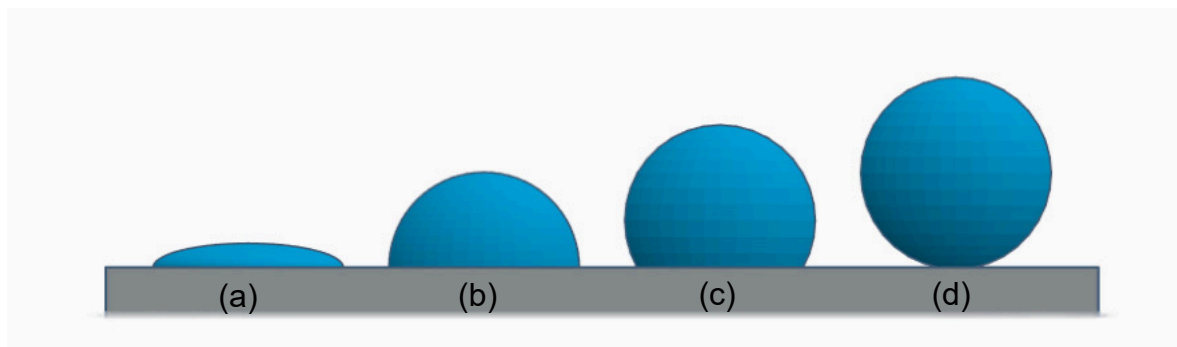
$$\gamma_{lg} \cos \theta_c + \gamma_{sl} - \gamma_{sg} = 0 \quad (3.1)$$

$$\cos \theta_c = (\gamma_{sg} - \gamma_{sl}) / \gamma_{lg} \quad (3.2)$$

De acordo com a equação de Young, uma gota que se espalha totalmente na superfície apresenta ângulo de contato, θ_c , igual a zero (Figura 2a). O espalhamento parcial da gota ocorre quando a tensão da interface sólido-gás for superior à tensão sólido-líquido ($\gamma_{sg} > \gamma_{sl}$), levando o $\cos \theta_c$ a valores positivos (Figura 2b). Na condição

inversa, com valores de $\cos \theta_c$ negativos, a tensão da interface sólido-gás é inferior à tensão sólido-líquido e ocorre pouco espalhamento da gota na superfície (Figura 2c). Não há contato da gota com a superfície quando $\theta_c = 180^\circ$ (Figura 2d). (FERREIRA, 2013; JEEVAHAN *et al.*, 2018)

Figura 2 – Espalhamento de uma gota em uma superfície: (a) total; (b)-(c) parcial e (d) nulo.



Fonte: A autora, 2019.

Deste modo, baseado na interação entre uma gota de água e uma superfície sólida, é possível classificar a superfície de acordo com o ângulo de contato e o seu grau de molhabilidade, como pode ser visto no Quadro 1.

Quadro 1 – Classificação da superfície em função do ângulo de contato e grau de molhabilidade.

Ângulo de contato	Classificação da superfície	Grau de molhabilidade
$\theta_c = 0^\circ$	-	completo
$\theta_c < 10^\circ$	Superfície Super-hidrofílica	muito alto
$10^\circ \leq \theta_c < 90^\circ$	Superfície Hidrofílica	alto
$90^\circ \leq \theta_c < 150^\circ$	Superfície Hidrofóbica	baixo
$\theta_c \geq 150^\circ$	Superfície Super-hidrofóbica	muito baixo
$\theta_c = 180^\circ$	-	Não há molhamento

Fonte: A autora, 2019.

Wen *et al.* (2015) explica que na prática, poucas superfícies são lisas e homogêneas, ou seja, não apresentam textura. Nestas superfícies, o ângulo de contato não pode ser obtido através da equação de Young e a rugosidade existente deve ser levada em consideração quando se trata da molhabilidade. Com a presença de rugosidade microscópica, a linha de contato das três fases não é paralela à superfície sólida aparente (macroscópica) e deste modo, não é possível relacionar a tensão superficial e o ângulo de contato através da equação proposta por Young.

3.2 MODELOS DE MOLHABILIDADE

Os modelos teóricos geralmente usados em superfícies rugosas são o modelo de Wenzel e Cassie-Baxter, os quais serão detalhados a seguir.

3.2.1 Modelo de Wenzel

Wenzel (1936) tratou de entender a relação entre o ângulo aparente, a rugosidade da superfície e as tensões superficiais. Ele notou que uma superfície rugosa apresenta maior área superficial quando comparado a uma superfície lisa e que o aumento da área superficial efetiva, através da presença de texturas superficiais, acarreta em uma melhora na hidrofobicidade do material. À vista disso, ele propôs uma alteração na equação de Young através da introdução de um fator adimensional de rugosidade, r_s , que representa a relação entre a área superficial real e a área superficial projetada, conforme mostrado nas equações 3.3 e 3.4:

$$Y_{lg} \cos \theta_w = r_s (Y_{sg} - Y_{sl}) \quad (3.3)$$

$$\cos \theta_w = r_s \cos \theta_c \quad (3.4)$$

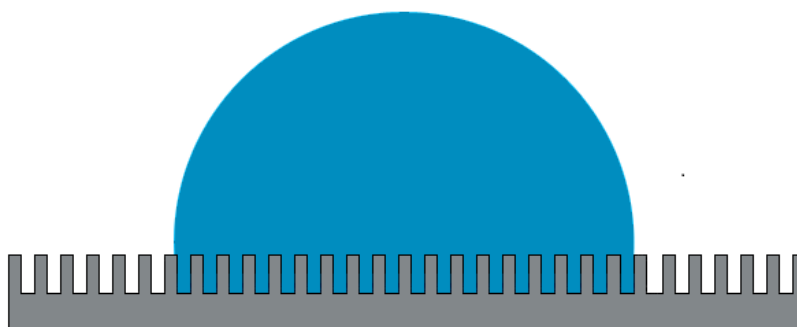
Essa expressão também é válida para superfícies planas, onde $r_s = 1$, por conseguinte resultando na equação de Young.

Como explicam Jeevahan *et al.* (2018), o aumento de área superficial rugosa provoca um ligeiro aumento nas tensões superficiais das interfaces sólido-líquido e sólido-gás, enquanto a tensão superficial da interface líquido-gás permanece a mesma. O equilíbrio no aumento de tensão superficial é obtido através de um aumento no valor do ângulo de contato aparente. Consequentemente, o fator de rugosidade

tem por efeito acentuar a tendência intrínseca de uma superfície em relação a sua molhabilidade: o aumento de rugosidade em uma superfície hidrofílica aumentará sua hidrofilicidade, assim como fará uma superfície hidrofóbica se tornar mais hidrofóbica.

No modelo de Wenzel, o líquido entra em contato com a superfície sólida e se fixa completamente nos vales existentes na superfície áspera, formando uma interface homogênea, como mostrado na Figura 3 a seguir:

Figura 3 – Modelo de Wenzel.



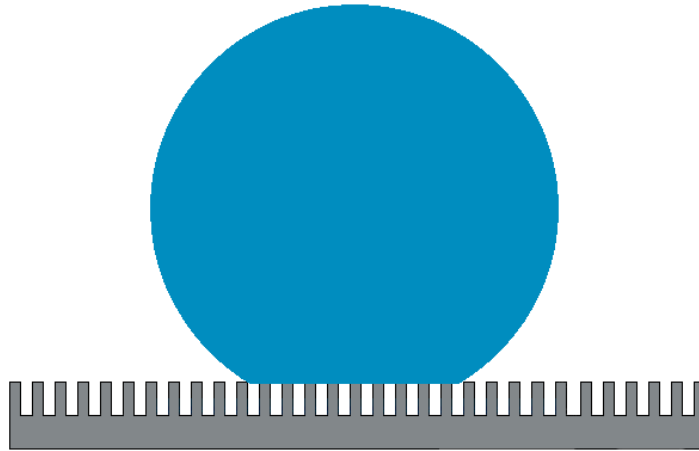
Fonte: A autora, 2019.

3.2.2 Modelo de Cassie-Baxter

Cassie e Baxter (1944) relataram que em alguns casos, como em superfícies porosas que apresentam rugosidade, o modelo de Wenzel não foi capaz de prever corretamente o ângulo de contato estático aparente.

O modelo proposto por Cassie e Baxter está ilustrado na Figura 4. Conforme a rugosidade aumenta, o preenchimento da textura superficial se torna mais difícil. De modo a diminuir a energia superficial, bolsões de ar são formados abaixo da gota, gerando uma interface heterogênea. Desse modo, torna-se energeticamente favorável para o líquido manter contato apenas com os picos da superfície e não se fixar nos vales (CHEN *et al.*, 2016; JEEVAHAN *et al.*, 2018.)

Figura 4 – Modelo de Cassie-Baxter.



Fonte: A autora, 2019.

Neste modelo, a interface líquido-sólido apresenta duas fases: uma fração de massa de líquido entra em contato com a superfície formando a interface líquido-sólido e o restante entra em contato com o gás presente nos vales da superfície texturizada, estabelecendo a interface líquido-gás. O ângulo de contato aparente, é obtido através da soma das contribuições das duas diferentes fases descritas acima, apresentada na equação 3.5.

$$\cos \theta_c = f_1 \cos \theta_1 + f_2 \cos \theta_2 \quad (3.5)$$

Onde: f_1 e f_2 , representam as frações de área das fases 1 e 2; θ_1 e θ_2 representam os ângulos de contato das fases 1 e 2, respectivamente. (LATTHE *et al.*, 2012; BRASSARD *et al.*, 2015; SHIRTCLIFFE *et al.*, 2010).

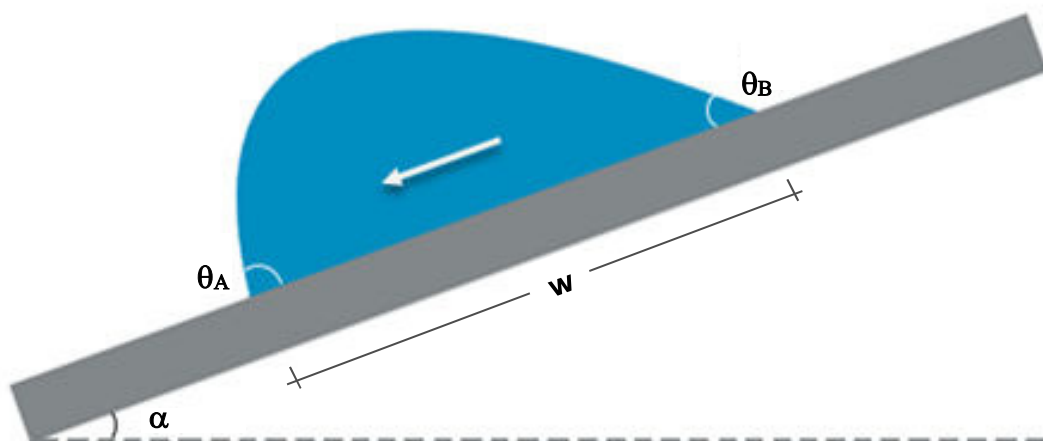
A equação 3.5 representa a forma geral da fórmula de Cassie-Baxter. No caso específico de uma das fases ser formada por uma interface líquido-ar, f irá representar a fração de líquido em contato com a superfície sólida e $(1 - f)$ representará a fração de ar. Considerando $\theta = 180^\circ$ para o ar, tem-se a equação 3.6 como resultante:

$$\cos \theta_c = f \cos \theta + (1 - f) \cos 180^\circ = f \cos \theta + f - 1 \quad (3.6)$$

3.3 HISTERESE

Em uma superfície inclinada, além da tensão superficial, a gota fica também sujeita à ação da gravidade, que provoca o movimento da gota para baixo. Para que uma gota se mova em uma superfície inclinada, ela deve realizar dois movimentos: avançar (do lado da descida) e recuar (do lado da subida). O movimento da gota para baixo distorce uma seção da esfera para uma forma complexa com diferentes ângulos de contato ao redor de todo o perímetro da gota. O ângulo de contato no lado inferior é chamado de ângulo de avanço (θ_A) e o ângulo na parte superior é chamado de ângulo de recuo (θ_R), como ilustrado na Figura 5. (JEEVAHAN *et al.*, 2018; DONG e MCCARTHY, 2017; GAO *et al.*, 2006)

Figura 5 – Representação do fenômeno de histerese em uma gota.



Fonte: A autora, 2019.

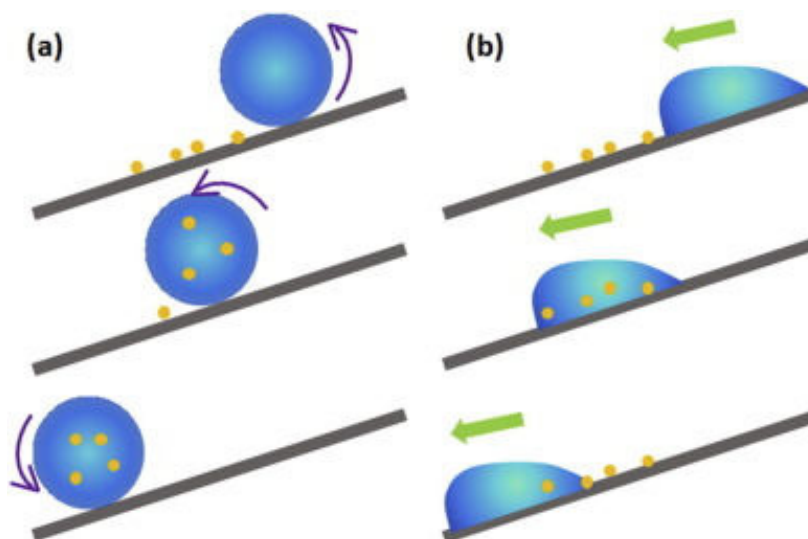
A barreira ao movimento da gota séssil em uma superfície é controlada pela histerese do ângulo de contato, ou seja, a diferença entre o ângulo de avanço e de recuo da gota (Figura 6). Furmidge (1962) estudou e quantificou a relação entre histerese e ângulo de deslizamento através da equação 3.7:

$$(mg \sin \alpha) / w = Y_{lg} (\cos \theta_R - \cos \theta_A) \quad (3.7)$$

Onde: m representa a massa da gota; g , a aceleração da gravidade; α , o ângulo de deslizamento; w , é a largura da gota e γ_{lg} é a tensão superficial do líquido.

A histerese está relacionada com a rugosidade e heterogeneidades químicas do substrato e está atrelada a importantes propriedades, como por exemplo, a aderência de líquidos em uma superfície. Superfícies que seguem o modelo Wenzel de molhabilidade apresentam alto valor de histerese e são portanto, aderentes, pois as gotas penetram na textura, aderindo assim à superfície. Materiais super-hidrofóbicos, que seguem o modelo Cassie-Baxter, apresentam um baixo valor de histerese (menor que 10°), pois as gotas permanecem no topo dos pilares, sem penetrar nas texturas, resultando em um fácil rolamento, como pode ser visto na Figura 6. (SIMPSON *et al.*, 2015; OLIVEIRA, 2010; NOSONOVSKY e ROHATGI, 2011.)

Figura 6 – Esquema do escorregamento de gotas em superfícies: (a) superfícies com baixa histerese e caráter autolimpante e (b) superfícies com histerese alta.



Fonte: Zhang M *et al.*, 2016.

Como indica a equação 3.7, superfícies com a mesma histerese nem sempre apresentam o mesmo ângulo de deslizamento pois a relação m/w varia com diferentes ângulos de contato, ou seja, para avaliar as propriedades de deslizamento de superfícies que apresentam o mesmo ângulo de contato, é preferível a comparação direta entre os ângulos de deslizamento e não do valor de histerese. (DONG e MCCARTHY, 2017; MIWA *et al.*, 2000; LANGMUIR *et al.*, 2000.)

ZHANG D. *et al.*, 2016 cita a importância do ângulo de deslizamento para superfícies de molhabilidade especial, como as superfícies super-hidrofóbicas. Além do ângulo de contato superior a 150° , essas superfícies são caracterizadas por um baixo valor de histerese, representado por ângulos de deslizamento inferiores a 10° , o que confere às superfícies caráter autolimpante.

3.4 SUPER-HIDROFOBICIDADE

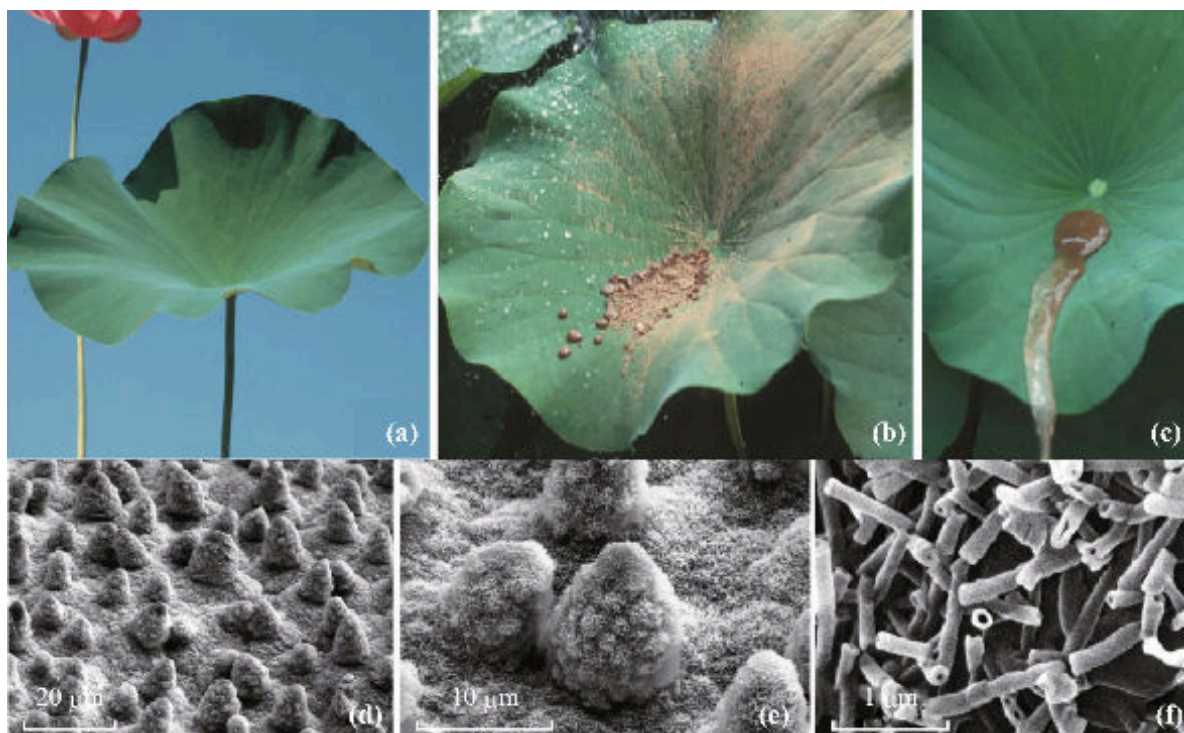
Superfícies super-hidrofóbicas (SSHF) são definidas como superfícies cujo ângulo de contato (AC) é igual ou superior a 150° e que apresenta baixa histerese, resultando em alta repelência à água. Altos valores de AC geralmente significam que o contato estabelecido entre as gotas de água e a superfície é muito pequeno e provavelmente seguem o modelo Cassie-Baxter de molhabilidade. Outra característica destas superfícies é o baixo ângulo de deslizamento (AD), inferior a 10° , que em associação ao alto valor de ângulo de contato garante a estas superfícies diversas propriedades, como: autolimpeza, anti-incrustante, redução de arrasto, repelência ao gelo, etc. (ZHANG D. *et al.*, 2016; SIMPSON, HUNTER e AYTUG, 2015; BARTHLOTT *et al.*, 2017.)

3.4.1 Super-hidrofobicidade na natureza

A super-hidrofobicidade é um fenômeno que ocorre em diversos organismos naturais, como em plantas e animais. Um dos exemplos mais notáveis é o da folha de Lótus (Figura 7a), consagrada símbolo da pureza devido a sua capacidade de permanecer em águas lamacentas totalmente limpa (Figura 7b e Figura 7c). O estudo realizado por Barthlott e Neinhuis (1997) evidenciou a existência de uma estrutura rugosa micro-nanoestruturada presente nas folhas de Lótus, constituída por uma cutícula composta por lipídios solúveis mergulhados em uma matriz de poliéster (Figura 7d e Figura 7e), com cristais de cera dispersos (Figura 7f). A textura superficial das folhas tem por intuito incrementar a característica hidrofóbica intrínseca da superfície, promovendo uma alta repelência e caráter autolimpante às folhas. Esse estudo foi o ponto de partida para diversos estudos sobre mimetização de SSHF com características semelhantes às encontradas na natureza. O termo “Efeito Lótus” ainda

é bastante utilizado para referir-se ao comportamento super-hidrofóbico de algumas superfícies.

Figura 7 – Efeito Lótus: (a) fotografia da folha de lótus; (b) e (c) efeito de autolimpeza; (d) e (e) micrografias da superfície e (f) detalhe dos cristais de cera dispersos.

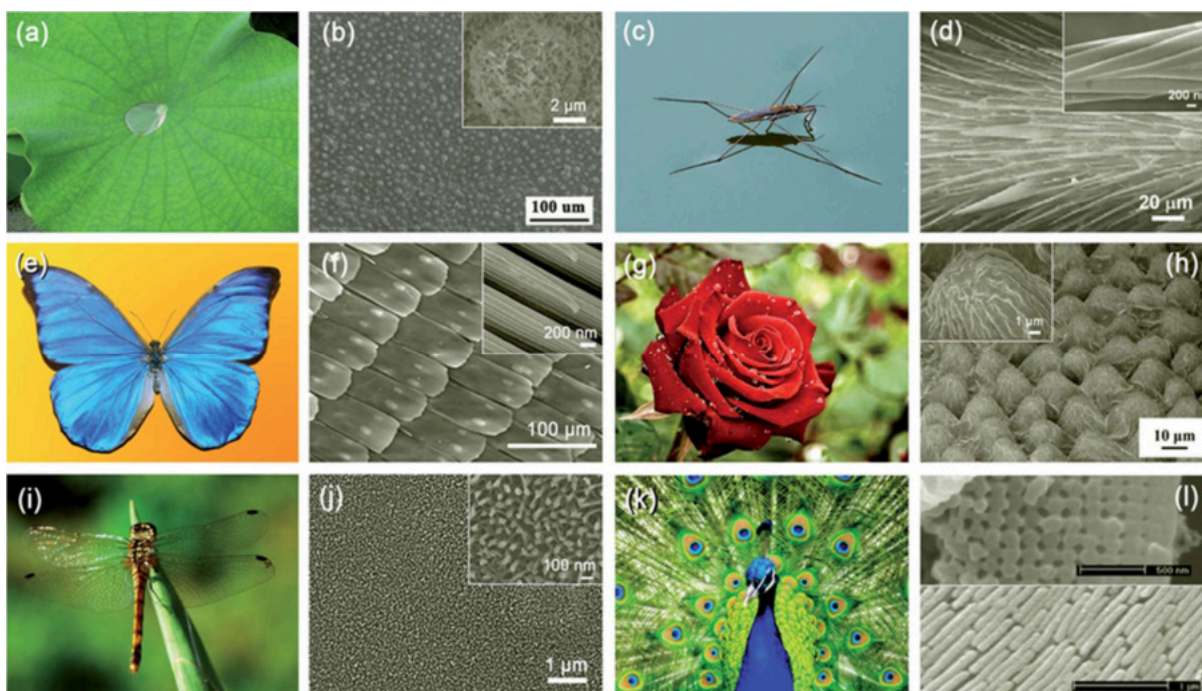


Fonte: BARTHLOTT *et al.*, 2017.

Na natureza, o comportamento super-hidrofóbico pode ser encontrado em diversos organismos além da folha de Lótus, como em insetos, aves, ou fungos. Os estudos elaborados relataram o papel fundamental da estruturação hierárquica da superfície no fenômeno de super-hidrofobicidade. Nas plantas, por exemplo, a repelência à água é geralmente resultado de cristais de cera formando uma estrutura hierárquica binária micro e nanorrugosa na superfície. Nas aves, o efeito lótus é devido à combinação de uma complicada estrutura hierárquica epidérmica de queratina e compostos gordurosos ou oleosos produzidos e espalhados por toda a superfície das asas. A Figura 8 mostra as estruturas hierárquicas de diversos organismos naturais super-hidrofóbicos. Essas estruturas afetam a molhabilidade causando uma redução extrema da área de contato superficial e são mecanicamente mais estáveis em

condições dinâmicas, como visto no modelo Cassie-Baxter. (BARTHLOTT, MAIL e NEINHUIS, 2016; HAN *et al*, 2016; DARMANIN e GUITTARD, 2015)

Figura 8 – Superfícies naturais com alta repelência à água e suas respectivas microestruturas: (a) e (b) Folha de Lótus, (c) e (d) Aranha-D'água; (e) e (f) Asa de borboleta, (g) e (h) Pétala de rosa; (i) e (j) Asa de libélula e (k) e (l) Penas de Pavão.



Fonte: ZHANG *et al*, 2012.

A super-hidrofobicidade presente nos organismos vivos desempenha diversas funções, como: redução de peso; redução de adesão para evitar contaminação, como esporos de fungos ou micro-organismos; redução de adesão de partículas de sujeira e sob a água, tem por função a manutenção de camadas de ar na superfície, seja para flutuabilidade, isolamento térmica ou troca de gases. Essas propriedades encontradas em superfícies super-hidrofóbicas despertaram o interesse da indústria e da academia, que buscaram mimetizar as estruturas hierárquicas encontradas na natureza afim de obter características super-hidrofóbicas em diversos substratos, como cobre, alumínio, magnésio, zinco e aço. (BARTHLOTT *et al.*, 2017; CHEN *et al.*, 2016)

3.5 FABRICAÇÃO DE SUPERFÍCIES SUPER-HIDROFÓBICAS

O controle da molhabilidade é obtido através de três fatores importantes: a energia livre de superfície, rugosidade e homogeneidade. A super-hidrofobicidade, especificamente, é artificialmente alcançada a partir da combinação entre morfologia de superfície texturizada e revestimentos de baixa energia superficial. Afim de obter altos valores de ângulo de contato ($\geq 150^\circ$) e baixos valores de ângulo de deslizamento ($< 10^\circ$), as estruturas superficiais devem ser capazes de reter uma grande quantidade de ar de modo a estabilizar o estado de Cassie-Baxter. (JEEVAHAN *et al.*, 2018; DARBAND *et al.*, 2018; ZHANG *et al.*, 2008)

Os métodos de fabricação de superfícies super-hidrofóbicas são habitualmente categorizados em três tipos: a abordagem *top-down*, a abordagem *bottom-up* e a combinação das duas. (KIM *et al.*, 2017; JEEVAHAN *et al.*, 2018.)

3.5.1 Abordagem *top-down*

Essa abordagem refere-se a métodos cujo processo de remoção de material da superfície seja feito por meio de usinagem, moldagem de material a granel ou texturização com o auxílio de ferramentas ou laser. (CELIA *et al.*, 2013; SUN e BHUSHAN, 2019; JEEVAHAN *et al.*, 2018.)

Os principais métodos são:

- *Litografia*: em geral, refere-se a fotolitografia, onde luz é irradiada no substrato através de uma máscara padronizada com um fotorresistente. Esse método permite controlar a estrutura e morfologia da superfície, como pilares circulares e quadrados com diferentes diâmetros, altura e espaçamento.
- *Templating*: consiste em replicar, por moldagem, uma superfície com estrutura e morfologia desejada. É geralmente usado para revestimentos super-hidrofóbicos poliméricos e pode copiar grandes áreas de estrutura.
- *Gravação*: aumenta a rugosidade da superfície, criando um micropadrão. Pode ser usado diferentes métodos, como gravação química em metais, gravação por plasma em polímeros ou ainda gravação por laser em materiais inorgânicos. Essa técnica é geralmente combinada com um segundo método de geração de rugosidade, como

o uso de sais precursores, para criar uma estrutura hierárquica de escalas múltiplas. Dependendo da natureza do material, torna-se necessário um pós-tratamento com um composto hidrofóbico para atingir a super-hidrofobicidade.

3.5.2 Abordagem *bottom-up*

A abordagem *bottom-up* envolve todos os processos de adição de material ou de automontagem nos quais superfícies complexas são formadas pela adição de pequenas unidades de material de nano ou microfabricação. O processo de automontagem ocorre quando os componentes se montam espontaneamente em fase gasosa, ou em solução, até alcançar uma estrutura de mínima energia livre. Através dessa abordagem, é possível criar superfícies estruturais em escala molecular ou nanoescala por unidades estruturais simples e menores, como átomos, moléculas ou nanopartículas. (ZHANG D, 2016; SUN e BHUSHAN, 2019; COHEN et al, 2015; WEN, GUO, e LIU, 2017)

Os métodos *bottom-up* mais utilizados na fabricação de superfície super-hidrofóbica são:

- *Deposição Layer-by-layer*: é um processo independente do substrato. Ele consiste na deposição sequencial de finos filmes de cargas opostas obtidos por meio da imersão, alternada, do substrato (superfície carregada) em uma solução aquosa de materiais com carga oposta (revestimento). A rugosidade na superfície é resultado de múltiplas interações fracas, como interações eletrostáticas, transferência de cargas, etc.
- *Deposição Química*: é um método aplicável para a produção de superfícies rugosas ou para a deposição de uma fina camada de composto hidrofóbico sobre uma superfície rugosa. Ele consiste na formação de um depósito através de uma reação química de superfície, geralmente formando uma camada com topografia em nanoescala. Existem diversos métodos, como a deposição de banho químico (CBD) e deposição eletroquímica (ECD), que utilizam soluções química via úmidas ou substratos condutores para depositar metais e óxidos na

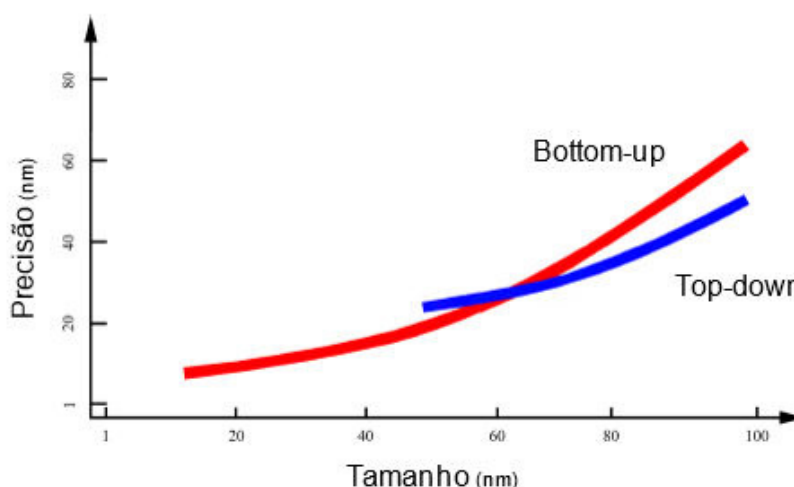
superfície, e deposição química a vapor (CVD), que utiliza um precursor gasoso para depositar filmes ou partículas.

- **Método Sol-Gel:** pode ser utilizado para formar SSHF em diversos tipos de substratos como metais, têxteis, vidro, entre outros. Ele consiste na formação de uma rede integrada formada pela hidrólise de uma dispersão coloidal seguida por reações de policondensação. Esse método, geralmente, produz uma estrutura porosa cuja rugosidade é função da cinética de reação do processo, tipo de catalisador, entre outros parâmetros.

3.5.3 Método misto

Essa abordagem combina as vantagens presentes nos métodos *top-down* e *bottom-up*. É geralmente utilizada para criar superfícies com rugosidade de duas escalas, isto é, uma estrutura hiérrarquica binária. Ela consiste, comumente, em criar uma estrutura micrométrica a partir da abordagem *top-down* e em seguida, adicionar a estrutura nanométrica por meio da abordagem *bottom-up*. A Figura 9 ilustra a relação entre o tamanho das estruturas formadas e o controle da precisão na fabricação da estrutura. (SI e GUO, 2015; SUN e BHUSHAN, 2019.)

Figura 9 – Relação entre controle de precisão e tamanho de estrutura entre os métodos *Bottom-up* e *Top-down*.



Fonte: SUN e BHUSHAN, 2019.

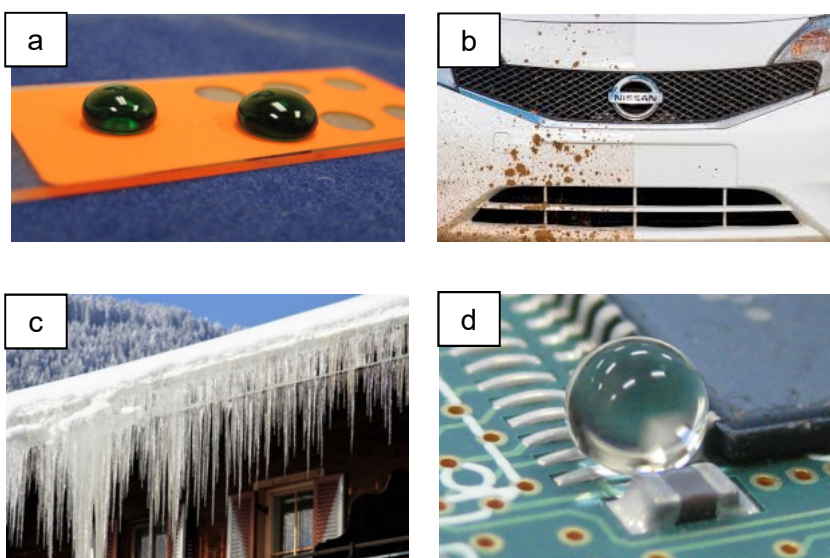
3.6 APLICAÇÕES DE MATERIAIS SUPER-HIDROFÓBICOS

Como discutido anteriormente, as propriedades apresentadas pelos materiais super-hidrofóbicos permitem que eles sejam aplicados em diversos setores da indústria, exemplificados na Figura 10. (JEEVAHAN *et al*, 2018; ZHANG *et al.*, 2008; TIAN, VERHO e RAS, 2006; ZHANG e LV, 2015.)

Dentre as aplicações mais comuns:

- Aviões, navios, turbinas eólicas, refrigeradores, entre outros; devido à resistência de formação de gelo na superfície;
- Painéis solares, carros, tecidos, vidros; graças a característica autolimpante da superfície;
- Dispositivos eletrônicos, vidros, lentes; quando a superfície super-hidrofóbica é transparente;
- Tubulações, navios; devido à redução de arrasto causado pela repelência à água;
- Materiais solicitados em ambientes agressivos, como ligas de alumínio em ambiente marinho; pois promove aumento da resistência à corrosão devido à redução do contato do eletrólito na superfície.

Figura 10 – Aplicabilidades de superfícies super-hidrofóbicas. (a) Tintas (b) Carroceria autolimpantes (c) Revestimentos anti-icing (d) Componentes eletrônicos.



Fonte: Cytonix.

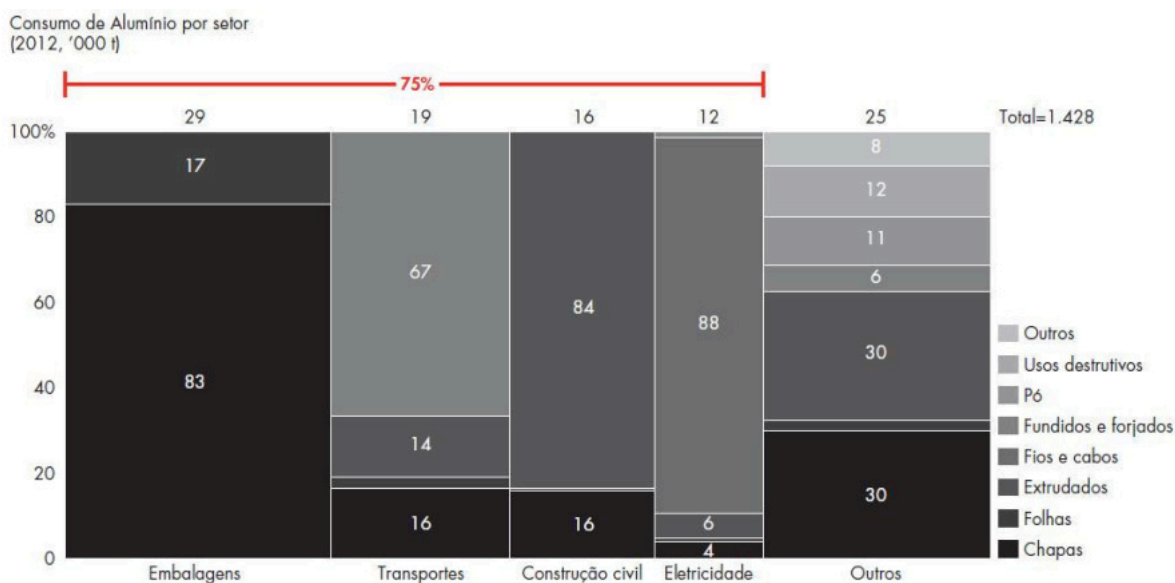
Superfícies super-hidrofóbicas têm sido obtidas nos mais variados tipos de materiais, como: magnésio (ZHANG *et al.*, 2014; YE *et al.*, 2018), cobre (HUANG *et al.*, 2010; LIU *et al.*, 2016.) aço (ALIBAKHSHI, E. *et al.*, 2017; HOSHINO *et al.*, 2018), etc. Contudo, muitos trabalhos têm se dedicado ao estudo e obtenção de SSHF em alumínio e suas ligas (LI *et al.*, 2015; ZHANG *et al.*, 2015; WANG *et al.*, 2018), devido às propriedades peculiares e ampla aplicação desses metais nos mais diversos setores industriais, conforme será detalhado a seguir.

3.7 ALUMÍNIO

Graças às suas inúmeras características, o alumínio é um dos metais mais consumidos atualmente. Na área de construção civil, devido à sua durabilidade, eficiência térmica e estética, assim como alta maleabilidade e soldabilidade, o alumínio é vastamente utilizado em esquadrias, forros, estruturas, entre outros. (MONDOLFO, 2013)

Na área de transportes, como por exemplo em aviões, o alumínio está presente nas asas (liga 7150), fuselagem (série 2000), no teto (série 7000), entre outras partes. A ABAL (201-) cita as vantagens do uso de alumínio nesse setor: leveza, por ser um metal de baixa densidade; economia, por ser infinitamente reciclável; segurança, devido à sua alta absorção de energia de impacto; durabilidade, devido à alta resistência à corrosão e à fadiga; versatilidade, por sua alta maleabilidade e ductilidade e temperatura, pois é um ótimo condutor térmico. Por isso, o alumínio é bastante usado em aplicações que requerem grande confiabilidade como carroceria de automóveis, trens de pouso de aeronave e vagões de trens de alta velocidade.

A boa condutividade do alumínio e a sua excelente resistência mecânica e térmica, leveza e economia fazem dele o material mais utilizado em aplicações nas linhas de transmissão e subtransmissão, subterrâneas e aéreas, assim como em cabos para-raios que protegem os sistemas. Para o setor elétrico, o baixo peso específico do alumínio reduz o peso das estruturas de sustentação, proporcionando uma economia no custo das redes e manutenção. A Figura 11 exemplifica a diversidade do consumo de alumínio. (ABAL, 2010.)

Figura 11 – Consumo de alumínio por setores.

Fonte: Massarante *et al.*, 2013.

3.7.1 Ligas de alumínio

A adição de elementos de liga tem por objetivo a melhoria das propriedades de um material, possibilitando a obtenção de propriedades ajustadas de acordo com a aplicação do produto final. O alumínio tem a capacidade de se combinar com a maioria dos elementos de liga, oferecendo à indústria uma grande variedade de aplicações. A quantidade de elemento de liga e a sua interação com outros elementos vão influenciar no seu efeito nas propriedades do metal constituinte. Os principais elementos de liga do alumínio e seus efeitos estão listados no Quadro 2 (ABAL, 2007; ABNT, 2010).

Quadro 2 – Elementos de liga do alumínio e seus efeitos.

Elementos de Liga	Efeitos
Cobre (Cu)	Aumento da resistência e dureza, gradativamente até 12%Cu. Diminuição da resistência à corrosão. Confere boas propriedades mecânicas a temperaturas elevadas.
Silício (Si)	Até o ponto eutético, aumento da fluidez, diminuição da contração do material e da fragilidade à quente.
Magnésio (Mg)	Aumento da resistência à corrosão e ao impacto. Aumento da usinabilidade, dureza e limite de resistência à tração
Zinco (Zn)	Excelente ductibilidade a temperatura ambiente. Aumento da suscetibilidade a corrosão sob tensão

Fonte: Moreira, 2012.

A Associação Brasileira de Normas Técnicas (ABNT) cita os principais elementos de liga de cada grupo de alumínio, classificados segundo a norma ABNT NBR ISO 209:2010: 1XXX (Al 99%); 2XXX (Cu); 3XXX (Mn); 4XXX (Si); 5XXX (Mg); 6XXX (Mg e Si); 7XXX (Zn); 8XXX (outros).

A liga utilizada neste estudo foi a liga AA5052, cuja composição química (Tabela 1) é expressa em porcentagem, obedecendo à Norma ABNT NBR ISO 209:2010, que abrange o sistema de classificação das ligas.

Tabela 1 – Composições máximas de elementos de liga na liga de alumínio AA5052.

Liga	Si	Fe	Cu	Mn	Mg	Cr	Ni	Zn	Ti	Outros	Al
AA5052	0,25	0,40	0,10	0,10	2,2- 2,8	0,15- 0,35	-	0,10	-	0,15	Rest.

Fonte: Associação Brasileira de Normas Técnicas, 2010.

O alumínio AA5052 é uma liga de aplicação naval que apresenta boa resistência mecânica, alta resistência à corrosão, alta soldabilidade e boa conformabilidade. Além da indústria naval, também é aplicado em moldes e matrizes de PET (politereftalato de etileno), vergalhões ferroviários, carrocerias para ônibus e caminhões. É disponibilizado em diversos formatos como chapas, perfis, tubos, arames ou lâminas, aumentando ainda mais a sua aplicabilidade na indústria. (ABAL, 201-; COPPERMETAL, 201-)

O uso abundante dessa liga, principalmente em aplicações que requerem alto grau de confiança, reforça a necessidade de que uma proteção anticorrosiva adequada seja aplicada. Assim, minimiza-se não apenas o impacto econômico, como visto anteriormente, mas também o de segurança e ambiental.

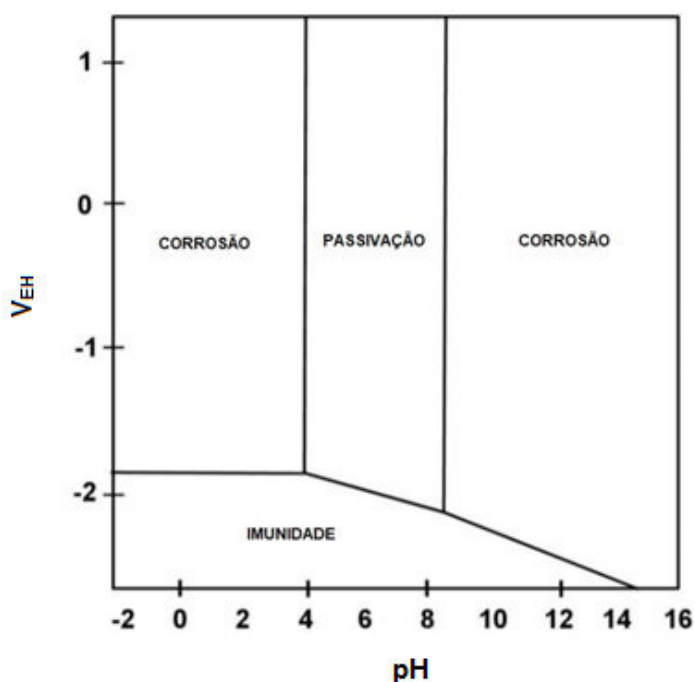
3.7.2 Corrosão em Alumínio

Nem todo caso de corrosão acarreta a destruição do material. Há processos de corrosão que são benéficos e um deles é quando ocorre a passivação do alumínio, ou de suas ligas. Metais na presença de oxigênio tendem a formar óxidos. Em alguns casos, como o do alumínio, o óxido formado é protetor, e apresenta-se sobre a superfície do metal como uma camada fina e altamente aderente que protege o material, tornando-o passivo ao meio. Esse processo é chamado de passivação (GENTIL, 2011; RODRIGUEZ, 2003; SCARABOTTO, 2018).

O caráter passivante do material da película pode ser revertido em resposta a variações no ambiente, como por exemplo, alterações na concentração das espécies corrosivas ativas. Neste caso, um dano na película protetora poderá iniciar um processo de corrosão danoso ao material, com um aumento considerável da taxa de corrosão. (PONTE, 2003; SCARABOTTO, 2018.)

A estabilidade do filme em meios aquosos pode ser analisada pelo diagrama de Pourbaix, que expressa as condições termodinâmicas nas quais pode ocorrer corrosão, passividade ou imunidade. O diagrama associa o valor de pH do meio ao valor de potencial de equilíbrio do material. O alumínio puro apresenta estabilidade do filme entre pH 4 e 8,5, como pode ser visto na Figura 12. (DAVIS, 1999; GENTIL, 2011.)

Figura 12 – Diagrama Pourbaix do alumínio.

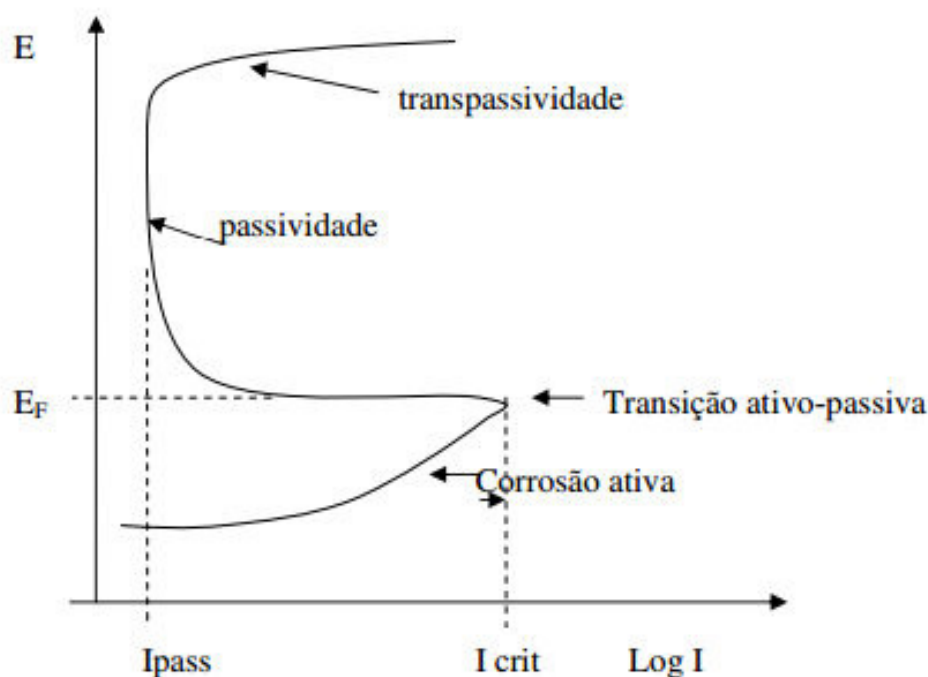


Fonte: Graham *et al.*, 2011.

Certas condições propiciam a corrosão por pite no alumínio, por exemplo, falha mecânica no filme passivo e presença de íons halogenetos. O anodo pode se formar devido à falta de homogeneidade da superfície, como impurezas, contornos de grão, superfície irregular. Falhas no filme protetor geram diversas áreas anódicas, fazendo com que a vizinhança se comporte como o catodo, gerando assim uma relação desfavorável de área anodo-catodo. A deposição de sólidos ou detritos na superfície gera zonas de diferentes potenciais, resultando na formação de uma célula de corrosão. (AHMAD, 2006.)

A formação de pites pode ser visualizada através de curvas de polarização, como ilustrado na Figura 13, que são ferramentas que auxiliam o estudo de sistemas passiváveis. (GENTIL, 2011)

Figura 13 – Curva de polarização de um material passivável.



Fonte: LAPEC, baseado em GENTIL, 2011.

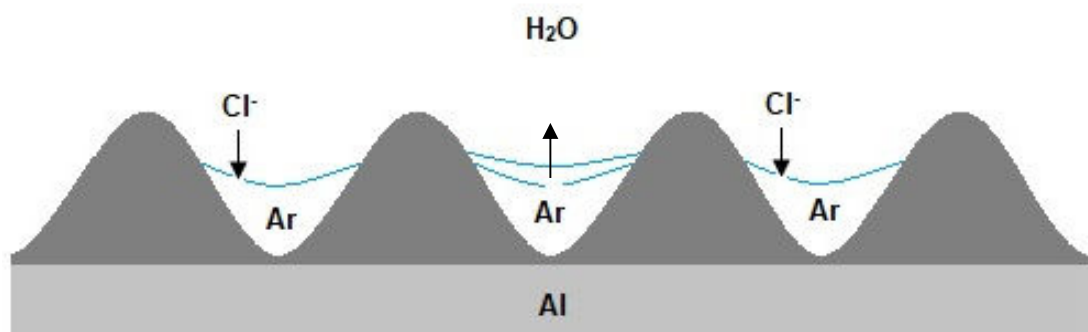
No primeiro instante, observa-se a ocorrência de corrosão ativa, que corresponde ao trecho em que há o aumento do valor de densidade de corrente com aumento do valor do potencial. Em um dado valor de potencial, chamado potencial de Flade (E_F), a densidade de corrente atinge um valor máximo e em seguida sofre uma diminuição, até atingir o valor onde ocorre a passivação. A partir deste valor, não há mudança significativa no valor da densidade de corrente, não havendo corrosão ativa. A corrosão ativa volta a acontecer em valores de potenciais mais altos, caracterizando o processo de transpassivação, que geralmente está associado à quebra da camada passiva e formação de pites. Elementos de liga como cromo e magnésio ajudam na prevenção deste tipo de corrosão. (WOLYNEC, 2003; GENTIL, 2011; AHMAD *et al.*, 2006)

3.8 SUPER-HIDROFOBICIDADE EM LIGAS DE ALUMÍNIO

Recentemente, vários estudos foram realizados para obter SSHF em alumínio visando aumento da resistência à corrosão. A proteção anticorrosiva de SSHF é alcançada devido à inibição da formação de células eletroquímicas através da redução da área de contato entre a gota e o substrato, obtida pela retenção de ar nas estruturas

porosas da superfície, como pode ser visto na Figura 14. (LEE e CHOI, 2018; GUITTARD e DARMANIN, 2017.)

Figura 14 – Esquema de proteção à corrosão de superfícies super-hidrofóbicas de alumínio.

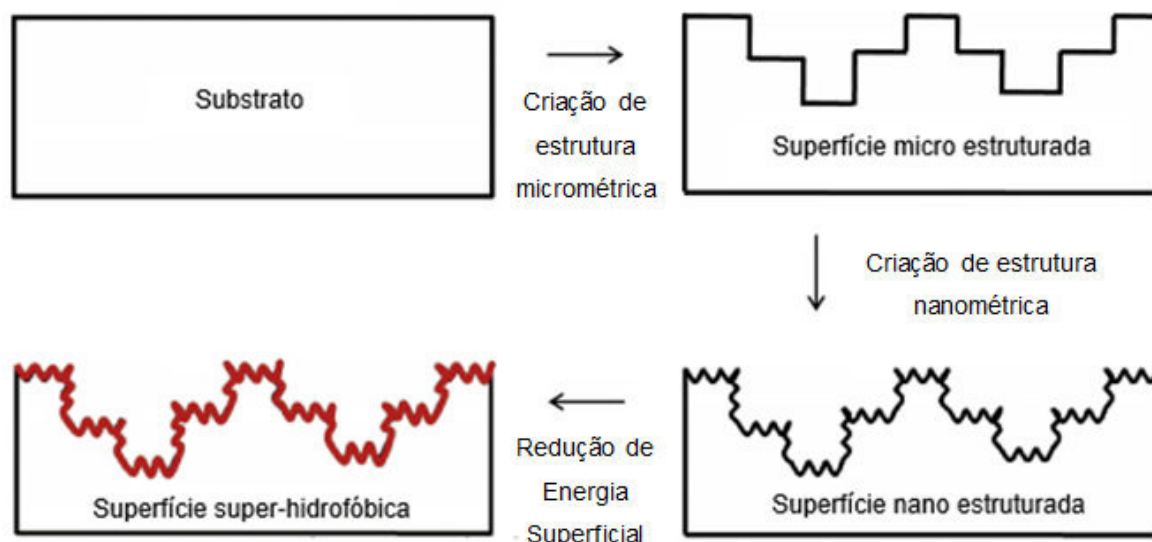


Fonte: A autora, 2019. Baseado em Forooshani, Aliofkhazraei e Rouhaghdam (2017)

De modo simplificado, a fabricação de superfícies super-hidrofóbicas pode ser realizada de duas maneiras: criando um perfil de rugosidade em um material de baixa energia superficial ou produzindo um substrato de estrutura hierárquica e modificando a superfície com um agente redutor de superfície. (ZHANG *et al.*, 2008; PENG e BHUSHAN, 2016.)

Uma vez que a molhabilidade natural das ligas de alumínio é hidrofílica, é necessária a obtenção de estruturas micro-nanométricaa e uma modificação com materiais de baixa energia livre de superfície para atingir a super-hidrofobicidade. Um método frequentemente descrito na literatura consiste em três etapas: criação de uma estrutura micrométrica; adição de uma estrutura nanométrica e por fim, redução de energia superficial, como mostra a Figura 15. (DA SILVA *et al.*, 2019; MEHMOOD *et al.*, 2016; SCARRATT, STEINER e NETO, 2017, LIU *et al.*, 2013.)

Figura 15 – Esquema de fabricação de Superfícies Super-hidrofóbicas.



Fonte: A autora, 2019. Baseado em PENG e BHUSHAN, 2016.

3.8.1 Estrutura micrométrica

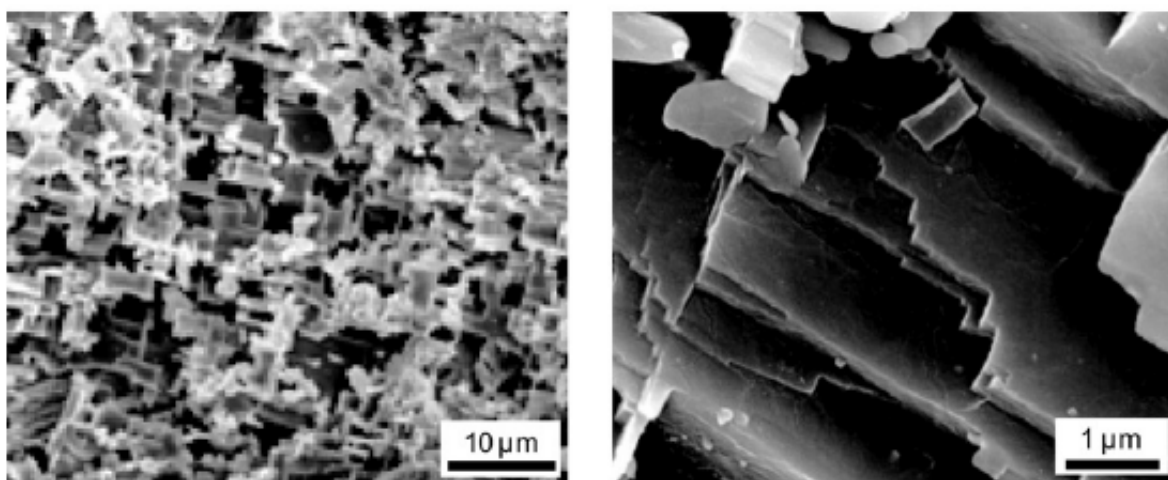
A criação da estrutura micrométrica pode ser feita por meio de diferentes técnicas. A gravação química é um dos métodos mais aplicados devido à simplicidade, baixo-custo e rapidez de uso. Diversas soluções podem ser usadas para a texturização do substrato a nível micrométrico, como: hidróxido de sódio; ácido oxálico; ácido clorídrico; ácido fluorídrico ou até mesmo água fervente, criando distintas morfologias como degraus, flores, fios, entre outros. (PENG e BHUSHAN, 2016; CHEN *et al*, 2017)

O ataque ácido em superfícies metálicas promove um efeito seletivo de corrosão, atacando preferencialmente as regiões em torno das discordâncias, criando micropites na superfície e resultando em uma morfologia de degraus. O presente trabalho utilizou o ácido clorídrico (2M) para realização do ataque químico, com base em diversas pesquisas realizadas em alumínio. (PENG e BHUSHAN, 2016; WU *et al.*, 2015; YANG e LI, 2013.)

Peng e Bhushan (2016) realizaram um estudo em liga de alumínio (Al 98%, Si 0,3%, O 1,7%) no qual as amostras foram atacadas por HCl (2,5M) por 10 min para obtenção da estrutura micrométrica. O resultado obtido foi uma estrutura de degraus com topos lisos, de 3-4 μm de largura (Figura 16). O estudo teve por objetivo investigar e comparar o efeito de estruturas micrométricas, nanométricas e hierárquicas na

molhabilidade e durabilidade de uma superfície. Todas as amostras sofreram modificação química para redução da energia de superfície e o melhor resultado foi obtido na amostra de estrutura hierárquica binária, com um ângulo de contato de 160°.

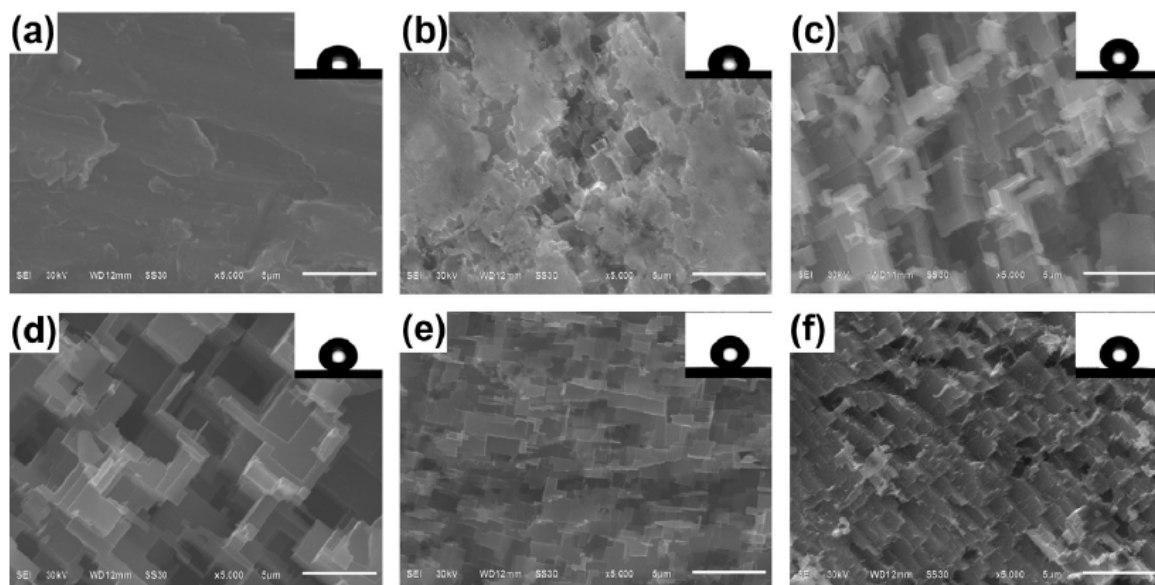
Figura 16 – Microestrutura obtida por Peng e Bhushan (2016) após ataque em HCl (2,5M) por 10 min.



Fonte: PENG e BHUSHAN, 2016.

Yang e Li (2013) fabricaram superfícies super-hidrofóbicas em alumínio da série 5000 (Al 98,05%, Si 0,4%, Mg 0,7%, Fe 0,35%, Cu Mn Cr Zn Ti 0,1%) através do método misto, que associa os processos top-down e bottom-up. As amostras lixadas foram atacadas por 20 min em HCl, em concentrações de 1, 2, 3, 4 e 5M. Os resultados comprovaram a influência da concentração do ácido na obtenção de super-hidrofobicidade nas superfícies analisadas. Ângulos de contato superiores a 150° só foram alcançados em superfícies modificadas em HCl, a partir de 2M, na qual estruturas em formato de degraus, de 2-3 µm de largura foram observadas (Figura 17). O maior ângulo de contato foi de 162°, sendo alcançado a partir de um ataque ácido em HCl (3M) e redução de energia superficial.

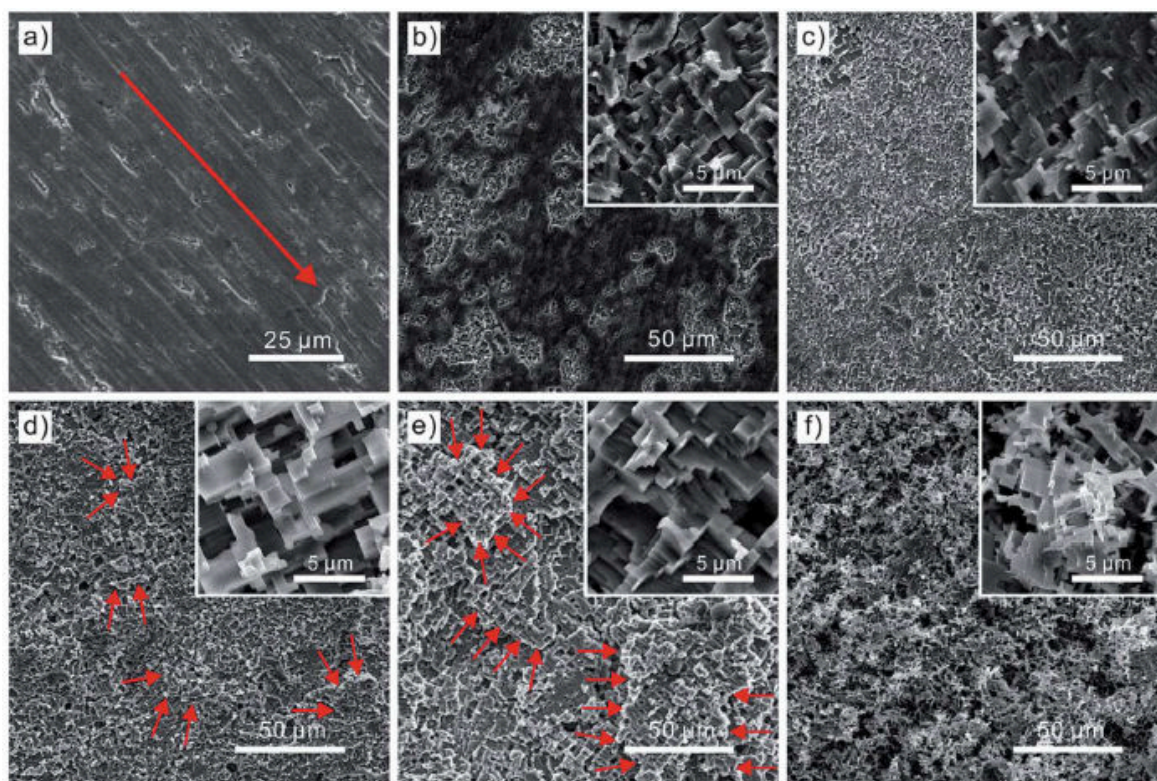
Figura 17 – Microestruturas obtidas por Yang et al (2013), após ataque em HCl por 20 min: (a) amostra lixada; (b) 1M; (c) 2M; (d) 3M; (e) 4M e (f) 5M.



Fonte: YANG e LI, 2013.

Li *et al.* (2015) realizaram um estudo em ligas de alumínio AA5052 para avaliação da influência do tempo de ataque ácido na obtenção de uma superfície super-hidrofóbica. As suas amostras foram lixadas e atacadas em HCl (4M) nos tempos de 1 a 10 min, com variação de 1 min. As imagens de MEV obtidas (Figura 18) mostram a aparição de pites em formatos retangulares, formando uma estrutura em degraus. O tempo de ataque ácido foi um fator decisivo na morfologia da superfície e no ângulo de contato, assim como a redução da energia de superfície. O valor máximo de ângulo de contato foi de 153° , alcançado para a amostra atacada por 5 min.

Figura 18 – Imagens de MEV das superfícies obtidas por Li et al (2015): (a) lixada; (b), (c), (d), (e) e (f) atacadas em HCl (4M) por 2, 4, 6, 8, 10 min, respectivamente.



Fonte: LI *et al.*, 2015.

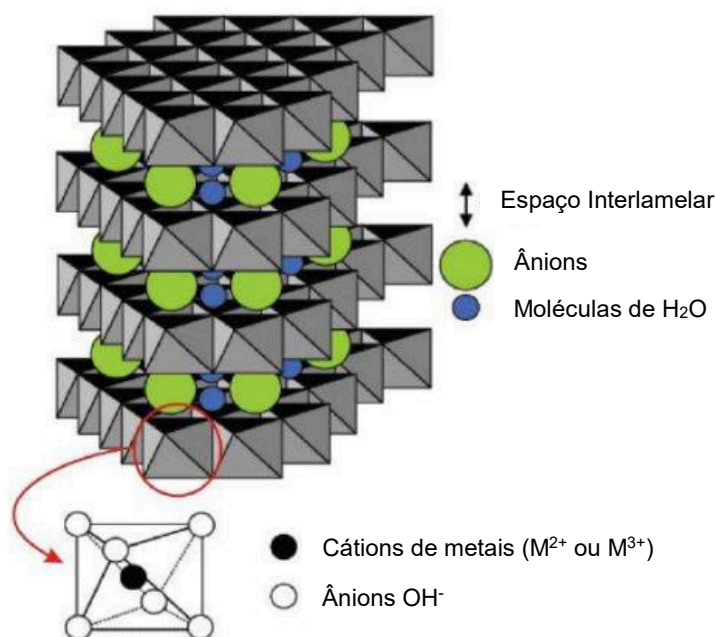
3.8.2 Estrutura nanométrica

A nanoestrutura é usualmente obtida através de deposição química, como imersão em polieterimida, solução de ácido nítrico e nitrato de cobre II ou ainda em soluções que formam filme de hidróxidos duplos lamelares (HDLs). Através destas modificações, é possível obter morfologias semelhantes a nanoplaquetas, nanofios, nanoretículos ou nanoporos. (PENG e BHUSHAN, 2016.)

Hidróxidos duplos lamelares são bastante usados na fabricação de revestimentos super-hidrofóbicos por serem obtidos por rotas químicas simples e de baixo custo. HDLs, ou compostos do tipo hidrotalcitas, são uma classe de argilas aniônicas sintéticas representadas pela fórmula $[M^{2+}_{1-x}M^{3+}_x(OH)_2]^{x+} \cdot (A^{n-})_{x/n} \cdot yH_2O$, onde os cátions M^{2+} e M^{3+} ocupam o centro de octaedros em camadas com estrutura do tipo brucita e o ânion A^{n-} se localiza na região interlamelar dos HDLs, juntamente com moléculas de água, conforme mostrado na Figura 19.

Estes filmes podem ser obtidos através da precipitação controlada de soluções aquosas contendo cátions metálicos, como nitrato de metais ($\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, etc.), em soluções alcalinas (NaOH , Na_2CO_3 , NH_4OH , entre outros). (MENG *et al.*, 2015; DE SOUSA *et al.*, 2015; FEN *et al.*, 2015, SHIXIANG *et al.*, 2010.)

Figura 19 – Esquemática da estrutura dos Hidróxidos Duplos Lamelares, HDL.



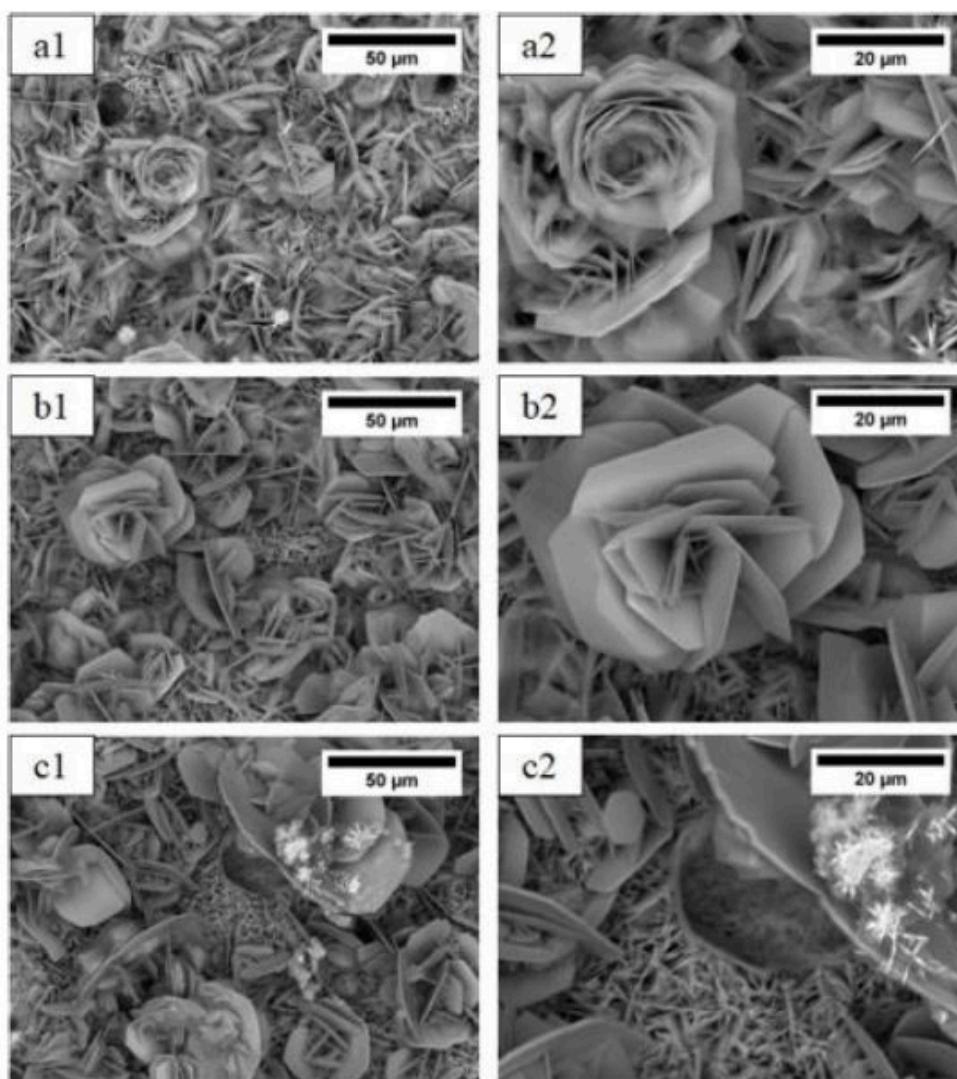
Fonte: DE SOUSA *et al.*, 2015.

Além de aumentar a estabilidade mecânica e a aderência ao substrato, a estrutura em camadas dos filmes de HDL favorece a formação de alta porosidade e rugosidade, aumentando a área superficial. Deste modo, através da incorporação de um filme HDL, é possível aumentar a adsorção do agente redutor de energia superficial, bem como garantir a obtenção de uma estrutura hierárquica binária micro-nanométrica que permita o regime de Cassie-Baxter. (XIAOXIAO *et al.*, 2010; YONGGAN, QIHUA e TINGMEI, 2011; ZHANG F *et al.*, 2008; FAZHI *et al.*, 2008; HAIFENG *et al.*, 2016.)

Da Silva *et al.* (2019) investigaram a influência do tratamento inicial na obtenção de superfícies super-hidrofóbicas com propriedades anticorrosivas em alumínio AA5052. Após obter uma estrutura micrométrica através de ataque ácido em HCl (2M), a superfície foi modificada quimicamente, em $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ em solução alcalina de NH_4OH , para promover a formação de um filme Zn-Al HDL. A morfologia de degraus,

característica do ataque químico em HCl, deu lugar a uma estrutura em formato de flores com nanoparedes por toda a extensão da superfície (Figura 20a e Figura 20b); com a formação do filme HDL também surgiram nanobastões de ZnO, formando uma estrutura tipo estrela (Figura 20c). A super-hidrofobicidade foi atingida após modificação química em agente redutor de energia de superfície e o melhor resultado de ângulo de contato (154°) foi obtido pela amostra previamente lixada. A amostra lixada também apresentou melhor comportamento anticorrosivo (obtido através de curvas de polarização linear) e maior homogeneidade na superfície, com uma menor variação de rugosidade média ($0,959 \mu\text{m}$).

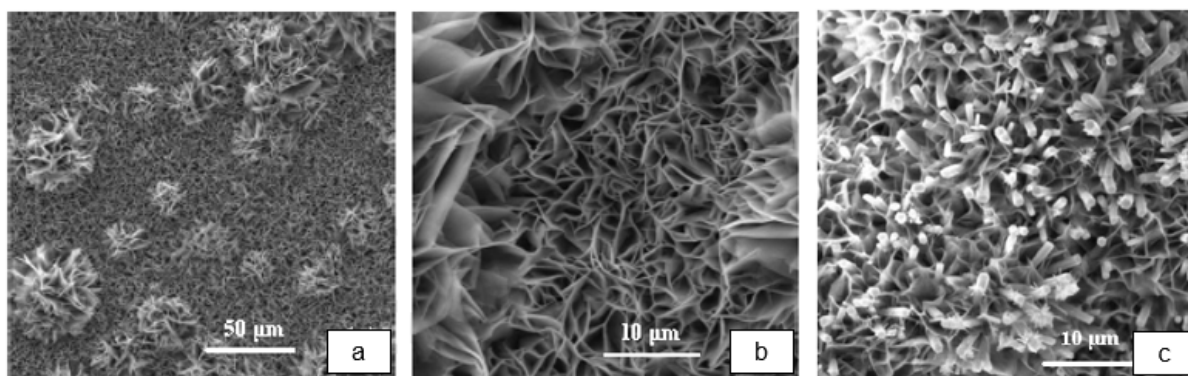
Figura 20 – Imagens de MEV da morfologia das superfícies obtidas por Da Silva (2019): (a1), (b1) e (c1) amostras não-tratada; lixada e jateada, respectivamente; e (a2), (b2) e (c2) amostras não-tratada, lixada e jateada após formação do filme HDL.



Fonte: DA SILVA *et al.*, 2019.

Zhang H *et al.* (2016) obteve um filme de Zn-Al HDL compacto e uniforme em substratos de alumínio através de um processo de imersão simples de $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ em solução de $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{N}_4$. Após uma anodização para criação de microestrutura, o filme HDL promoveu a formação de uma estrutura hierárquica binária micro-nanométrica. A morfologia apresentada foi de microflores esféricas de diâmetro de 10 a 30 μm (Figura 21a) e nanoparedes de espessura de 80 nm (Figura 21b). Após uma segunda imersão na solução, para crescimento do filme HDL, a superfície apresentou uma nova estrutura de nanobastões de ZnO (Figura 21c). Após modificação química para redução de energia superficial, o ângulo de contato obtido passou de 0° para 160°.

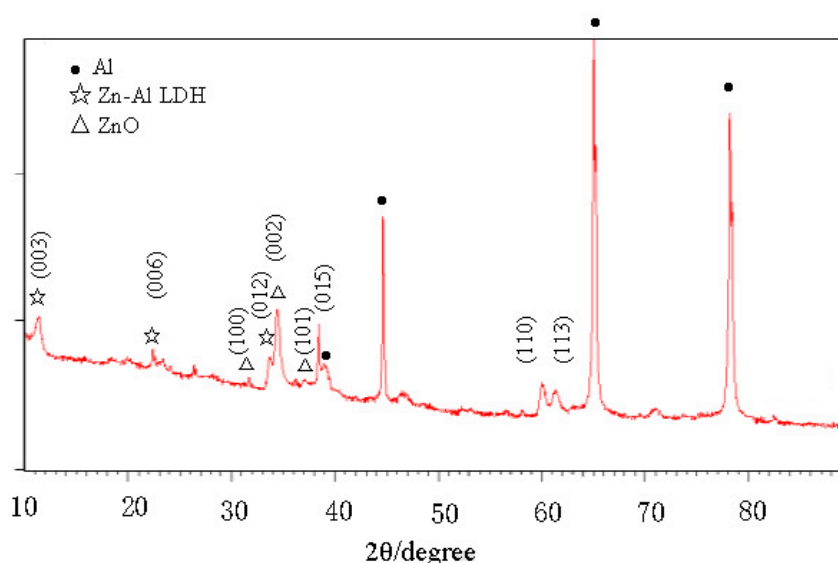
Figura 21 – Imagens de MEV da morfologia do filme HDL obtido por Zhang H *et al.*: (a) microflores; (b) nanoparedes da amostra imersa uma vez e (c) nanobastões de ZnO que surgiram em amostras com crescimento do filme HDL.



Fonte: ZHANG H *et al.*, 2016.

A formação de Zn-Al HDL e do ZnO foi comprovada por Zhang H *et al.* (2016) através de análise de DRX (Figura 22). O padrão apresentado pela amostra com crescimento de filme HDL exibe três picos localizados a 11°, 23°, e 34° que correspondem aos picos (003), (006) e (012), respectivamente. Esses picos são característicos da estrutura Zn-Al HDL com ânions intercalados de NO_3^- , com espaçamento interplanar calculado de 0,823nm. A formação de ZnO é provada através da presença dos picos (100), (002), (101), correspondentes à fase hexagonal wurtzita.

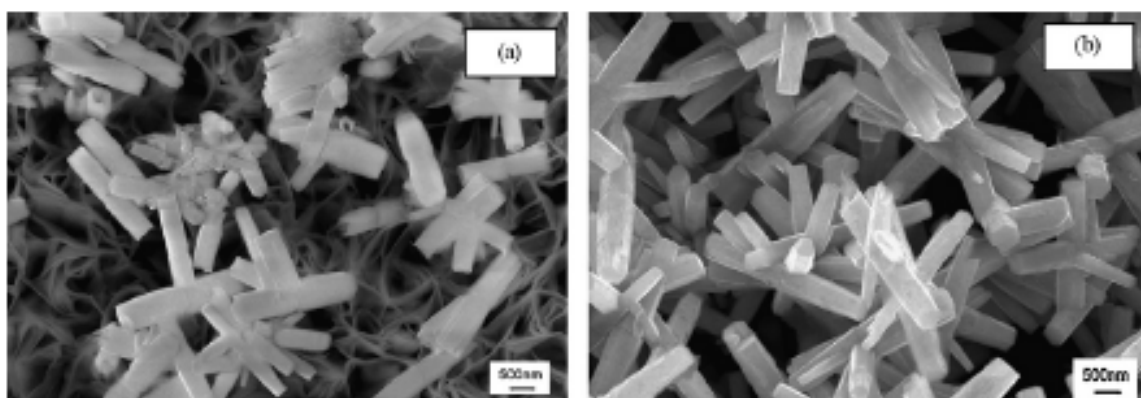
Figura 22 – Padrões de DRX obtidos por Zhang H et al. (2016).



Fonte: ZHANG H *et al.*, 2016.

Lu *et al.* (2010) também obtiveram uma superfície super-hidrofóbica por meio da formação de filme Zn-Al HDL em alumínio. Através da modificação química de $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ em solução de $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{N}_4$, o filme HDL apresentou uma morfologia de nanoparedes com nanobastões de ZnO, como pode ser visto na Figura 23. O estudo concluiu que a morfologia e porosidade da superfície promoveram uma melhor interação com o agente redutor de superfície, resultando em uma superfície com ângulo de contato de 155° e propriedades super-hidrofóbicas.

Figura 23 – Imagens de MEV da morfologia do Zn-Al HDL obtida por Lu *et al.* (2010).

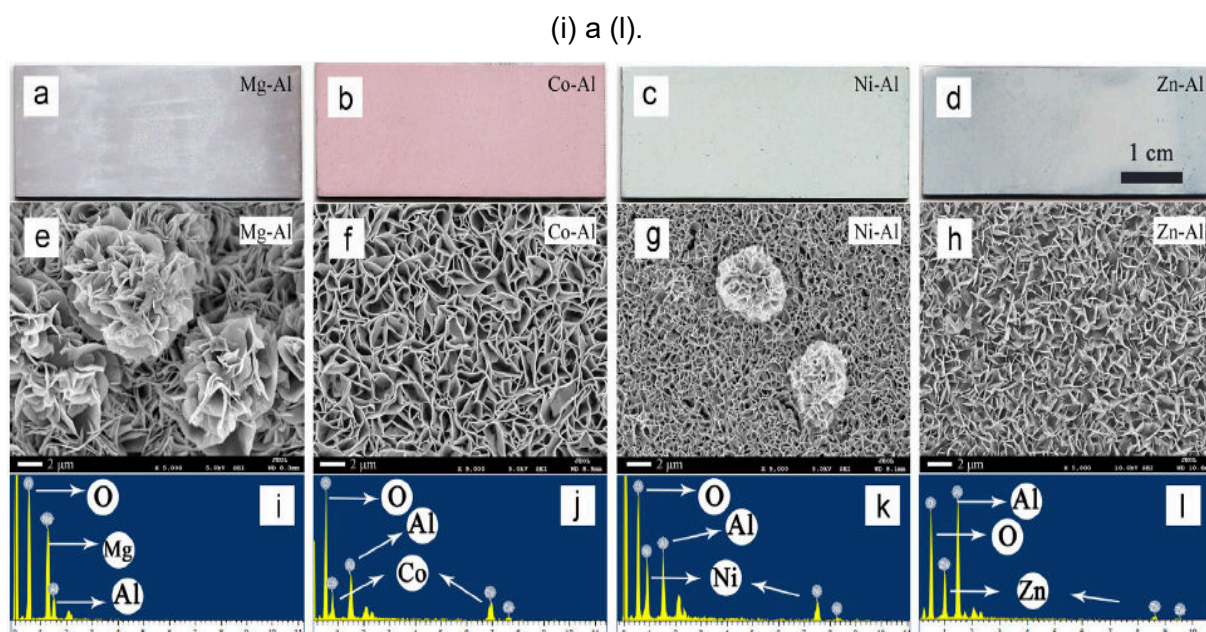


Fonte: LU *et al.*, 2010.

Li Y *et al.* (2015) investigaram a formação de diferentes filmes HDL para obtenção de super-hidrofobicidade em substrato de alumínio 2198. Os filmes foram

fabricados a partir de diferentes nitratos: $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$, $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$, $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$, e $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$; todos em solução de NH_4NO_3 . Os filmes Mg-Al HDL e Ni-Al HDL apresentaram uma estrutura binária de microfiores e nanolamelas (Figura 21e e Figura 21f). Os ângulos de contato, após redução de energia superficial, foram de 169° , 170° , 166° e 164° para os filmes de Mg-Al, Co-Al, Ni-Al e Zn-Al HDL, respectivamente. Através de análise de DRX, Li Y et al (2015) comprovaram a formação dos filmes HDLs. Todos revestimentos apresentaram a presença dos picos característicos (003), (006) e (012). O estudo concluiu que a morfologia do revestimento é influenciada pelo tipo de cátion metálico e que as superfícies com morfologias binárias tendem a apresentar um maior ângulo de contato.

Figura 24 – Fotografias dos filmes HDL obtidos por Li et al. (2015): (a) Mg-Al, (b) Co-Al, (c) Ni-Al, e (d) Zn-Al com as correspondentes imagens de MEV da morfologia: (e) a (h) e EDS: (i) a (l).

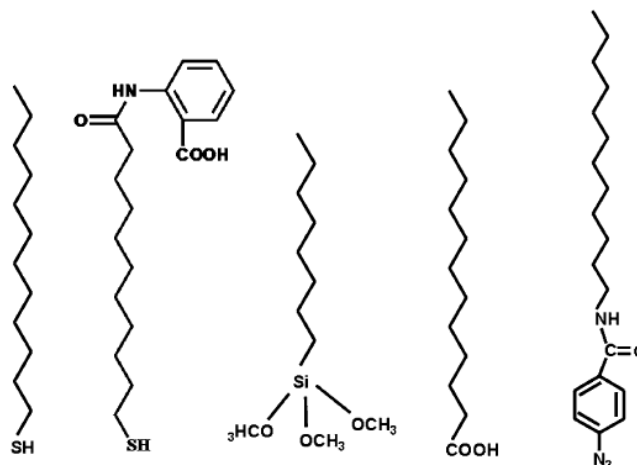


Fonte: LI Y et al., 2015.

3.8.3 Redução de Energia Superficial

A redução de energia de superfície é um passo fundamental para a obtenção de SSHF em ligas de alumínio. Para esse fim, diversos materiais podem ser utilizados, como: alcanotóis, silanos orgânicos, ácidos graxos, azida aromática, etc. A Figura 25) ilustra alguns exemplos de agentes redutores de energia superficial (ZHANG et al., 2018.)

Figura 25 – Exemplos de agentes redutores de energia de superfície. Da esquerda para a direita: tióis de longa cadeia alquílica, tióis de longa cadeia alquílica contendo ácido benzoico (MUABA), silanos orgânicos, ácidos graxos ou carboxílicos de longa cadeia alquílica e azidas aromáticas modificadas com cadeia de alquilo.



Fonte: Zhang et al, 2008.

O uso de materiais de alto custo é uma das limitações mais relevantes associada ao método de deposição química para fabricação de super-hidrofobicidade. Neste aspecto, os ácidos graxos representam uma alternativa atraente, pois costumam ser materiais de baixo custo. Os ácidos monocarboxílicos são caracterizados pela presença do grupo carboxila (-COOH) ligado a uma longa cadeia alquílica. Dentre os diversos ácidos graxos, os ácidos esteárico, mirístico e láurico, ilustrados na Figura 26, têm sido de grande destaque na fabricação de revestimentos super-hidrofóbicos em alumínio. (ZHANG *et al.*, 2016; RUAN *et al.*, 2013, DA SILVA *et al.*, 2019.)

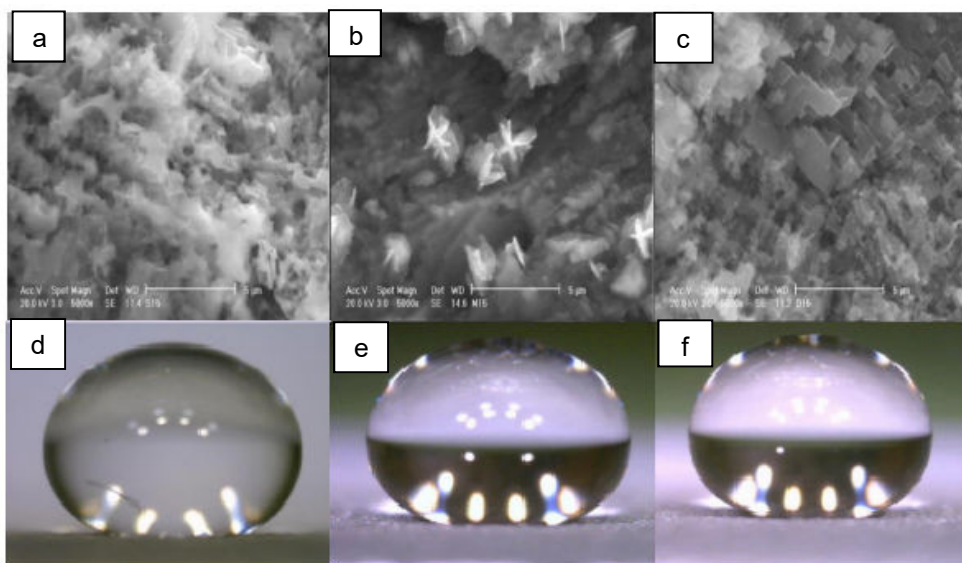
Figura 26 – Representações dos ácidos graxos: esteárico, mirístico e láurico.



Fonte: A autora, 2019.

Forooshani, Aliofkhazraei e Rouhaghdam (2017) obtiveram superfícies super-hidrofóbicas a partir de alumínio através de processo misto, associando operações mecânica e química. A estrutura hierárquica micro-nanométrica foi fabricada por meio de shot-peening e ataque ácido em HCl e HF. Em seguida, para redução da energia de superfície, três diferentes ácidos graxos foram utilizados: ácido esteárico, ácido cáprico e ácido mirístico. Diversos parâmetros foram avaliados: realização de jateamento de granalha (com e sem); tempo de ataque ácido (5, 10 e 15s); concentração dos ácidos (0,03 e 0,3M); tempo de imersão no agente redutor de energia superficial (6,18 e 24h). Os melhores desempenhos de super-hidrofobicidade foram obtidos para as superfícies revestidas com ácido esteárico, mirístico e cáprico, alcançando-se ângulo de contato de 157°, 154° e 152°, respectivamente. A condição mais eficiente foi alcançada para as amostras com jateamento, atacadas por 15s, em concentração de 0,3 M e imersas por 24h. O tamanho da cadeia do ácido graxo influenciou na morfologia obtida e no ângulo de contato, como pode ser observado na Figura 27.

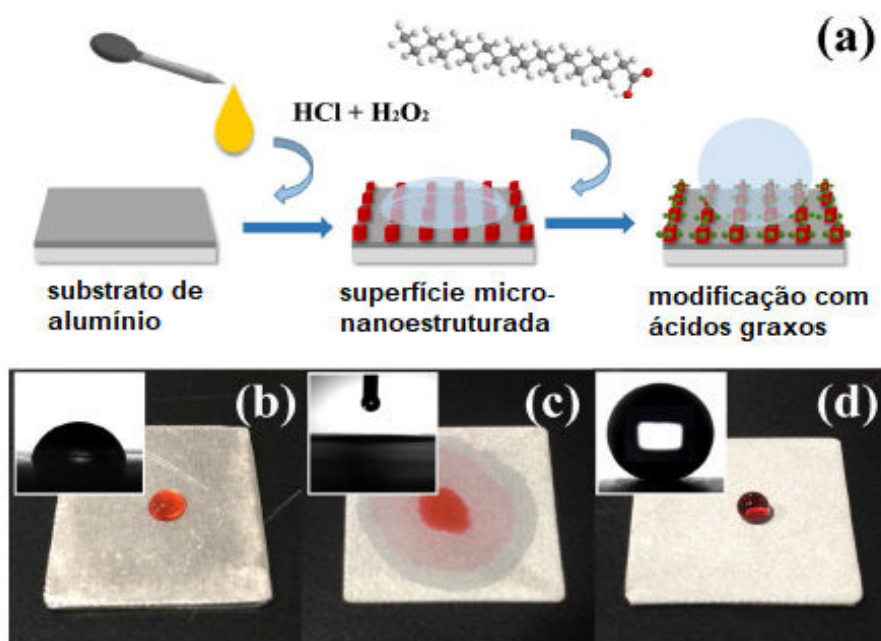
Figura 27 – Imagens de MEV das morfologias obtidas por Forooshani, Aliofkhazraei e Rouhaghdam (2017): (a) ácido esteárico, (b) ácido mirístico e (c) ácido cáprico; e seus correspondentes ângulos de contato: (d) 157°, (e) 154° e (f) 152°.



Fonte: Forooshani, Aliofkhazraei e Rouhaghdam, 2017.

Wei *et al.* (2017) fabricaram superfícies super-hidrofóbicas em ligas de alumínio da série 5000 através de ataque e modificação química. A superfície micro-nanoestruturada foi alcançada através de tratamento em banho de HCl e H₂O₂, seguida de modificação com ácido mirístico e ácido láurico para comparação. A introdução do agente redutor de superfícies modificou a molhabilidade da superfície de super-hidrofílica para super-hidrofóbica (Figura 28). Os ângulos de contato obtidos para a modificação com ácido esteárico e láurico foram de 160° e 154°, respectivamente.

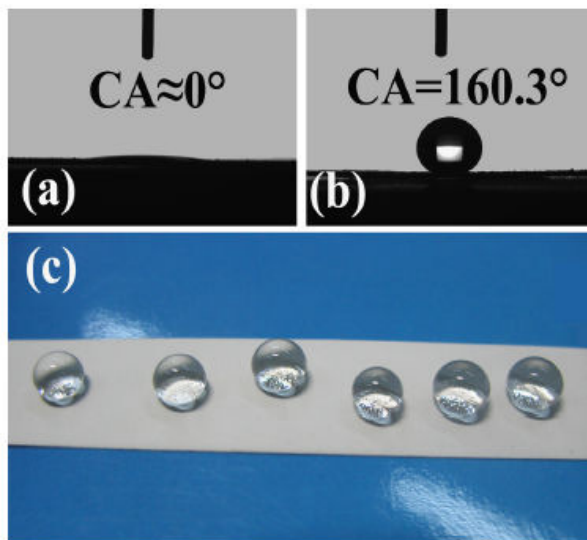
Figura 28 – Esquema da fabricação de SHF por Wei et al. (2017). (a) Esquema de obtenção da SSHF e ângulo de contato das superfícies: (b) sem revestimento; (c) micro-nanoestruturada e (d) modificada com ácido graxo.



Fonte: Wei *et al.*, 2017

Guo, Wang e Wang (2011) obtiveram super-hidrofobicidade em alumínio através da formação de Zn-Al HDL e modificação química com ácido esteárico. Após a criação de uma microestrutura através de ataque químico em NaOH (1,5M), as amostras foram imersas em uma solução de nitrato de zinco contendo hidróxido de amônio para formação de filme HDL poroso. Após uma simples imersão no agente redutor de energia superficial, o ângulo de contato da superfície passou de 0° a 160°.

Figura 29 – Ilustração dos ângulos de contato obtidos por Guo, Wang e Wang (2011): (a) filme Zn-Al HDL e (b) modificado com ácido esteárico e (c) foto das gotas na superfície.



Fonte: Guo, Wang e Wang, 2011.

Devido a sua efetividade, simplicidade e baixo custo, o método adotado por Guo, Wang e Wang (2011) serviu como base para a elaboração da metodologia do presente trabalho.

4 METODOLOGIA

Este capítulo descreve os materiais utilizados, os procedimentos realizados no desenvolvimento da pesquisa assim como as técnicas de caracterização empregadas.

4.1 MATERIAIS

As superfícies super-hidrofóbicas foram produzidas em substratos de liga de alumínio AA5052, cuja composição está descrita na tabela 2. Os corpos de prova foram confeccionados a partir de uma chapa de alumínio, nas dimensões 20mm x 20mm x 2mm, conforme Figura 30.

Tabela 2 – Composição da liga de alumínio AA5052.

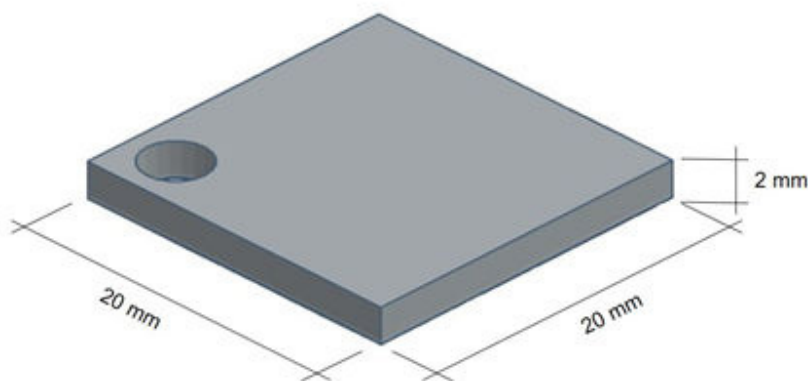
Elementos	Si	Fe	Cu	Mn	Mg	Cr	Zn	Ti	Al
(%m/m)	0,500	0,230	0,002	0,058	2,324	0,176	0,003	0,013	Rest.

Fonte: A autora, 2019.

As soluções preparadas para a obtenção de super-hidrofobicidade, no presente trabalho, estão listadas abaixo:

- Ácido clorídrico (HCl – 2M);
- Solução aquosa de nitrato de zinco hexa-hidratado ($\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ – 0,1 M) na presença de Hidróxido de Amônio (NH_4OH – 28%);
- Solução aquosa de nitrato de magnésio hexa-hidratado ($\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ – 0,1 M) na presença de Hidróxido de Amônio (NH_4OH – 28%);
- Solução etanólica de ácido esteárico (0,028 M);
- Solução etanólica de ácido láurico (0,028 M);
- Solução etanólica de ácido mirístico (0,028 M);
- Solução de cloreto de sódio (35 g/L).

Figura 30 – Corpo de prova de alumínio AA5052.



Fonte: A autora, 2019.

4.2 TRATAMENTO DE SUPERFÍCIES

A preparação e a limpeza superficial dos corpos de prova foram realizadas de acordo com os procedimentos desenvolvidos por Li et al. (2015) e Zhang et al. (2011). As amostras foram inicialmente submetidas ao processo de lixamento em lixas d'água de granulometria #320, #600 e #1200, sequencialmente, para remoção de impurezas presentes na superfície do substrato e obtenção de uma superfície mais uniforme. Posteriormente, as amostras foram limpas em banho ultrassônico em álcool isopropílico e acetona, por 5 min cada. Finalmente, as amostras foram secas em ar quente por 3 min.

4.3 FABRICAÇÃO DE SUPERFÍCIES SUPER-HIDROFÓBICAS

A fabricação de superfícies super-hidrofóbicas foi efetuada em duas etapas: a primeira consistiu na formação de uma textura superficial micro-nanométrica através de ataque químico e de formação de filmes HDLs e a segunda foi a redução de energia superficial por meio de imersão em ácidos graxos.

4.3.1 Formação de estrutura binária hierárquica micro-nanométrica

Primeiramente, as amostras foram atacadas por 10min em HCl (2 M). O tempo foi escolhido através de estudos previamente realizados sobre a influência do tempo

de ataque em HCl (2 M) na obtenção de superfícies super-hidrofóbicas. O estudo do tempo de ataque foi baseado em Li et al. (2015), que realizou um ataque químico em liga de alumínio AA5052 com HCl (4 M) em diversos tempos e obteve a melhor condição de super-hidrofobicidade com 5 min de ataque. Para monitoramento de perda de massa, foi realizada a pesagem das amostras, em balança analítica, antes e depois do ataque químico.

Após o ataque, as amostras foram lavadas em banho ultrassônico em água destilada e acetona, por 3 min, sequencialmente. Posteriormente, duas soluções foram preparadas adicionando 4 ml de hidróxido de amônio a cada 100ml de nitrato de zinco (0,1 M), solução I, e 4 ml de hidróxido de amônio a cada 100ml de nitrato de magnésio (0,1 M), solução II. As amostras foram imersas na solução I e na solução II, separadamente, e aquecidas em banho-maria a 70° por 3h, com agitação, para formação de dois diferentes tipos de filme HDL, ZnAl-HDL e MgAl-HDL.

4.3.2 Redução de Energia de Superfície

A etapa final para obtenção de super-hidrofobicidade consiste na redução de energia de superfície. Três diferentes tipos de agentes redutores de energia superficial foram utilizados: ácido esteárico, ácido láurico e ácido mirístico. Soluções etanólicas destes três ácidos foram preparadas, todas a 28mmol/l. As amostras de ZnAl-HDL foram submetidas a dois diferentes tempos de imersão nas três soluções, 1,5h e 24h, ambas à temperatura ambiente. As amostras que formaram um filme HDL com magnésio foram imersas nas três soluções ácidas por 1,5h a temperatura ambiente. Após a modificação, os corpos de prova passaram por uma secagem, em estufa, por 2h a 80°C.

4.4 CARACTERIZAÇÃO DE SUPERFÍCIES

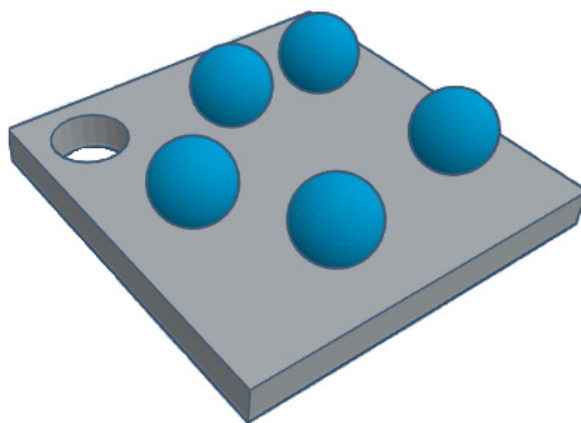
As técnicas e os equipamentos utilizado na caracterização das superfícies obtidas estão detalhados abaixo.

4.4.1 Medidas de AC e AD

Os ângulos de contato (AC) e ângulos de deslizamento (AD), em toda as condições estudadas, foram medidos através de um tensiômetro ótico (Biolin Scientific Theta Attension) com o software OneAttension 3.0. Os valores adotados como AC e AD correspondem à média de cinco medidas aleatórias obtidas com gotas de água destilada de 8 μ l vertidas sobre a superfície, em temperatura ambiente, como exemplificado na Figura 31. Para cada condição de superfície, foram realizadas medidas em 3 amostras distintas.

Ensaio visuais foram realizados para comprovação do caráter autolimpante das superfícies. Uma análise visual das superfícies foi realizada antes e após imersão em água lamacenta.

Figura 31 – Medição do AC e AD através de cinco medidas aleatórias.



Fonte: A autora, 2019.

4.4.2 Morfologia e caracterização da composição

A morfologia dos componentes superficiais da liga de alumínio, antes e depois das modificações químicas, foi observada através de análise de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV – TESCAN MIRA3 – software Mira TC). A composição química da superfície, em todas as condições, foi caracterizada por Espectroscopia de Energia Dispersiva (EDS), para o qual foi utilizado um espectrômetro de energia dispersiva de raios-X associado ao MEV (TESCAN MIRA3 – software AZtec). A estrutura dos filmes HDL foi examinada por medidas de difração de raios-X (DRX –

SHIMADZU XRD-7000) e aquisição de dados foi realizada com uma taxa de varredura de $1^\circ/\text{min}$, a um passo de amostragem de $0,02^\circ$, ao longo de um intervalo de 2θ de 5° a 120° . As imagens topográficas das superfícies e os parâmetros de rugosidade (R_a – rugosidade média, R_{sk} – skewness e R_{ku} – kurtosis) foram obtidos através de análise em microscópio confocal a laser (Zeiss Axio Imager Z2m).

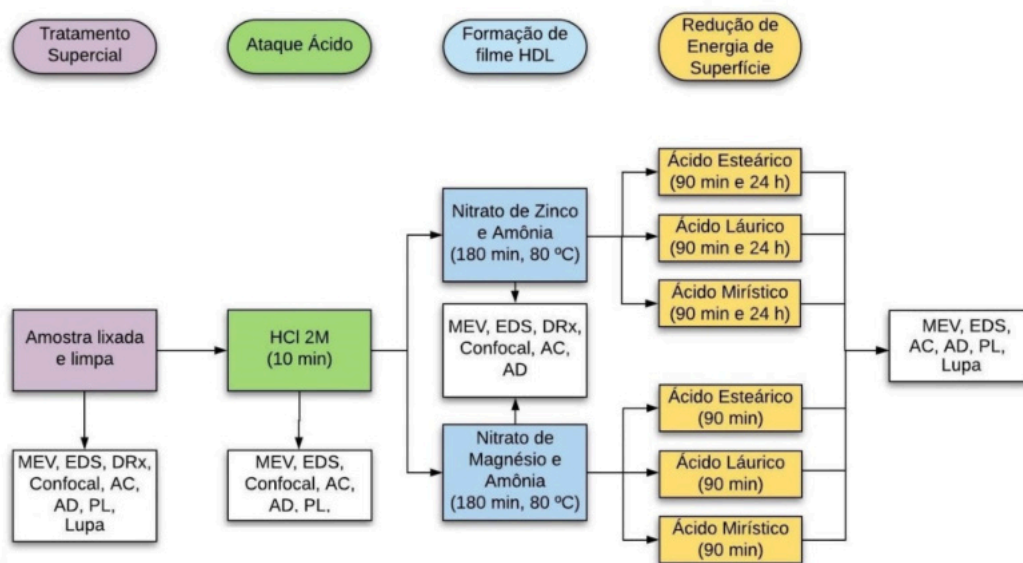
4.4.3 Ensaios eletroquímicos

Para avaliação da resistência à corrosão dos revestimentos foram realizados ensaios eletroquímicos de curva de polarização linear (AUTOLAB PGSTAT 302N – software NOVA 1.11). Os ensaios foram conduzidos em uma célula de três eletrodos. Como eletrodo de referência utilizou-se um eletrodo de calomelano saturado (ECS); um eletrodo de platina foi usado como contra-eletrodo e os corpos de prova de alumínio AA5052 não tratado/ alumínio AA5052 super-hidrofóbico atuaram como eletrodo de trabalho, apresentando área de 1cm^2 . As curvas de polarização foram registradas a uma taxa de varrimento de 1 mV/s , em um intervalo de $-1,3\text{ mV}$ a $1,9\text{ mV}$ a partir do potencial de corrosão, obtido após $1,5\text{h}$ de OCP (open circuit potential). Os testes eletroquímicos foram realizados em duplicata em solução de NaCl (3,5%).

As imagens das superfícies após ensaios eletroquímicos foram obtidas através de estereomicroscopia óptica (lupa) da marca Zeiss.

A sequência de experimentos e ensaios realizados no presente trabalho está retratada no fluxograma a seguir (Figura 32).

Figura 32 – Fluxograma de experimentos e ensaios realizados.



Fonte: A autora, 2019.

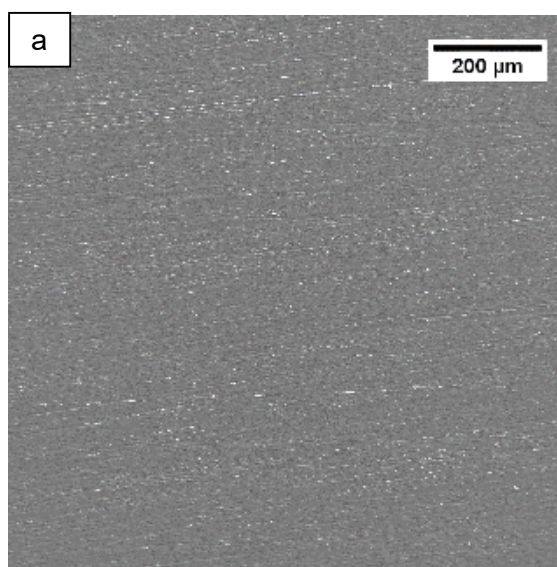
5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

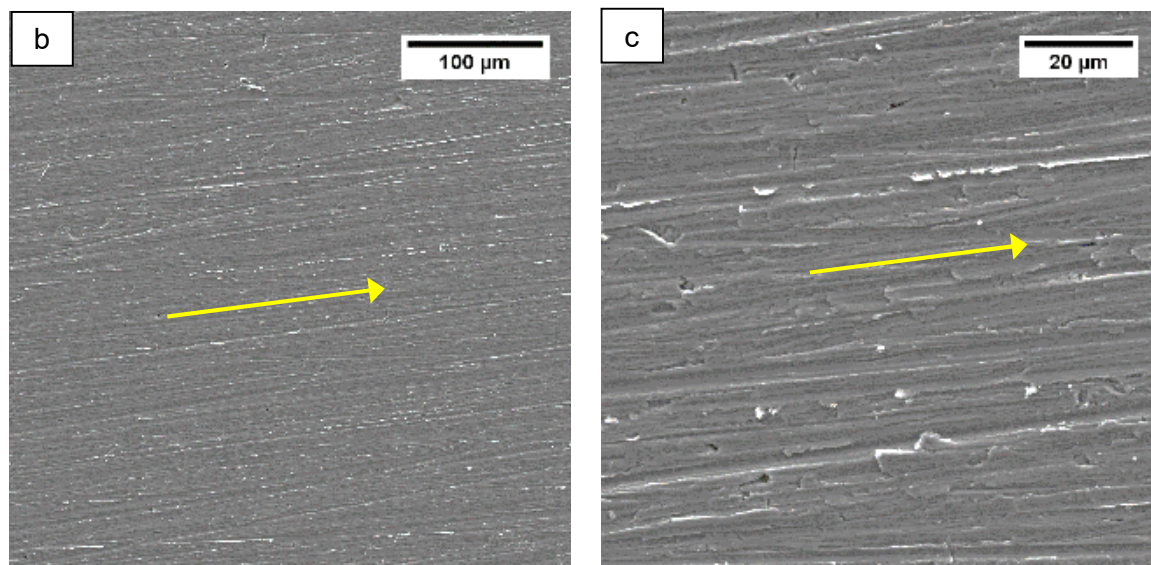
Esse capítulo consiste na apresentação e discussão dos resultados obtidos após as etapas de tratamento de superfície, formação de estrutura binária hierárquica micro-nanométrica e redução de energia de superfícies.

5.1 AVALIAÇÃO MORFOLÓGICA E COMPOSIÇÃO DO SUBSTRATO

O lixamento manual foi executado para criar uma textura inicial e uniformidade superficial. As imagens de MEV obtidas após o processo de lixamento mostram uma superfície com acabamento uniforme em toda a sua extensão (Figura 33a), com riscos paralelos unilaterais característicos do processo, como indicado pelas setas nas Figuras 33b e 33c.

Figura 33 – Imagens de MEV da superfície de alumínio AA5052 após esquema de lixas (#320, #600 e #1200), com ampliação de: (a) x200; (b) x500 e (c) x1000.



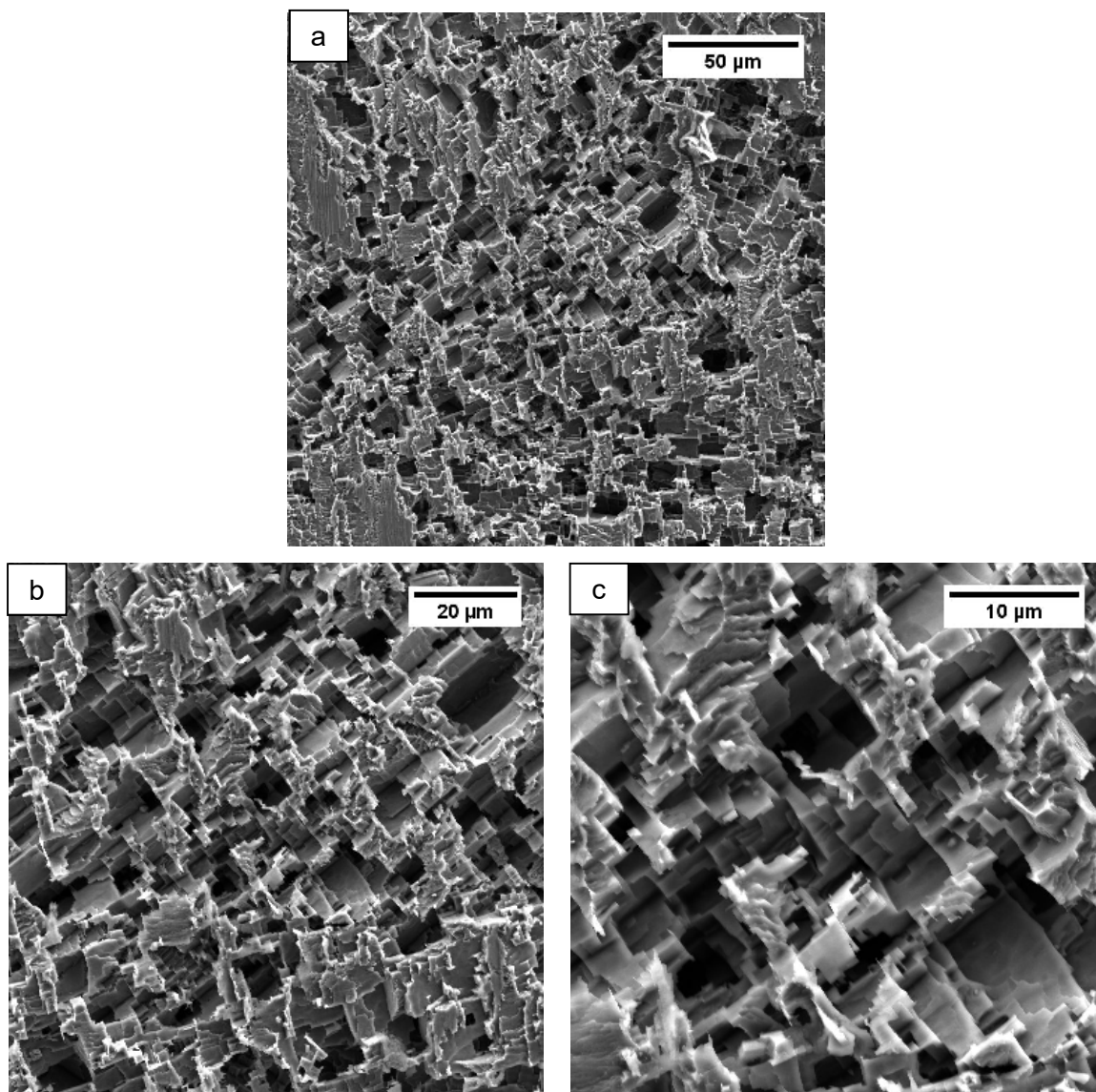


Diversos estudos, como Escobar e Llorca-Isern (2014) e Ji *et al.* (2013) correlacionam a rugosidade obtida por meio do processo de lixamento à obtenção de superfícies super-hidrofóbicas. O processo de lixamento antes do ataque químico aprimora o surgimento de defeitos na superfície do substrato e acelera a reação do ataque ácido que leva a estruturas micro-nanométricas.

No presente trabalho, o ataque químico do alumínio AA5052 em HCl (2M) por 10 min promoveu uma perda de massa inferior a 2%, estando de acordo com os dados alcançados por Da Silva *et al.*, 2019. A perda de massa é um dado importante para materiais de aplicações de engenharia, pois uma perda excessiva de espessura do material pode ocasionar prejuízo nas propriedades mecânicas, levando a possíveis acidentes e à inviabilidade econômica do projeto (DA SILVA *et al.*, 2019, LI Y *et al.*, 2015, LI X *et al.*, 2015b)

A Figura 34 consiste nas imagens de MEV da superfície de alumínio após ataque ácido por 10 min. O ataque ácido realizado em HCl (2M) promoveu uma mudança visível na morfologia da superfície do alumínio

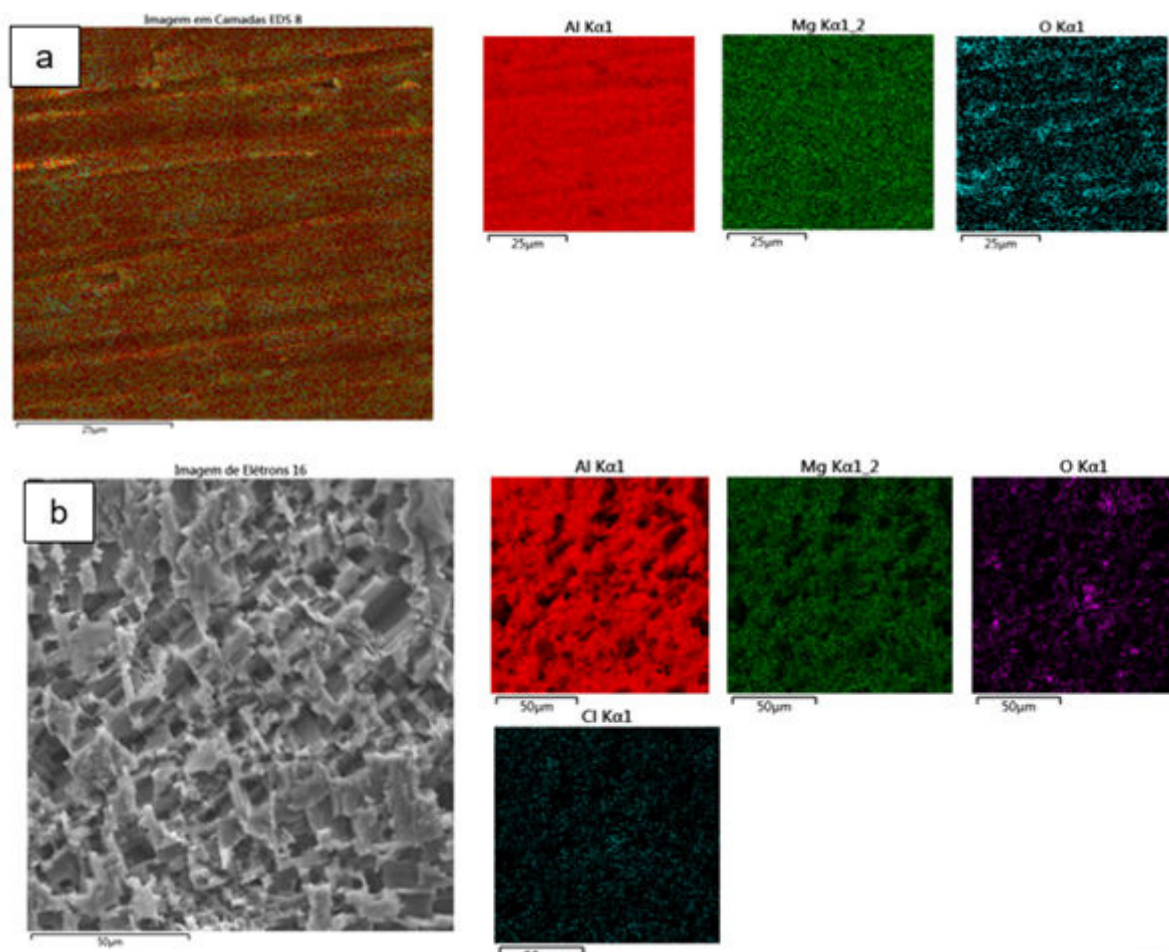
Figura 34 – Imagens de MEV da superfície de alumínio AA5052 após ataque ácido em HCl (2 M) por 10 min, com ampliação de: (a) x1000; (b) x2000 e (c) x5000.



Como pode ser observado na Figura 34a, os riscos provenientes do lixamento deram lugar a uma morfologia hierárquica em formato de degraus, através de escavações em microescala, com estruturas que se interconectam por toda a extensão da superfície (Figura 34b e Figura 34bc). Morfologias semelhantes foram observadas em superfícies de alumínio atacadas por HCl em estudos realizados por Li et al. (2015b), Da Silva et al. (2019), Ji et al. (2013), Wu et al. (2015).

O mapa das superfícies obtido através de espectroscopia de raios-x (EDS) mostra a caracterização química das amostras lixadas e atacadas, representadas na Figura 35 (a) e (b), respectivamente.

Figura 35 – Mapeamento de elemento por EDS das superfícies: (a) lixada e (b) atacada.



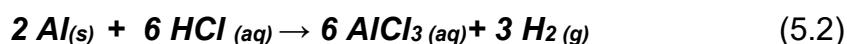
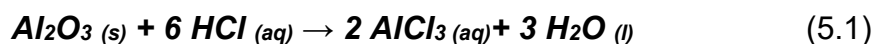
Os elementos presentes nas amostras lixadas e atacadas, detectados através de EDS são apresentados na Tabela 3.

Tabela 3 – Composição das amostras de alumínio AA5052 em % peso.

	Al	Mg	O	Cl
Lixada	95,79	2,58	1,63	-
Atacada	94,22	2,37	3,23	0,18

Além dos elementos característicos da liga de alumínio AA5052 (Al e Mg), a amostra lixada também apresentou oxigênio, sugerindo a presença da camada passiva, característica do alumínio, formada pelo óxido Al_2O_3 . Em adição a estes elementos, a amostra atacada também apresentou cloro, proveniente do HCl.

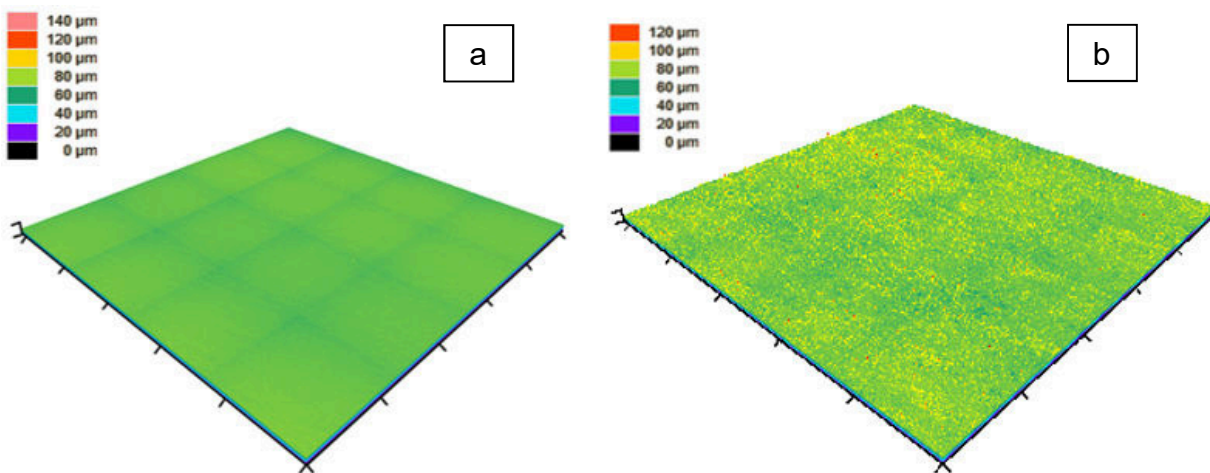
De acordo com Li X et al. (2015b), a presença de Cl^- pode sugerir a formação do sal cloreto de alumínio, AlCl_3 , comum ao processo de ataque químico do alumínio. O Al recoberto com Al_2O_3 pode reagir com o HCl, conforme mostrado na equação 5.1. À medida que o óxido de Al_2O_3 vai sendo atacado, o Al poderá reagir diretamente com o HCl, havendo a formação de AlCl_3 e liberação de H_2 , de acordo com a equação 5.2.



5.1.1 Análises Topográficas

De modo a analisar quantitativamente a topografia das superfícies, parâmetros de rugosidade foram extraídos das imagens obtidas através de microscopia confocal. As imagens tridimensionais da superfície lixada e atacada podem ser visualizadas na Figura 36 abaixo.

Figura 36 – Imagens topográficas das superfícies: (a) Lixada e (b) Atacada.



A Figura 36 (a) mostra a superfície da amostra de alumínio AA5052 após lixamento (#600, #800 e #1200). A amplitude total do perfil, definida como a distância entre o maior pico e o vale mais profundo, apresentou uma variação de amplitude total do perfil de 60 μm a 80 μm . As marcas horizontais e verticais presentes na superfície da amostra lixada são decorrentes da junção das imagens obtidas na análise. O histograma de cor demonstra que o processo de lixamento resultou em uma superfície uniforme, como foi mostrado pelas imagens de MEV analisadas anteriormente. Xie e

Li (2011) explicam que as topografias vistas no MEV diferem das topografias tridimensionais obtidas através de confocal, pois as características das imagens são diferentes, o que pode ser visto claramente com a superfície atacada. Diferentemente da topografia em formato de degraus observadas no MEV (Figura 34), a imagem de confocal mostra uma topografia com picos (Figura 36b). É possível observar que a superfície, anteriormente uniforme, apresenta picos e vales mais visíveis, com uma variação de amplitude de 60 μm a 120 μm , superior à da superfície lixada.

A rugosidade das superfícies também foi investigada através dos parâmetros de rugosidade, como mostra a Tabela 4.

Tabela 4 – Parâmetros de Rugosidade do substrato.

	R_a (μm)	R_{sk}	R_{ku}
Lixada	1,664	-0,118	4,628
Atacada	3,801	0,234	8,480

A rugosidade média, R_a , é definida como a média aritmética das irregularidades de rugosidade (picos e vales) da linha média traçada ao longo de um comprimento da superfície. O aumento desse parâmetro, da superfície lixada para a atacada, sugere que o ataque ácido promoveu vales mais profundos e picos mais altos do que o lixamento. Segundo Gadelmawla et al. (2002), o R_a apenas fornece uma informação geral da variação de alturas e não é um dado sensível a pequenas alterações do perfil. Por isso, é necessário a análise de outros parâmetros de rugosidade.

Para analisar a simetria do perfil em relação à linha média, o parâmetro de skewness (R_{sk}) é utilizado. Ele é um indicador das irregularidades de rugosidade, indicando se estas são em maioria vales ou picos. O valor negativo, apresentado pela amostra lixada, indica que a superfície é caracterizada por vales, ao contrário da amostra submetida ao ataque ácido, cujo valor positivo indica uma predominância de picos. Stout (1981) afirma que assimetria negativa (valores negativos de R_{sk}) é um critério útil para uma boa superfície de ancoragem. Entretanto, para o alcance de um modelo Cassie-Baxter, como é desejável para a obtenção de SSHF, a presença de picos é imprescindível, portanto, um valor positivo de skewness é preferível.

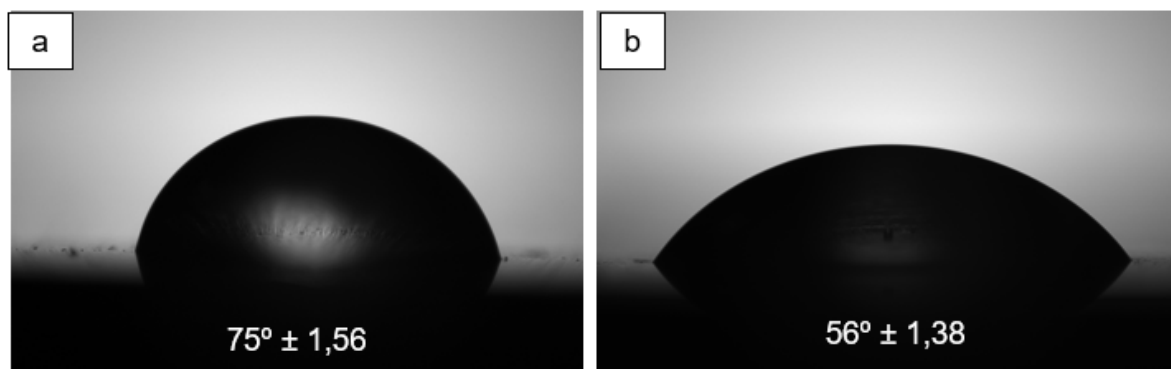
Kurtosis (R_{ku}) é um parâmetro de rugosidade que indica a convexidade da superfície. Valores de R_{ku} inferiores a 3 indicam que a superfície apresenta

relativamente poucos picos altos e vales rasos. Os valores $R_{ku} > 3$ indicam a presença de picos e vales agudos na extensão da superfície. O aumento desse valor, da amostra lixada para a amostra atacada, mostra que o ataque ácido originou picos mais altos e vales mais profundos, o que está de acordo com as imagens de MEV (Figura 34).

5.1.2 Ângulo de Contato e Ângulo de Deslizamento

O aumento da rugosidade, obtido através do ataque ácido ocasionou uma diminuição do ângulo de contato da superfície, de $75^\circ \pm 2$ para $56^\circ \pm 1$. Esse resultado evidencia a influência da rugosidade na molhabilidade da superfície. Tal comportamento, como mencionado no tópico 3.2.1, pode ser esclarecido através da equação de Wenzel (Equação 3.4), que demonstra que a rugosidade acentua a molhabilidade intrínseca do material. Neste caso, o alumínio, que originalmente tem caráter hidrofílico (Figura 37a), passou a apresentar uma maior hidrofiliabilidade (Figura 37b).

Figura 37 – Ângulo de contato das superfícies: (a) lixada e (b) atacada.



Resultados semelhantes foram obtidos Liu *et al.* (2013), que realizaram ataque ácido em HCl (4M) em alumínio, encontrando ângulos de contato para as superfícies não tratada, lixada e atacada, respectivamente, de 81° , 74° e 63° .

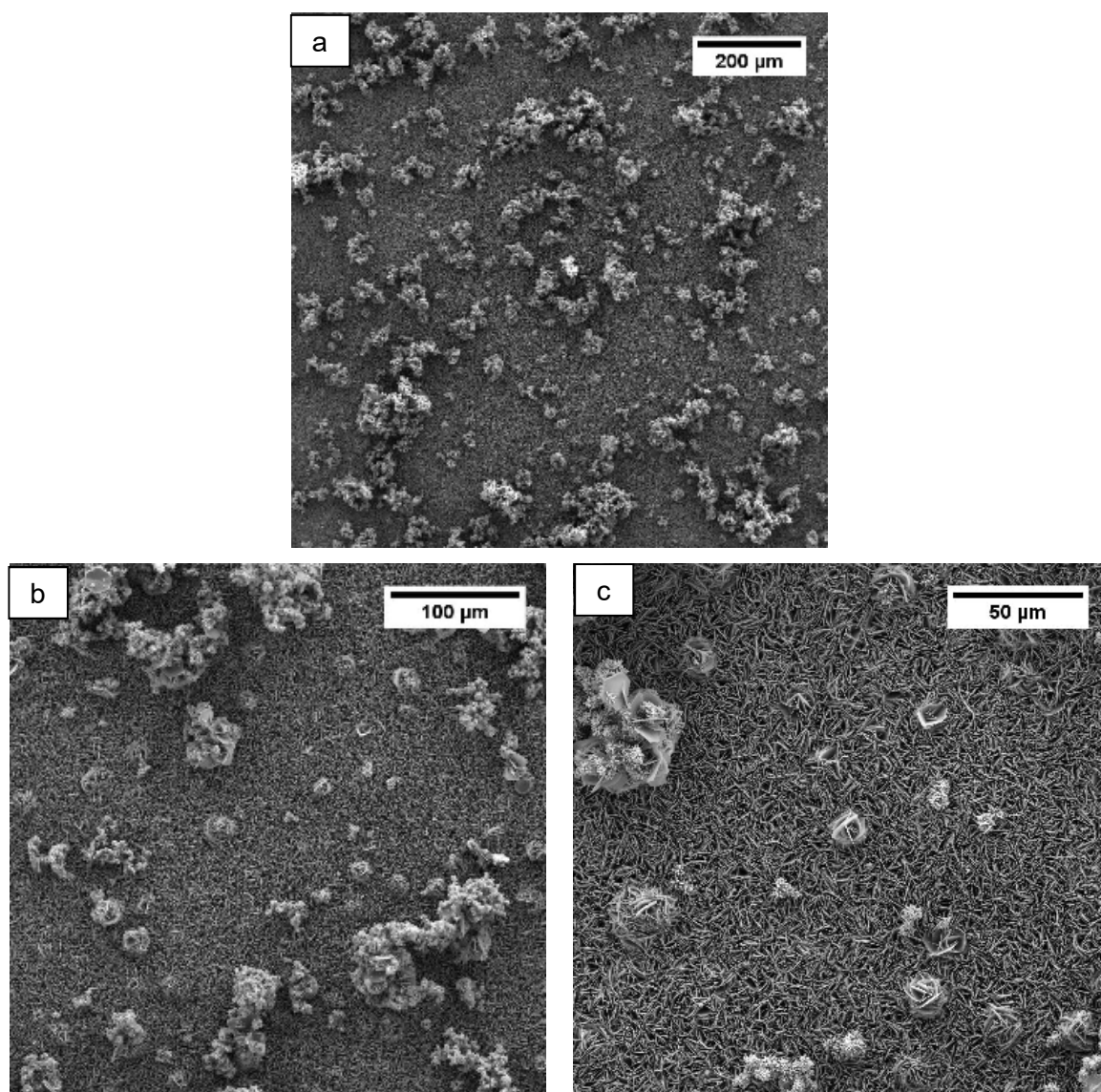
As superfícies obtidas através do lixamento e do ataque ácido não apresentaram caráter autolimpante. Os ângulos de deslizamento obtidos apresentaram todos valores acima de 30° .

5.2 AVALIAÇÃO MORFOLÓGICA E CARACTERIZAÇÃO DOS FILMES HDL

A introdução do nitrato de zinco e nitrato de magnésio teve por objetivo a obtenção de uma estrutura do tipo hidróxido duplo-lamelar (HDL), para formação da estrutura hierárquica binária micro-nanométrica e aumento de área superficial para melhor adsorção e reação do agente redutor de energia superficial.

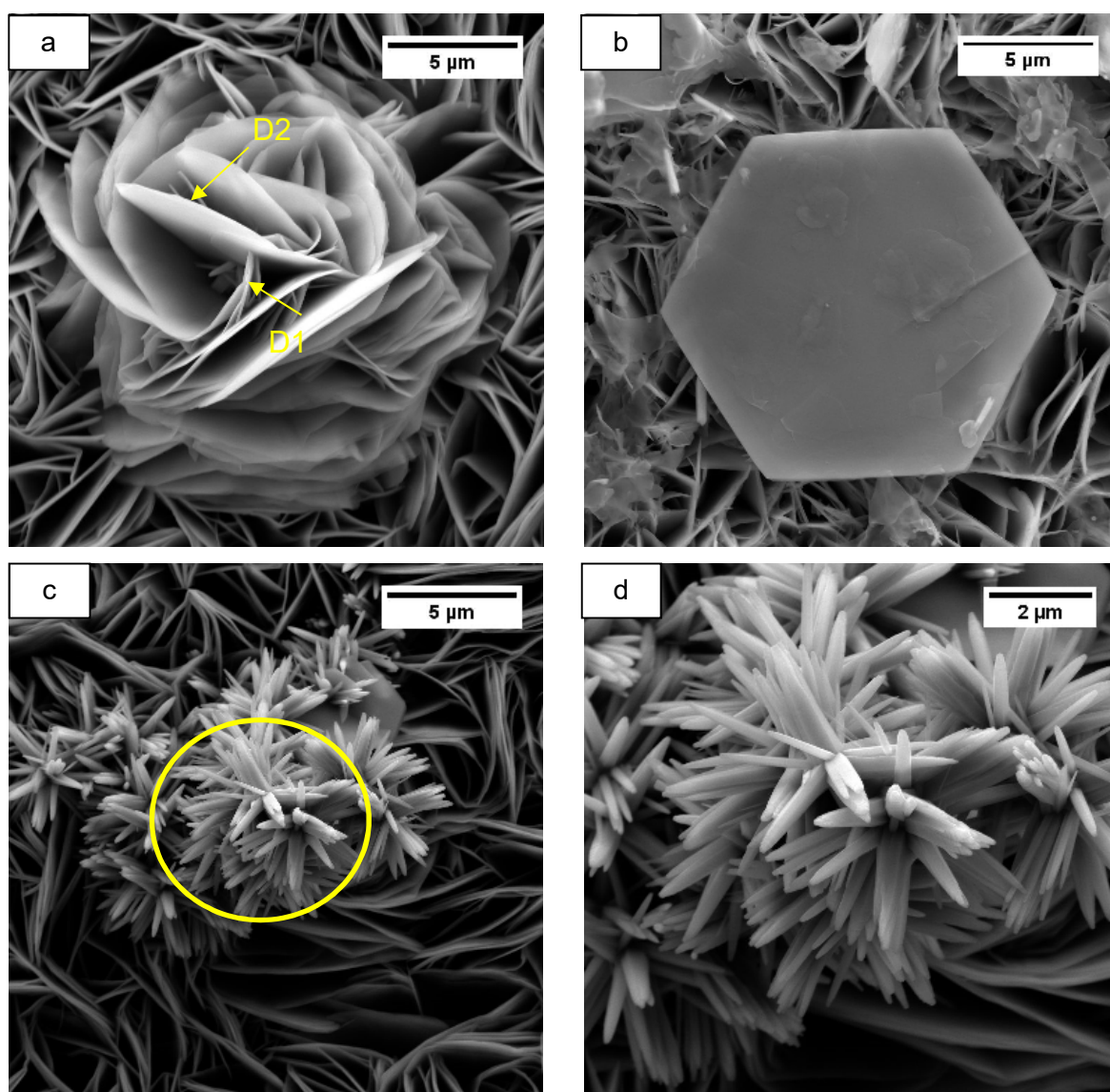
A modificação química com nitrato de zinco promoveu a formação de uma estrutura hierárquica em escalas micro e manométrica. A estrutura de degraus, característica do ataque ácido, não é mais visível, indicando que toda a extensão da superfície foi revestida, como pode ser visto na Figura 38.

Figura 38 – Imagens de MEV da superfície após modificação química com nitrato de zinco: (a) x200; (b) x500 e (c) x1000.



Três tipos distintos de estruturas foram obtidos: pétalas hexagonais, flores e estrelas, como mostra a Figura 39. Essas três estruturas, juntas, formam uma estrutura hierárquica micro-nanométrica, requisito para obtenção de SSHF. Semelhantes estruturas foram obtidas por Da Silva *et al.* (2019), Lu *et al.* (2010) e Zhang H *et al.* (2016). As morfologias obtidas foram associadas à formação de um filme poroso de ZnAl HDL (Figura 39a e b), e de óxido de zinco ZnO, caracterizado por nanobastões aglomerados em formato de estrela (Figuras 39c e 39d).

Figura 39 – Imagens de MEV das estruturas obtidas na superfície: (a) flor e (b) pétala hexagonal, (c) e (d) estrela.

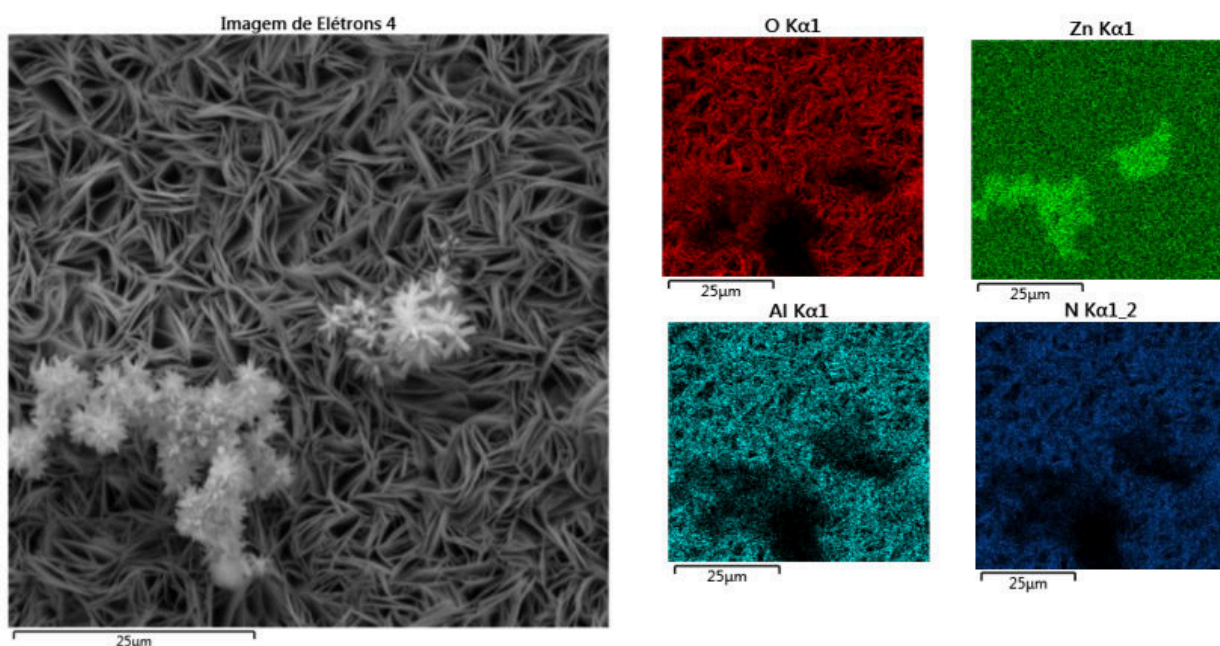


As espessuras das pétalas foram obtidas através das imagens MEV. As

estruturas apresentaram valores entre $D1=45,22$ nm e $D2=90$ nm, comprovando que as flores (Figura 39a) são resultado da interposição de nanopétalas hexagonais ou nanoparedes (Figura 39b), cujo conjunto resulta em estruturas micrométricas. Deste modo, forma-se uma estrutura hierárquica micro-nanométrica porosa e de grande área superficial. Zhang et al. (2012) formou um filme de ZnAl HDL com morfologia semelhante, composto de estruturas do tipo flor constituídas de nanoparedes, que integram uma complexa textura hierárquica micro-nanométrica.

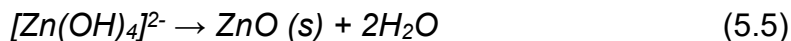
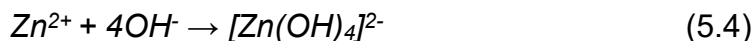
O mapa das superfícies obtido através de espectroscopia de raios-x (EDS) indica a presença de Zn em toda a superfície, com uma grande concentração nas estruturas de estrela, onde não há indícios de presença de Al ou N, o que sugere que a estrutura formada é de fato óxido de zinco. O Al e N estão presentes em todo o resto da superfície, juntamente com o Zn, sugerindo que houve formação de hidrotalcitas do tipo $[Zn^{2+}_{(1-x)}Al^{3+}_x(OH)_2]^{x+}(NO_3)^{-(x)} \cdot yH_2O$.

Figura 40 – Mapeamento de elemento por EDS da superfície modificada quimicamente com nitrato de zinco.

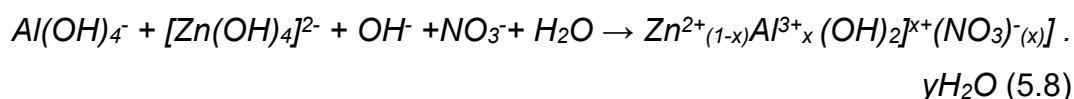
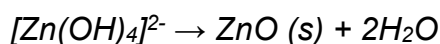
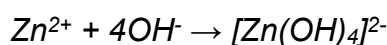
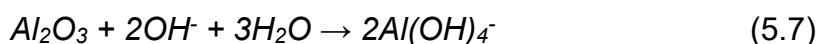
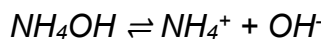


O filme ZnAl HDL foi formado a partir da síntese direta no substrato de alumínio, em meio alcalino. O Zn^{2+} e NO_3^- foram fornecidos pelo sal solúvel nitrato de zinco ($Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$) e o Al^{3+} foi fornecido pelo metal base. O pH elevado foi promovido pela adição de hidróxido de amônio (NH_4OH) à solução. Desse modo, o processo de formação do filme HDL pode ser brevemente descrito pelas seguintes reações:

1) Formação de ZnO:



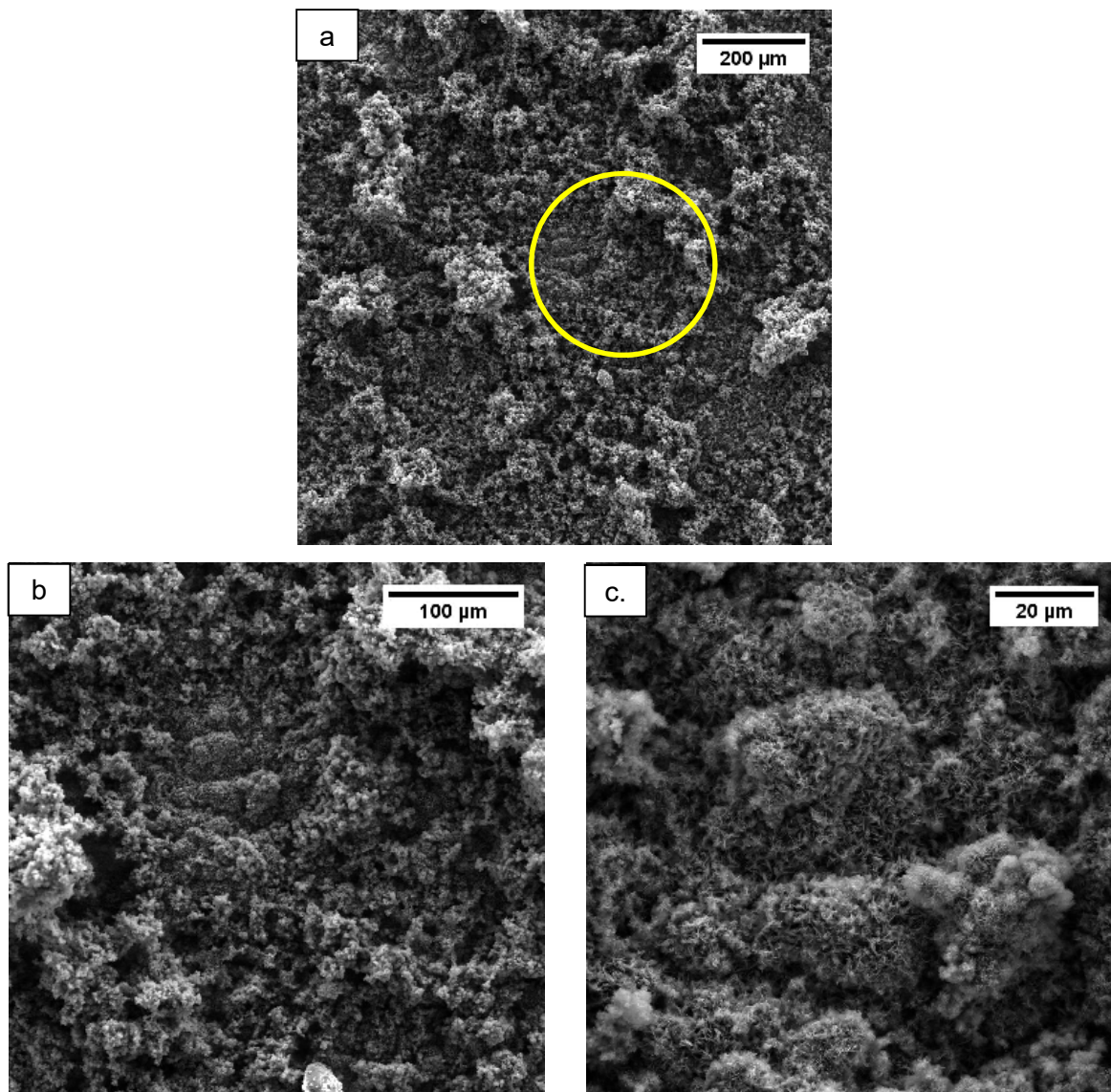
2) Formação do Filme HDL:



Lu *et al.* (2010), Li *et al.* (2015) e Dutta, Das e Pramanik (2012) produziram filme ZnAl HDL com a presença de ZnO. Os mecanismos de formação ZnO e HDL sugeridos foram semelhantes ao citado anteriormente. Lu *et al.* (2010) explica que a formação de ZnO começa pela produção do núcleo de ZnO pela Equação 5.4. Em seguida, ocorre o crescimento do núcleo e a formação dos nanobastões, que se organizam em uma estrutura de estrela (Equação 5.5). Simultaneamente à formação de ZnO, ocorrem reações entre o Al e OH⁻, formando o íon Al(OH)₄⁻ (Equação 5.7). A concentração de hidróxido influencia na quantidade de Al(OH)₄⁻ formado, que por sua vez, afeta a porosidade do filme HDL produzido. Quanto mais Al(OH)₄⁻, maior a porosidade do revestimento.

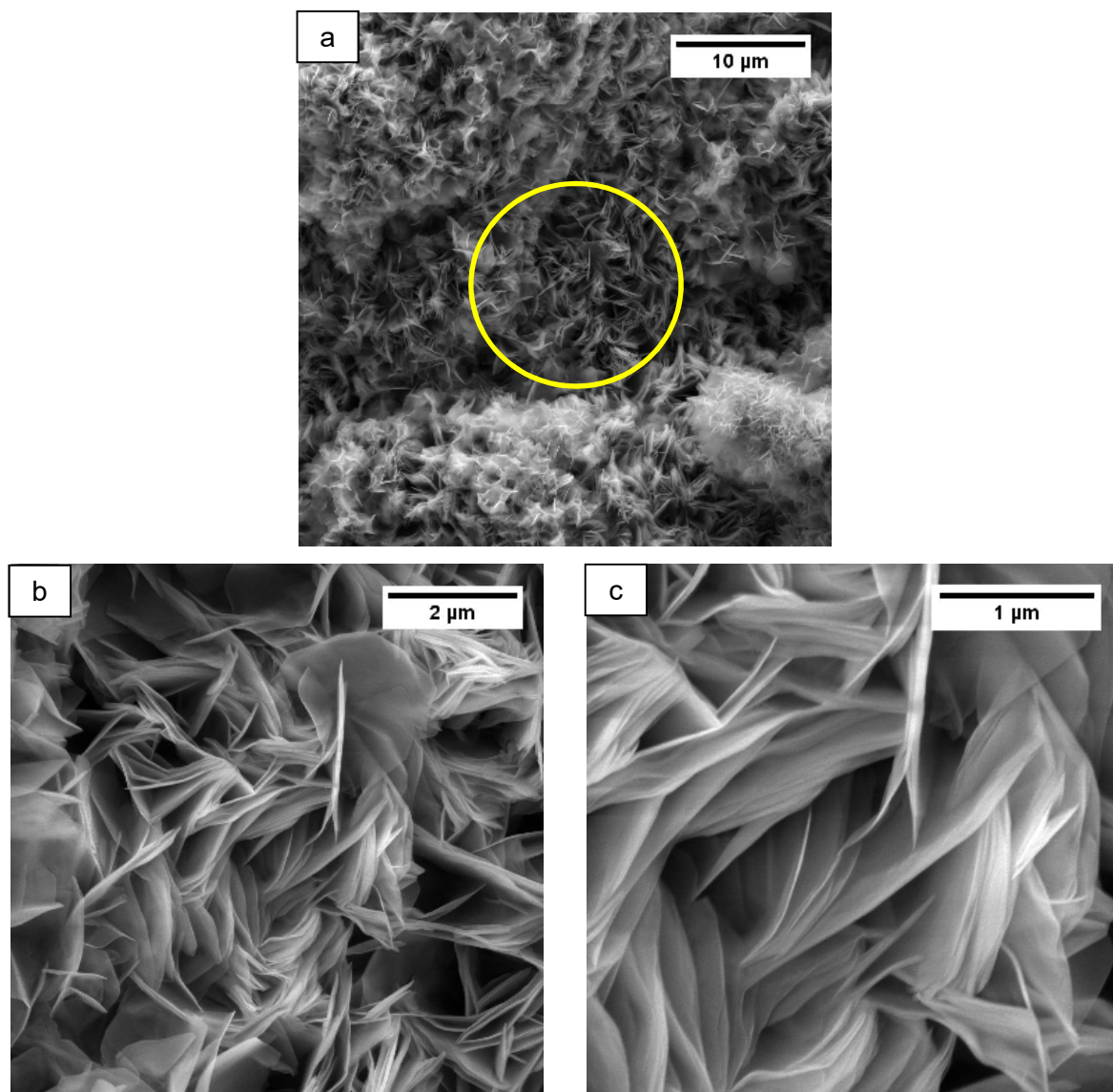
A morfologia obtida a partir da modificação com nitrato de magnésio é apresentada na Figura 41. É possível visualizar que as estruturas de degraus, provenientes do ataque ácido, deram lugar a estruturas semelhantes a nanoparedes com microesferas 3D, presentes em toda a extensão da superfície.

Figura 41 – Imagens de MEV da superfície após modificação química com nitrato de magnésio: (a) x200; (b) x500 e (c) x1000.



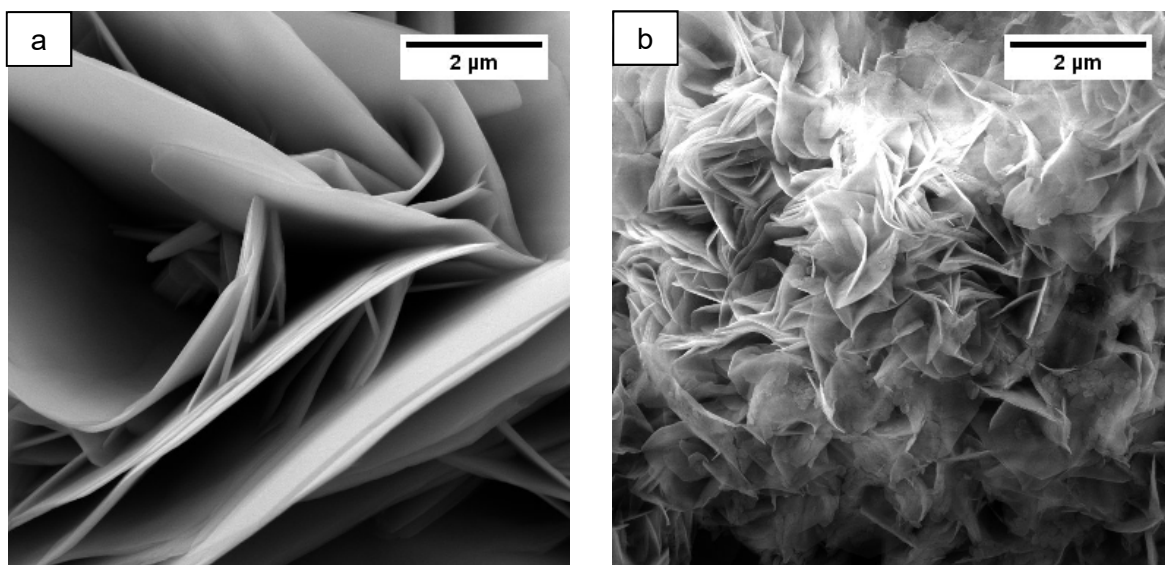
As estruturas formadas pela solução de nitrato de magnésio apresentam uma constituição análoga às aquelas formadas com o nitrato de zinco, onde nanoestruturas se associam para formar estruturas de escala micrométrica. Na Figura 42, é possível observar que as microesferas são compostas de pétalas, ou nanoparedes, sobrepostas formando a estrutura binária hierárquica micro-nanométrica. Não é visível, através das imagens de MEV, a presença de estruturas que possam ser associadas à formação de MgO. Resultados semelhantes foram obtidos por Li Y *et al.* (2015), Wu *et al.* (2018) para o MgAl HDL formado a partir de nitrato de magnésio em substrato de alumínio.

Figura 42 – Imagens de MEV da morfologia do revestimento após modificação química com nitrato de magnésio: (a) x5k; (b) x25k e (c) x60k.



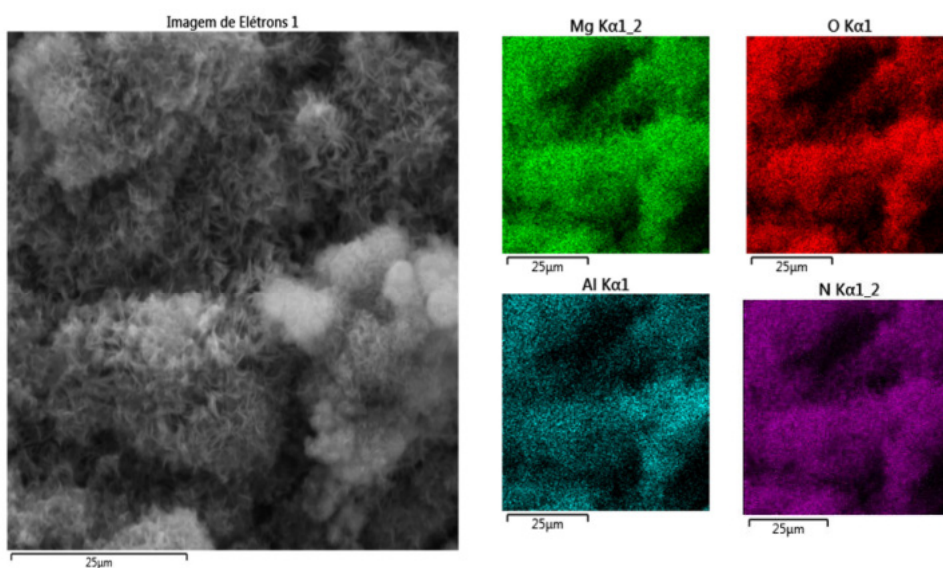
As nanoparedes do filme MgAl HDL (Figura 40c) atingiram valores de espessura de 10 nm a 30 nm, menores que as obtidas a partir do filme ZnAl HDL, cujos valores variavam de 40 nm a 90 nm. As pétalas formadas no MgAl HDL apresentaram uma estrutura mais refinada, em maior número e com porosidade aparentemente maior, como pode ser visto na Figura 43.

Figura 43 – Imagens de MEV das pétalas: (a) ZnAl HDL e (b) MgAl HDL.



O mapeamento por EDS, Figura 44, mostra os componentes encontrados na superfície modificada com nitrato de magnésio. É possível observar a presença de Mg, Al, N e O, elementos que formam a hidrotalcita $[Mg^{2+}_{(1-x)}Al^{3+}_x(OH)_2]^{x+}(NO_3)^{-(x)-}yH_2O$. A obtenção do filme MgAl HDL é feita de maneira equivalente ao filme com Zn, apenas substituindo o cátion bivalente Zn^{2+} pelo Mg^{2+} nas reações. Entretanto, diferentemente do ZnAl HDL, onde foi possível observar a formação de ZnO, o mapa de EDS do MgAl HDL não apresenta a presença de áreas que indiquem a formação de MgO.

Figura 44 – Mapeamento de elementos por EDS da amostra modificada quimicamente com nitrato de magnésio.



A Tabela 5 apresenta a composição das amostras dos dois diferentes filmes de HDL. Os resultados de EDS mostraram o teor dos elementos Al, Mg, Zn, O e N em % em massa. A presença desses elementos, em concordância com os resultados obtidos de EDS e MEV, dá indícios de formação de filme de hidróxidos duplo lamelares.

Tabela 5 – Composição das amostras após modificação em nitrato de zinco (ZnAl HDL) e nitrato de magnésio (MgAL HDL) em % de peso.

	Al	Mg	Zn	O	N
ZnAl HDL	6,81	-	48,81	39,44	4,94
MgAl HDL	6,86	27,48	-	60,54	5,12

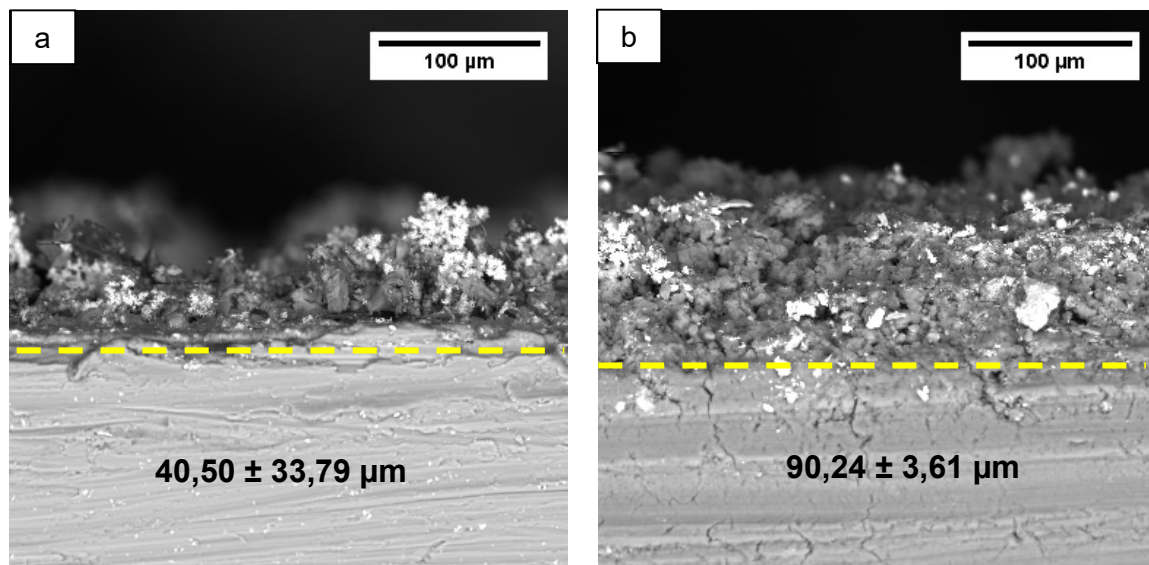
A presença do Zn na amostra de ZnAl HDL, com porcentagem superior à presença de Mg na amostra de MgAl HDL, possivelmente decorre da formação de óxido sucedida na construção do HDL, o que não foi possível de visualizar na amostra de magnésio. Os maiores valores de O, Al, N e Mg foram encontrados nas amostras tratadas com nitrato de magnésio, derivados do MgAl HDL.

A micro-nanoestrutura produzida na formação do filme MgAl HDL apresentou pétalas mais refinadas e em maior quantidade, permitindo assim um maior nível da capacidade de carga máxima de retenção do ar, consequentemente maior adsorção de moléculas de oxigênio, o que pode ser visto associando a Figura 42, que mostra um revestimento mais poroso e a Tabela 5 que indica maior concentração de oxigênio para MgAl HDL.

Essa maior retenção de oxigênio, observada no MgAl HDL favorece o alcance do modelo Cassie-Baxter, e consequentemente a obtenção de super-hidrofobicidade.

As imagens de MEV da seção transversal das superfícies mostram as espessuras dos revestimentos obtidos. O nitrato de zinco formou uma camada com variação de aproximadamente 34 μm ao longo da superfície (Figura 45a), ao contrário do revestimento de Mg que apresentou maior uniformidade com variação de cerca de 4 μm (Figura 45b).

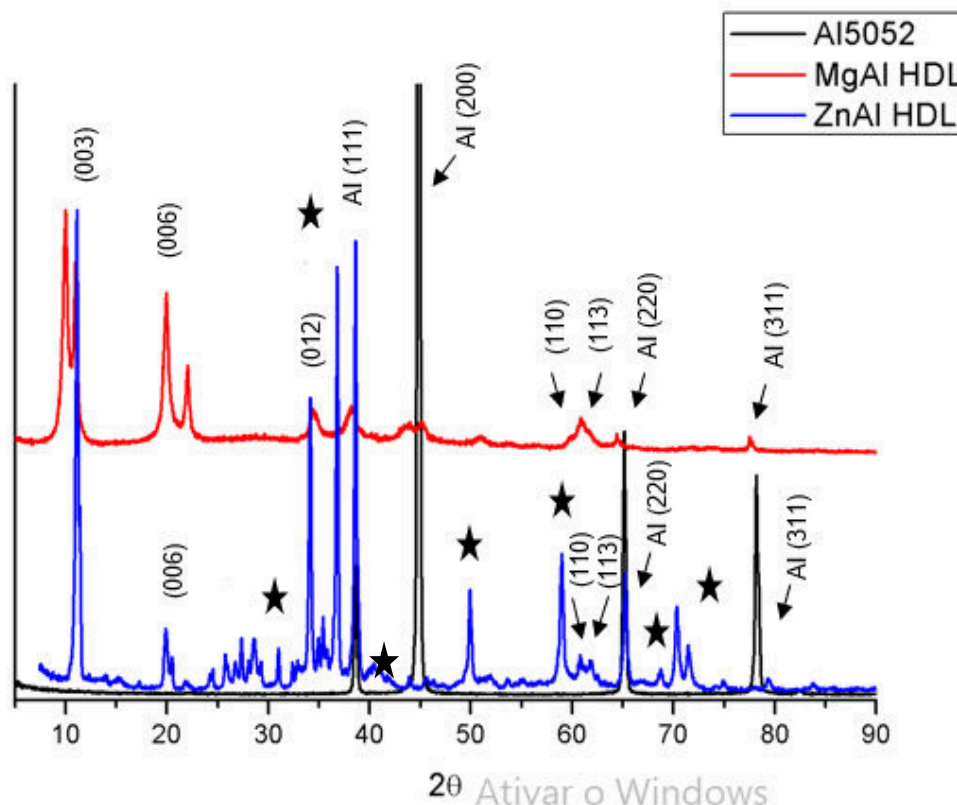
Figura 45 – Imagens de MEV da seção transversal dos revestimentos obtidos: (a) ZnAl HDL e (b) MgAl HDL



Wang e Guo (2018) afirmam que a associação da morfologia através de imagens de MEV e o conteúdo dos elementos dos revestimentos de HDL, a partir da análise de EDS, permite confirmar a melhor estrutura para a obtenção de superfícies super-hidrofóbicas. Deste modo, é possível prever que a estrutura hierárquica mais refinada e a maior capacidade de retenção de ar, obtida no filme MgAl HDL produzirá melhores SSHF.

A composição e estruturas dos filmes ZnAl HDL e MgAl HDL foram caracterizadas através dos padrões de DRX (Figura 46). Os picos de alumínio, marcados na imagem estão em $2\theta = 38,6^\circ$; $44,8^\circ$; $65,1^\circ$ e $78,2^\circ$; correspondendo aos picos (111), (200), (220) e (311) respectivamente. Os picos indexados como típicos de compostos que formam filme HDL (compostos do tipo hidrotalcita) apresentam as reflexões (003), (006), (012), (110) e (113). Os picos obtidos, em $2\theta = 11,0^\circ$, $19,9^\circ$, $34,4^\circ$, $60,8^\circ$ e $61,5^\circ$ revelam uma fase típica de HDL com alta cristalinidade. Os picos encontrados entre $2\theta = 20^\circ$ e 90° e marcados com uma estrela, foram associado à presença do ZnO na fase hexagonal wurzita e correspondem, da esquerda para a direita, às reflexões (100), (002), (101), (102), (110), (103), (112) e (201). Os valores obtidos estão condizentes com diversos estudos publicados para HDL formado com ânion nitrato. (ZHANG *et al.*, 2012; GUO *et al.*, 2009; WANG E GUO, 2018; GUO, WANG E WANG, 2011; HAMEDANI e FARZANEH, 2006; ZAK *et al.*, 2011;)

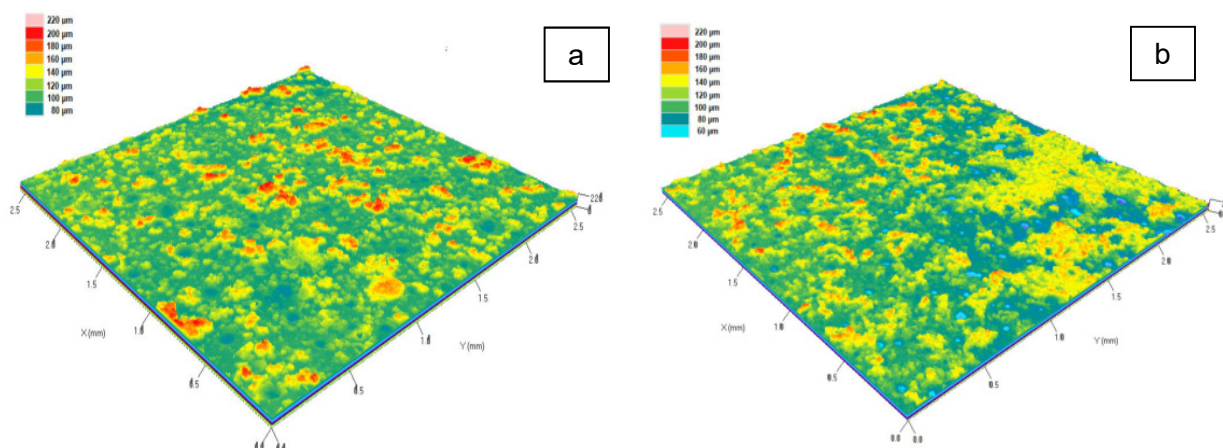
Figura 46 – DRX do alumínio AA5052 e dos filmes HDLs: ZnAl HDL e MgAl HDL.



Através da análise DRX foi possível confirmar a formação de filmes HDL nas superfícies. Juntamente com as imagens obtidas através do MEV e os dados obtidos por EDS, pode-se afirmar que foram obtidas estruturas hierárquicas de alta porosidade e área superficial.

5.2.1 Análises Topográficas

A Figura 47 mostra as imagens topográficas das superfícies após modificação com nitrato de zinco e nitrato de magnésio. A formação dos filmes HDL provocou um aumento na variação das amplitudes totais dos perfis das superfícies ZnAl HDL (Figura 47a) e MgAl HDL (Figura 48b). Através do histograma de cor, é possível notar a presença de diversos picos distribuídos ao longo de toda a superfície.

Figura 47 – Imagens topográficas das superfícies: (a) ZnAl HDL e (b) MgAl HDL

A rugosidade obtida foi investigada através dos parâmetros de rugosidade, exibidos na Tabela 6.

Tabela 6 – Parâmetros de rugosidade das amostras após formação de filme HDL.

	R_a (µm)	R_{sk}	R_{ku}
ZnAl HDL	16,964	1,353	4,456
MgAl HDL	20,341	0,378	2,592

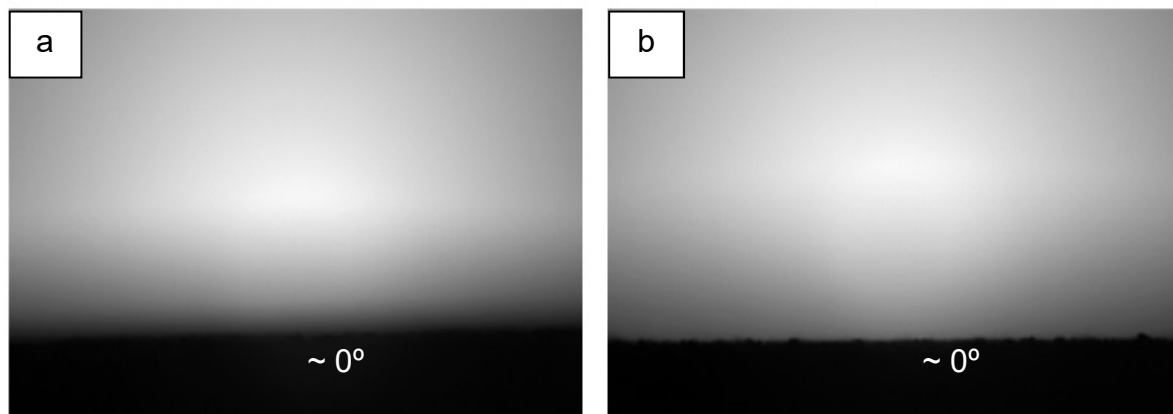
As superfícies apresentaram um grande aumento da rugosidade média em comparação à superfície atacada, cujo valor era $R_a=3,801 \mu\text{m}$. Esse aumento indica que a formação de filme HDL atribui às superfícies um perfil de picos mais altos e vales mais profundos, com predominância de picos (valores de skewness positivos). O filme de MgAl HDL apresentou valor de kurtosis inferior a 3, indicando que a superfície apresenta vales rasos e poucos picos altos, ao contrário da amostra de ZnAl HDL, que apresentou um valor superior a 3.

5.2.2 Ângulo de contato e Ângulo de deslizamento

Os valores de CA obtidos para os filmes de HDL de zinco e magnésio foram próximos de 0, indicando um comportamento super-hidrofílico. Os AD foram desprezados por apresentarem valores superiores a 30°. A porosidade das superfícies, visível devido à disposição vertical das pétalas, assim como a afinidade

química dos filmes HDL com a água (devido à presença de OH^- que é polar), contribui para a obtenção de ângulos de contato próximos de zero, como pode ser visto na Figura 48.

Figura 48 – Ângulos de contato das superfícies: (a) ZnAl HDL e (b) MgAl HDL



Zhang et al. (2012), Guo, Wang e Wang (2011) também investigaram a molhabilidade do filme HDL, obtendo superfícies com ângulo de contato $\text{AC} < 3^\circ$, caracterizando a superfície como super-hidrofílica.

5.3 AVALIAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DAS SUPERFÍCIE SUPER-HIDROFÓBICAS

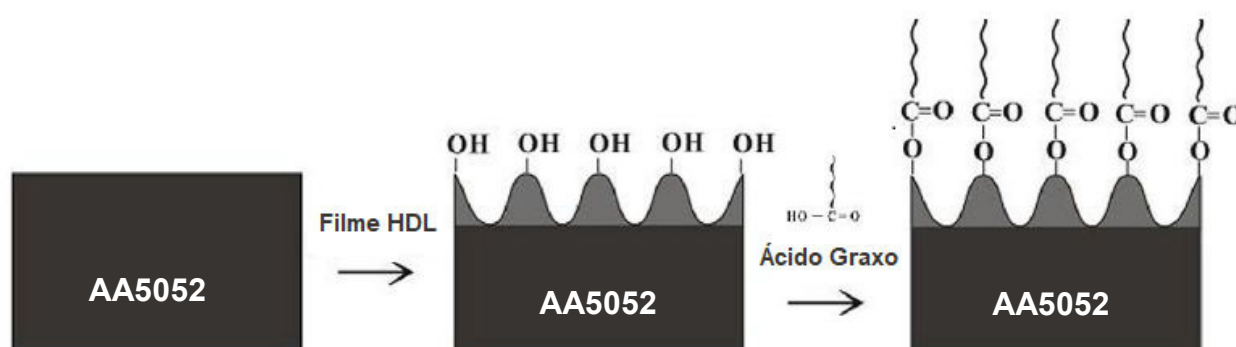
De modo a facilitar o entendimento dos resultados das amostras após as etapas de modificação de superfície, com filmes de HDL, diferentes tipos de agentes redutores de energia de superfície e tempos de imersão, fez-se necessária a elaboração de um sistema de identificação das condições investigadas, conforme descrição do Quadro 3.

Quadro 3 – Identificação das amostras considerando todas as variáveis de modificação de superfície investigadas.

Filme HDL	Tempo	Ácido carboxílico	Nomenclatura
ZnAl	1,5h	esteárico	ZnE
		láurico	ZnL
		mirístico	ZnM
	24h	esteárico	ZnE24
		láurico	ZnL24
		mirístico	ZnM24
MgAl	1,5h	esteárico	MgE
		láurico	MgL
		mirístico	MgM

A introdução de um agente redutor de energia superficial é um passo fundamental para a modificação da molhabilidade dos filmes HDL. Os grupos hidroxilas, presentes nos filmes HDL, reagem com o grupo carboxila característico dos ácidos graxos por meio de uma reação ácido-base, formando compostos como estearato, laurato e miristato de alumínio e água. Deste modo, a longa cadeia carbônica (apolar) ficam direcionadas para a superfície externa, atribuindo um caráter hidrofóbico ao revestimento, como pode ser visto na Figura 49. (Huang, Sarvar e Chen, 2015; DA SILVA *et al.*, 2019.)

Figura 49 – Ilustração da modificação química da superfície com ácido graxo



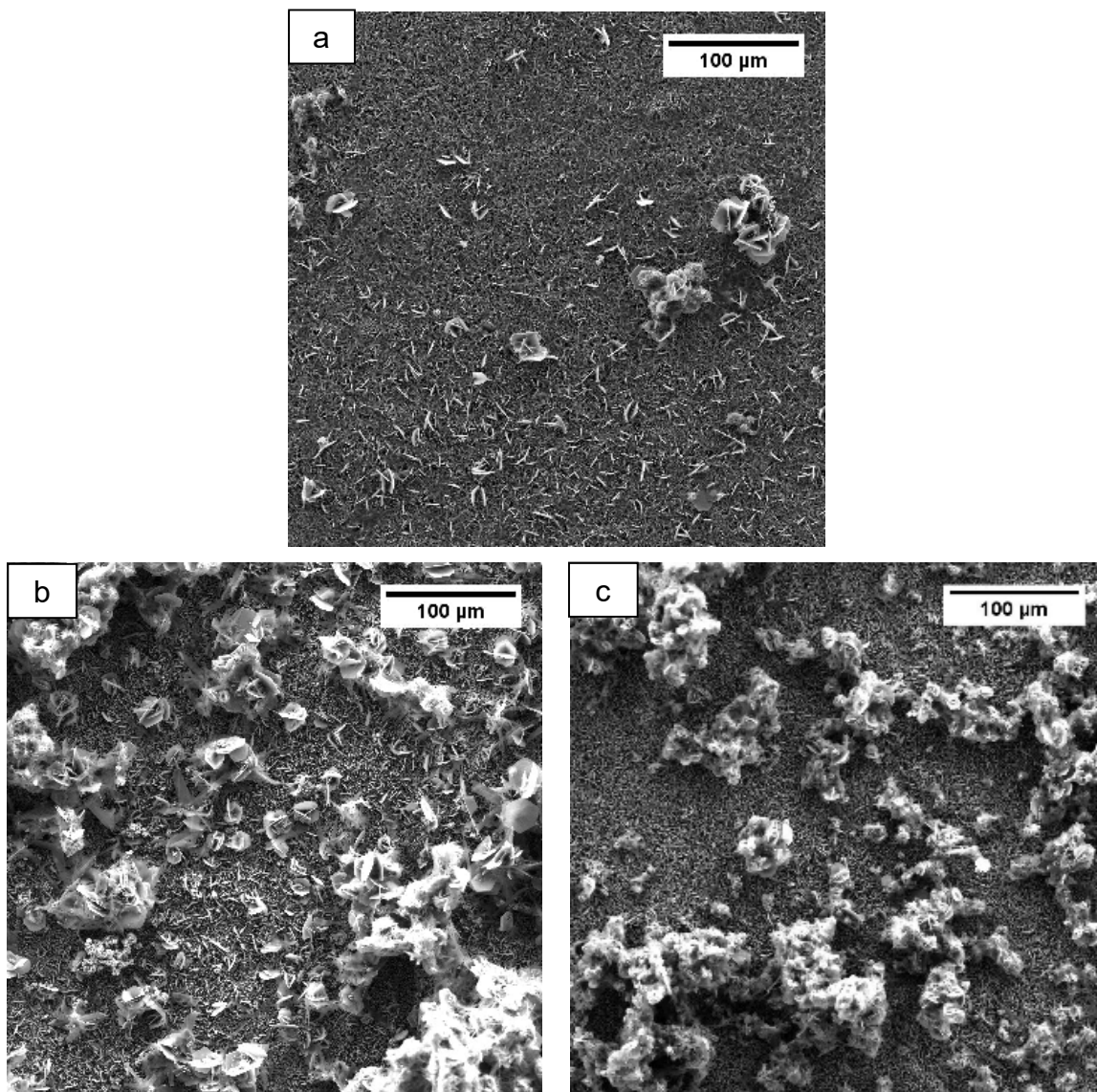
Fonte: Adaptado de Feng *et al.*, 2014.

Após obtenção do filme HDL a partir de nitrato de zinco, fez-se um estudo variando o agente redutor de energia superficial (esteárico, láurico e mirístico) e o tempo de imersão nesses compostos (1,5h e 24h), os resultados serão apresentados e discutidos a seguir.

5.3.1 Superfícies Super-hidrofóbicas ZnE, ZnL e ZnM

A Figura 50 mostra as imagens de MEV após modificação química em ácido esteárico, láurico e mirístico por 1,5h.

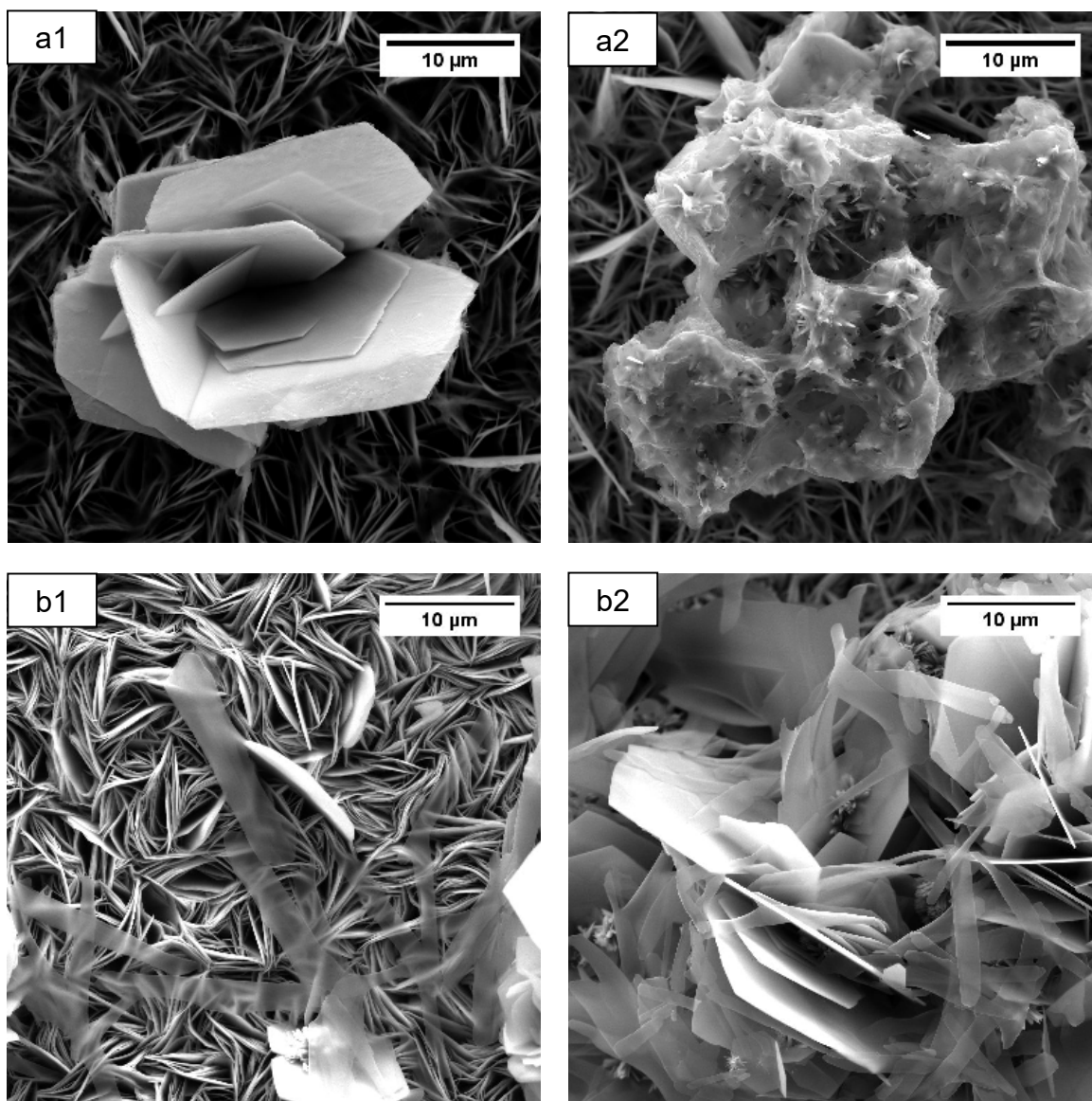
Figura 50 – Imagens de MEV das superfícies: (a) ZnE; (b) ZnL e (c) ZnM.

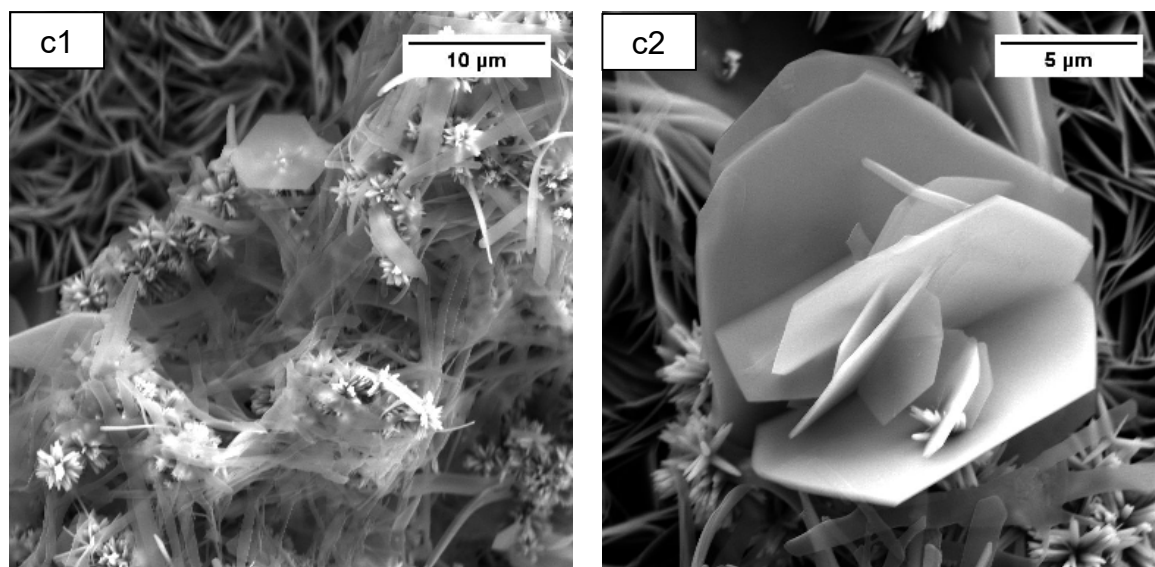


Comparado à superfície do filme ZnAl HDL (Figura 38c), a adição de ácido esteárico provocou uma diminuição da quantidade de estruturas do tipo flor, resultando em uma superfície mais uniforme e com predominância de estruturas do tipo pétala, mostrado na Figura 50a. O ácido láurico (Figura 50b), assim como o ácido mirístico (Figura 50c) apresentou um acréscimo no número e no tamanho das estruturas de flores, promovendo a obtenção de superfícies mais heterogêneas.

A inserção dos ácidos carboxílicos ocasionou o aparecimento de um filme sobreposto às estruturas hierárquicas micro nanométricas, como pode ser visualizado na Figura 51.

Figura 51 – Detalhes das superfícies: (a) ZnE; (b) ZnL e (c) ZnM.

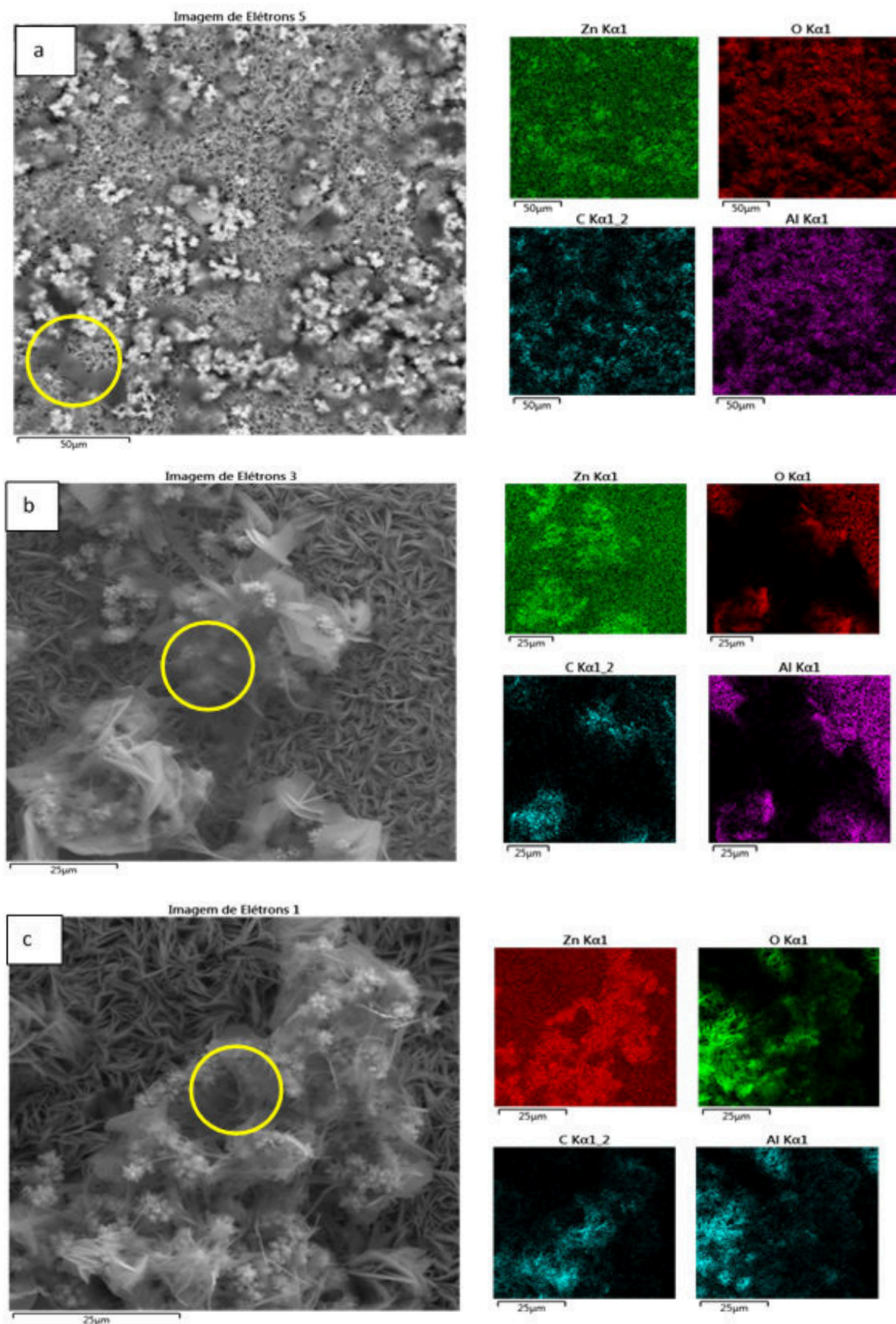




A Figura 51a1 mostra a presença desse depósito na pétala da estrutura da hidrotalcita, revestida com ácido esteárico. Na Figura 51a2, para a mesma condição de revestimento, apresenta um trecho da superfície contendo um filme aglutinando partículas de ZnO.

A análise de composição das superfícies foi obtida através de EDS (Figura 52). Um mapeamento químico foi efetuado para identificação de novos elementos presentes nos revestimentos.

Figura 52 – Mapeamento de elementos por EDS: (a) ZnE; (b) ZnL e (c) ZnM



A identificação do elemento C sobre o filme de HDL previamente depositado, indica que houve a adsorção dos ácidos carboxílicos e a formação de estearato. As imagens mostram, ainda, que o acúmulo de C nas superfícies coincide com as camadas translúcidas que apareceram depois da modificação química com os ácidos graxos.

Os elementos que compõe as superfícies estão apresentados na Tabela 7.

Tabela 7 – Composição das superfícies ZnAl HDL após redução de energia superficial em ácido carboxílico por 1,5h, % em massa.

	Al	C	Zn	O	N
ZnE	5,91	12,37	38,24	39,07	4,4
ZnL	3,34	9,31	57,63	27,28	2,45
ZnM	5,04	13,1	53,64	26,99	2,23

A amostra ZnE apresentou maior porcentagem de O, sugerindo uma maior retenção de ar devido à estrutura mais refinada observada através do MEV. O aumento da porcentagem de Zn nas amostras ZnL e ZnM pode ter ocorrido devido a uma maior presença de ZnO nas superfícies.

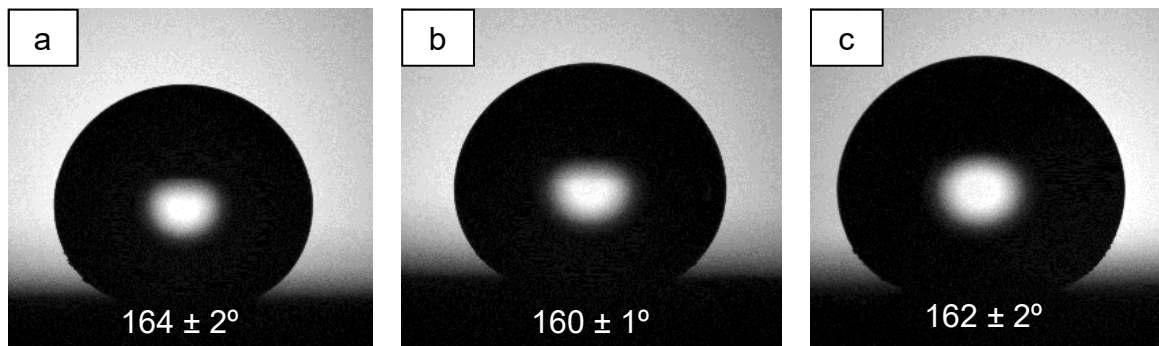
5.3.1.1 Ângulo de contato e Ângulo de deslizamento

O revestimento do filme HDL com um agente redutor de energia superficial resultou em superfícies super-hidrofóbicas com ângulos de contato superiores a 160°. O maior valor encontrado foi para a amostra ZnE, com $AC_E = 164 \pm 2^\circ$, seguido pelo ácido mirístico ($AC_M = 162 \pm 2^\circ$) e por fim, o ácido láurico ($AC_L = 160^\circ \pm 1^\circ$).

Forooshani, Aliofkhazraei e Rouhaghdam (2017) observaram que o tamanho da cadeia carboxílica do ácido influencia no ângulo de contato. Quanto maior o número de átomos de carbono, maior o ângulo de contato obtido pela superfície revestida. Deste modo, pode-se afirmar que os dados obtidos são coerentes, pois o ácido esteárico, mirístico e láurico apresentam 18, 14 e 12 carbonos respectivamente.

A Figura 53 exibe o ângulo de contato das superfícies super-hidrofóbicas. As amostras ZnE, ZnL e ZnM apresentaram, respectivamente, valores de ângulo de deslizamento iguais a $AD_E = 4 \pm 2^\circ$; $AD_L = 5 \pm 1^\circ$ e $AD_M = 6 \pm 2^\circ$.

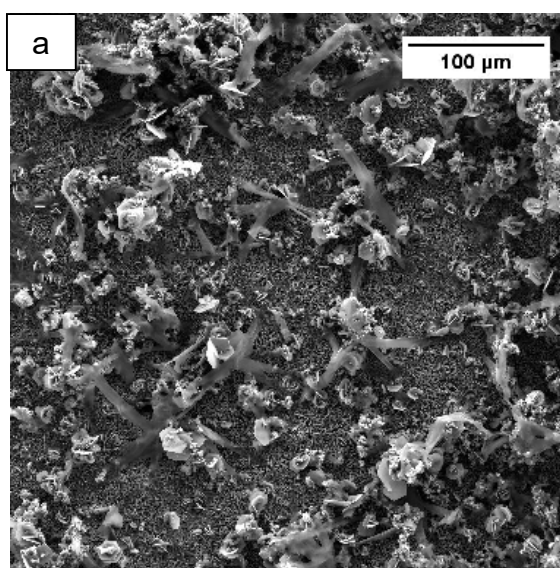
Figura 53 – Ângulo de contato das superfícies: (a) ZnE; (b) ZnL e (c) ZnM

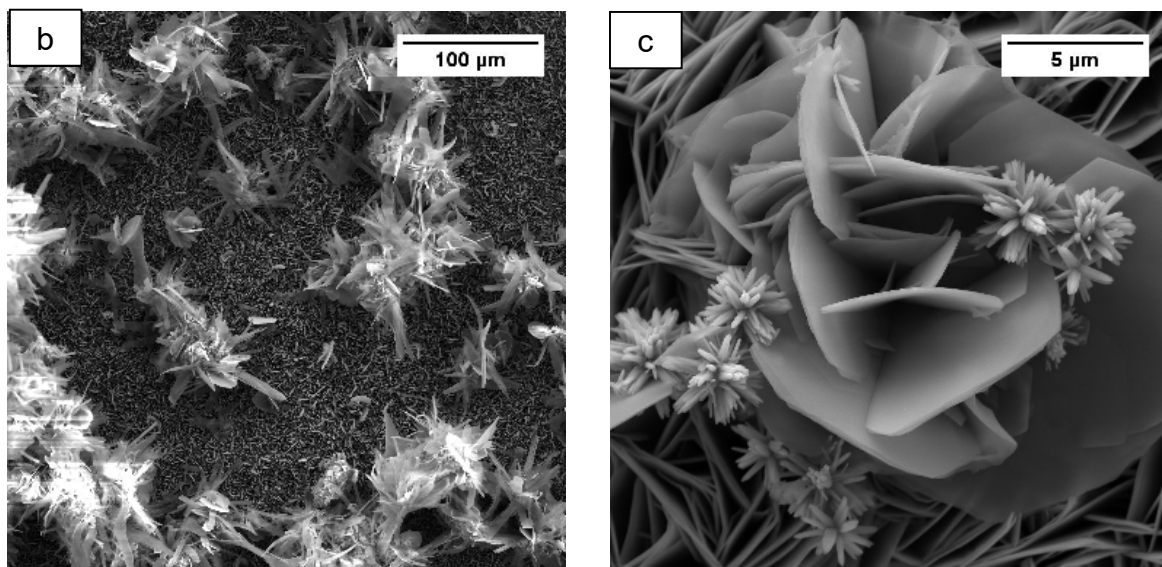


5.3.2 Superfícies Super-hidrofóbicas ZnE24, ZnL24 e ZnM24

A modificação química por 24h promoveu a perda de uniformidade superficial, indicando a influência do tempo de imersão nas morfologias obtidas. As superfícies modificadas apresentaram uma morfologia menos refinada, com um aumento de deposição dos ácidos carboxílicos, como pode ser observado na Figura 54.

Figura 54 – Imagens de MEV das superfícies: (a) ZnE24; (b) ZnL24 e (c) ZnM24.



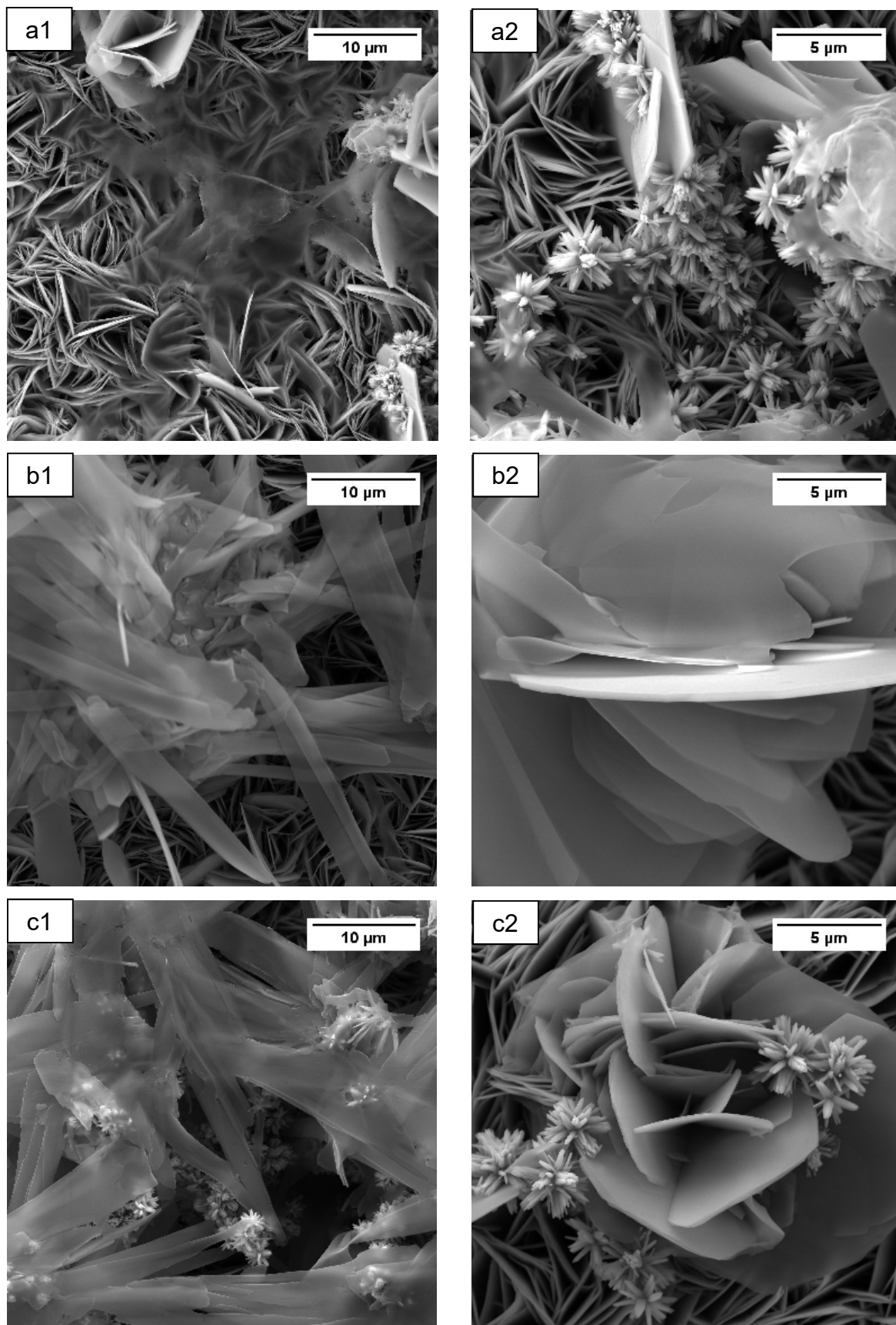


A amostra modificada por ácido esteárico, ZnE24, apresentou um aumento das estruturas do tipo flor e estrela, com deposições bem visíveis em toda a superfície. Os detalhes da superfície de ZnE24 são mostrados nas Figuras 55a1 e 55a2.

ZnL24 e ZnM24, cujos detalhes estão representados nas Figuras 55b e 55c respectivamente, mostram um aumento do tamanho das estruturas em relação a ZnL e ZnM (Figura 53b e 53c).

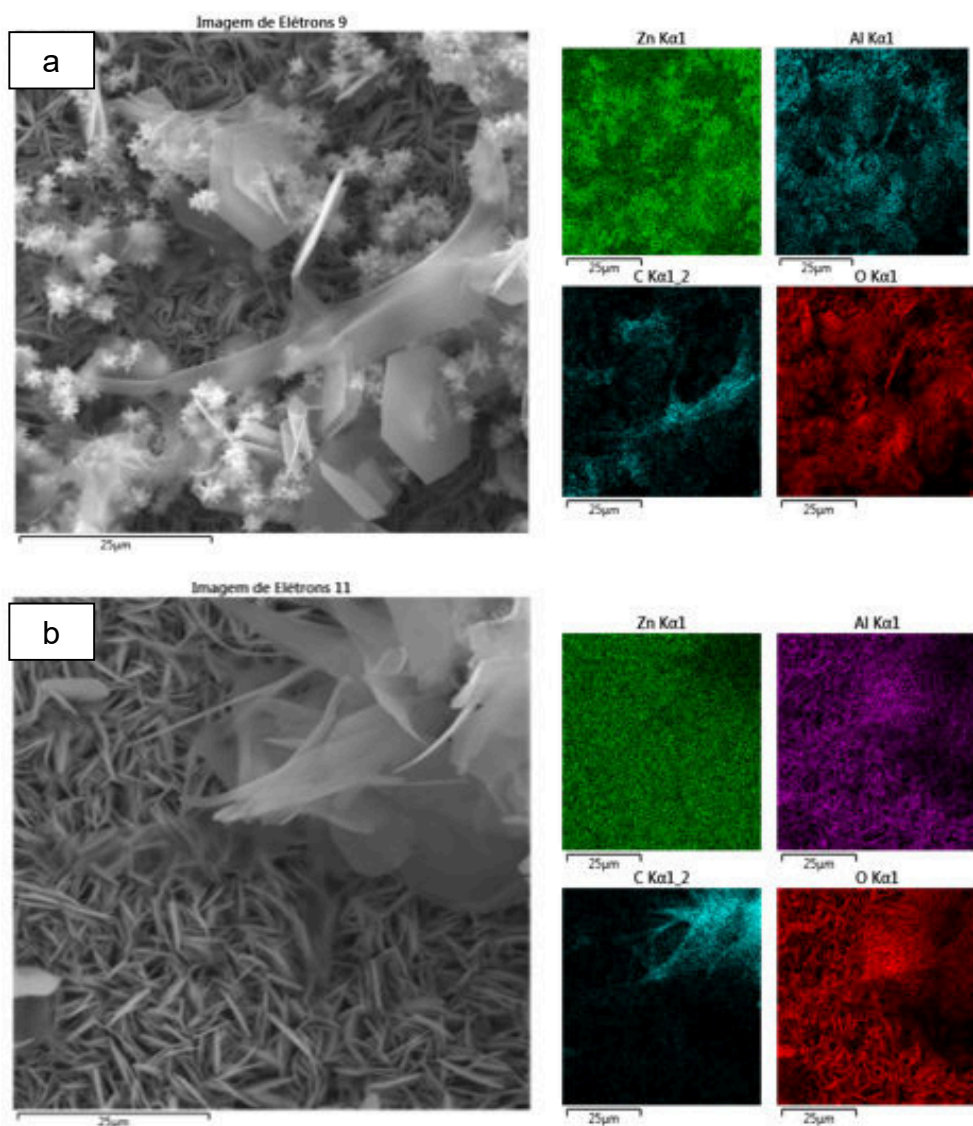
É possível notar que o acúmulo de depósito é predominante no topo das estruturas de maior dimensão. A disposição das pétalas das flores, geralmente em direções opostas, pode ter ocasionado uma maior deposição no topo de sua estrutura devido à redução de área superficial. A posição vertical das pétalas mais refinadas pode ter facilitado a penetração e adsorção dos ácidos carboxílicos, diminuindo a incidência de acúmulo em sua superfície.

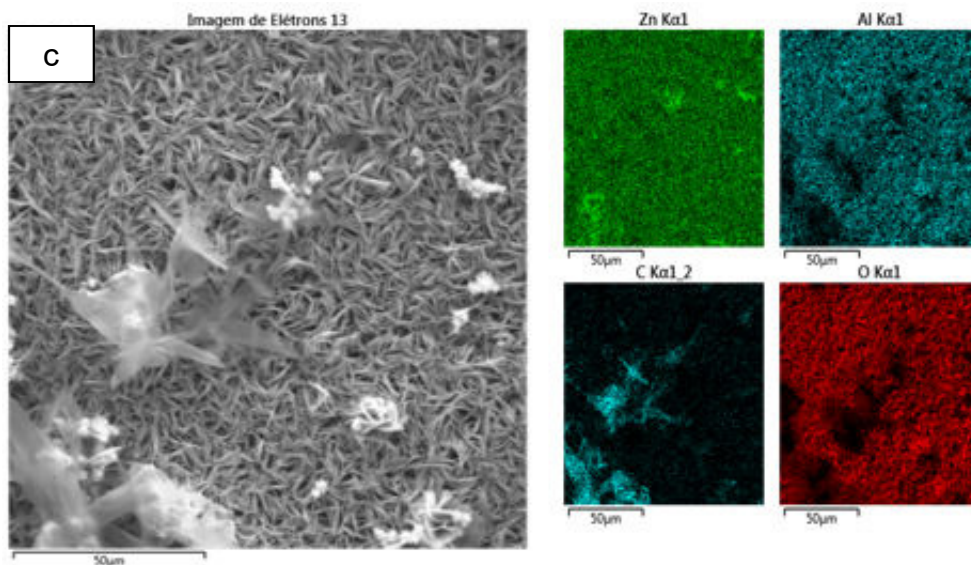
Figura 55 – Detalhes das superfícies: (a) ZnE24; (b) ZnL24 e (c) ZnM24, nos aumentos: (1) 5kx e (2) 10kx.



A presença do C nos mapas EDS, comprova o depósito do agente redutor de energia de superfície, notando-se um acúmulo em certas regiões, como mostra a Figura 56. A presença de ZnO é evidenciada através do destaque do elemento Zn nas estruturas de estrela, existente em ZnE24 (Figura 56a) e ZnM24 (Figura 56c).

Figura 56 – Mapeamento de elemento por EDS das superfícies: (a) ZnE24; (b) ZnL24 e (c) ZnM24





Os elementos presentes nas superfícies estão apresentados na Tabela 8. Ao comparar os valores obtidos com a Tabela 7, nota-se um acréscimo da porcentagem de carbono, sugerindo uma maior adsorção dos ácidos carboxílicos nas superfícies. Os valores de Zn, Al e N também reduziram, o que pode ser relacionado a maior selagem do filme HDL pelos ácidos graxos, na forma de sais orgânicos.

Tabela 8 – Composição das superfícies ZnAl HDL após redução de energia superficial em ácido carboxílico por 24h, % em massa.

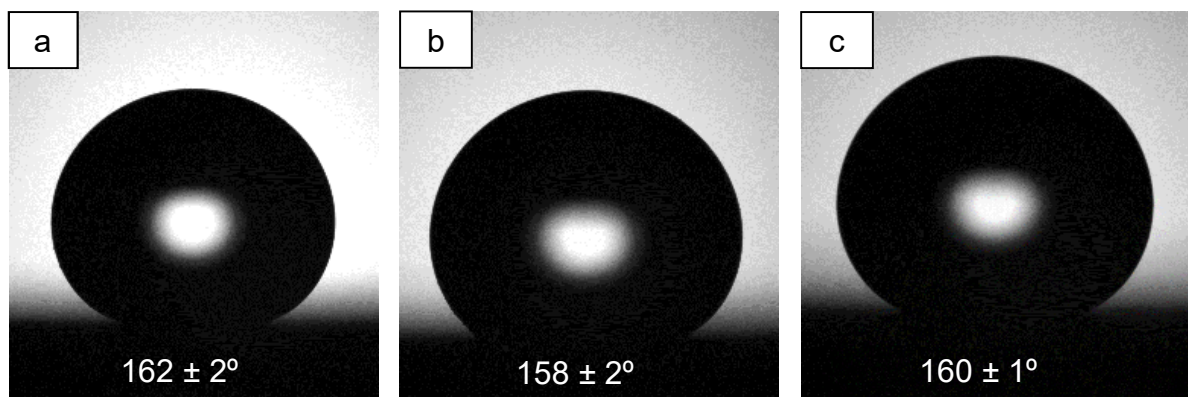
	Al	C	Zn	O	N
ZnE24	3,32	20,99	36,57	35,78	3,35
ZnL24	3,58	40,06	25,96	26,45	3,95
ZnM24	3,27	35,42	32,69	25,49	1,13

5.3.2.1 Ângulo de contato e Ângulo de deslizamento

Os valores de ângulo de contato obtidos para ZnE24, ZnL24 e ZnM24 foram de $AC_E = 162 \pm 2^\circ$; $AC_L = 158 \pm 2^\circ$ e $AC_M = 160 \pm 1^\circ$, representados na Figura 57. O aumento do tempo de imersão provocou uma redução de valores de ângulo de contato para todas as superfícies.

Os ângulos de deslizamento obtidos foram $AD_E = 6 \pm 3^\circ$; $AD_L = 7 \pm 2^\circ$ e $AD_M = 6 \pm 2^\circ$.

Figura 57 – Ângulos de contato das superfícies: (a) ZnE24, (b) ZnL24 e (c) ZnM24



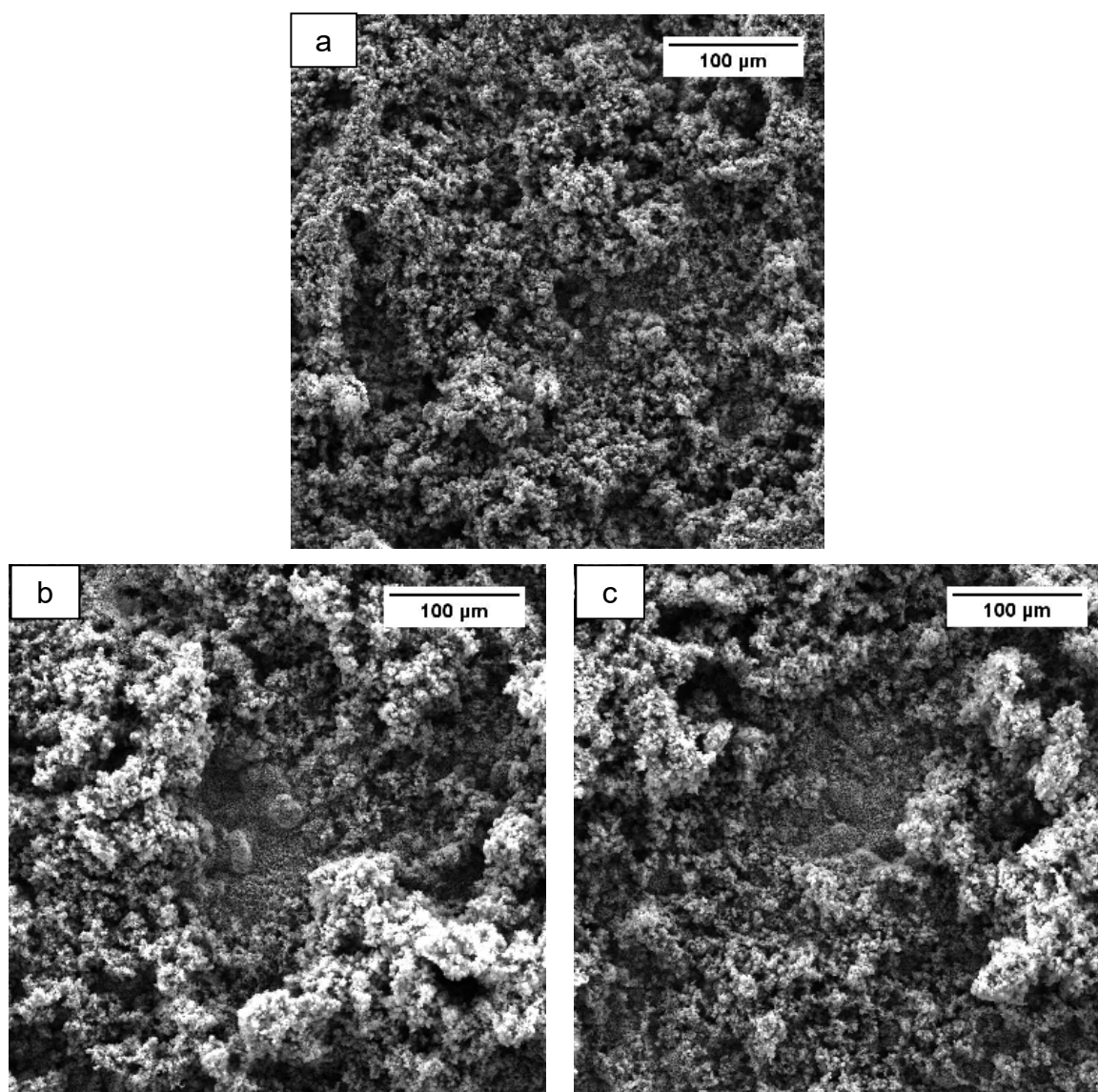
A partir desses resultados, foi possível identificar que a melhor condição de tempo de imersão foi de 1,5h, sendo esse tempo aplicado na obtenção de revestimentos SHF a partir de MgAl HDL.

5.3.3 Superfícies Super-hidrofóbicas MgE, MgL e MgM

Os resultados com o tempo de 1,5h em diferentes agentes redutores de energia de superfície aplicados sobre o HDL de magnésio são descritos a seguir

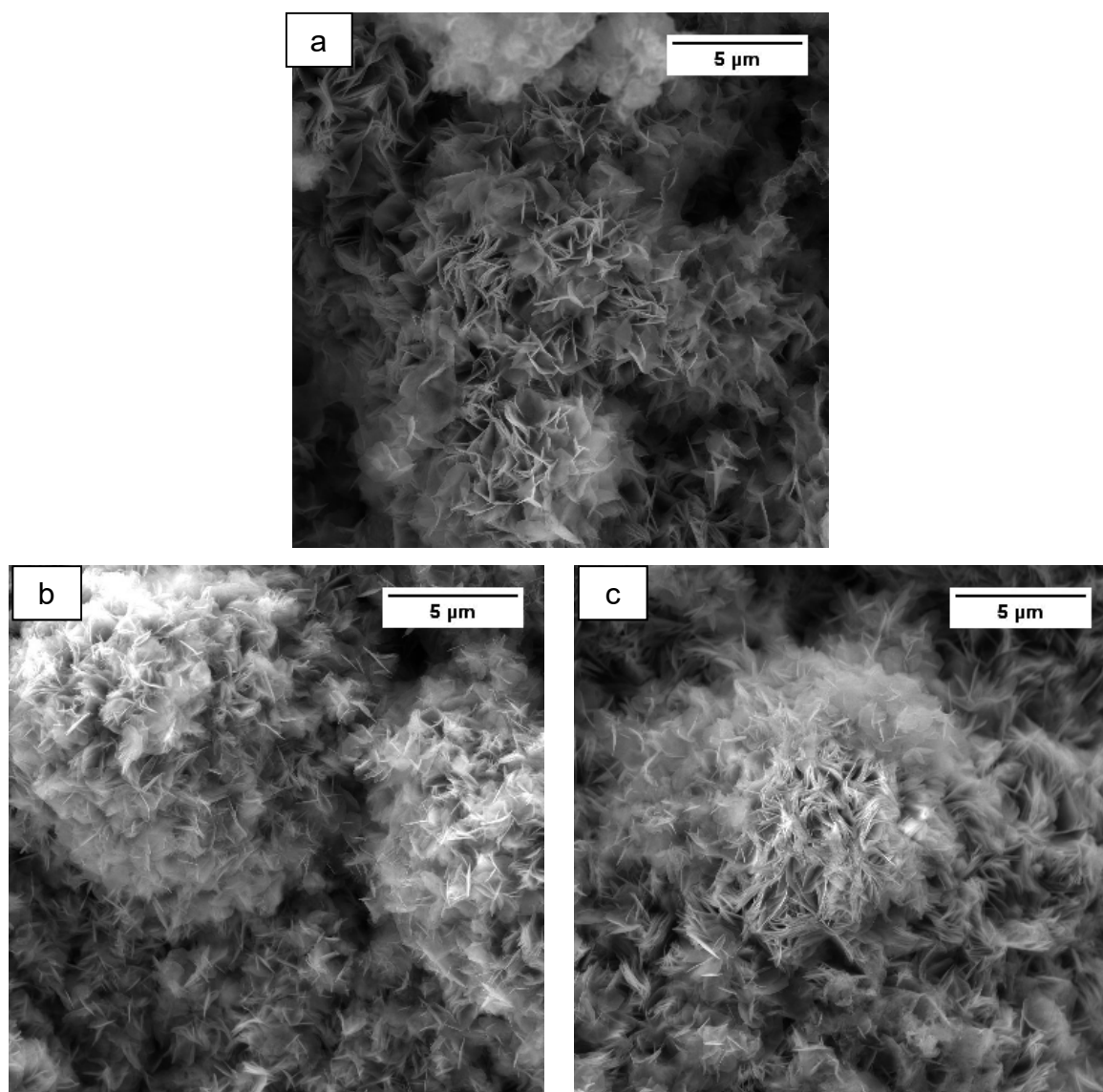
A Figura 58 mostra as imagens de MEV das superfícies após modificação química em diferentes ácidos carboxílicos. A etapa de redução de energia de superfície não modificou a morfologia previamente formada pelo filme MgAl HDL (Figura 41). É possível constatar que a amostra MgE (Figura 58a) apresenta uma uniformidade maior, quando comparada a MgL (Figura 58b) e MgM (Figura 58c), que possuem morfologias praticamente iguais.

Figura 58 – Imagens de MEV das superfícies: (a) MgE; (b) MgL e (c) MgM.



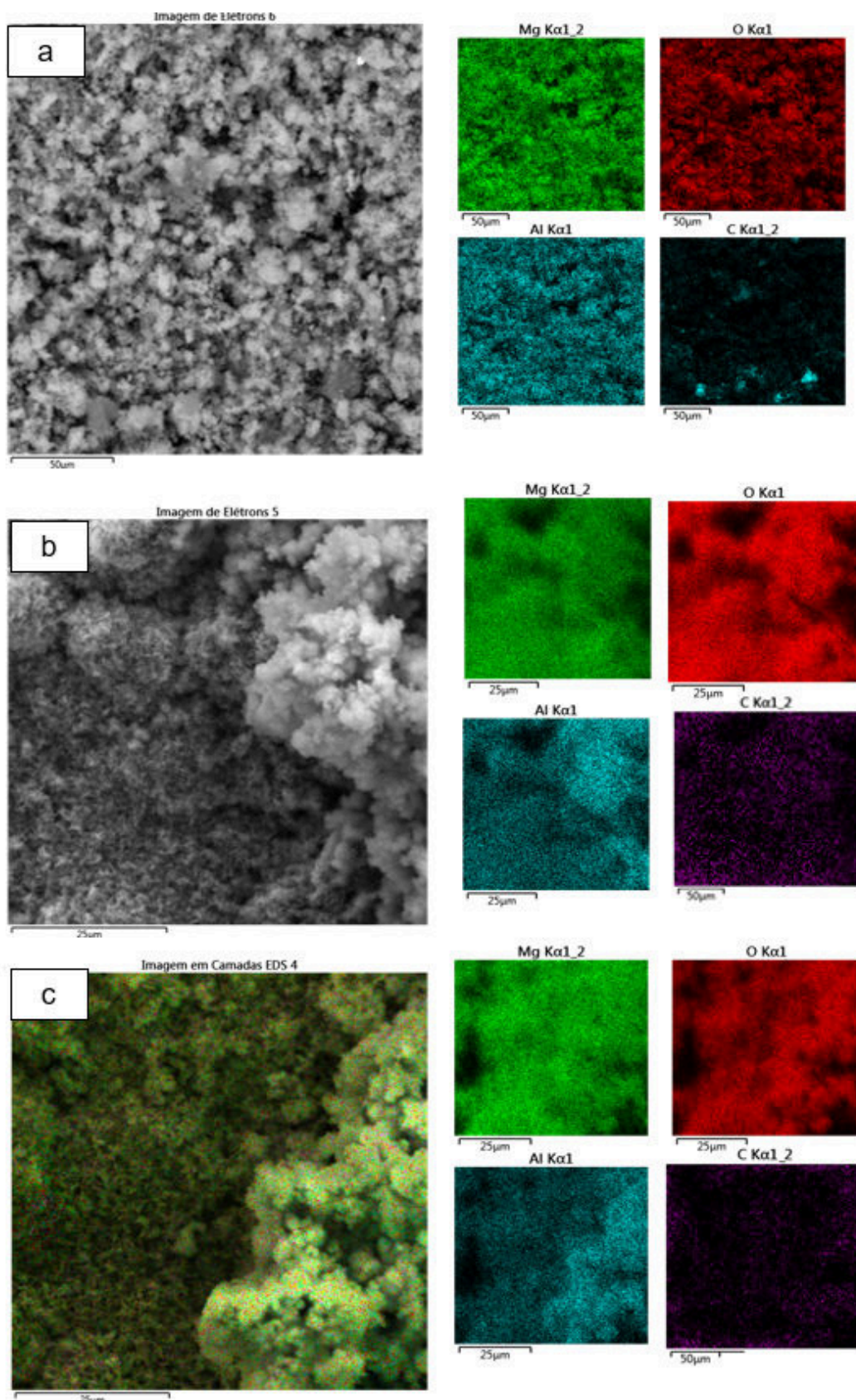
A Figura 59 apresenta os detalhes da morfologia das superfícies, onde pode ser observado que as estruturas hierárquicas micro-nanométrica não foi afetada pela introdução dos ácidos.

Figura 59 – Detalhes das superfícies: (a) MgE; (b) MgL e (c) MgM.



Diferentemente do filme ZnAl HDL, não é visível nas imagens, estruturas que possam sugerir depósito localizado dos ácidos carboxílicos. A Figura 60 mostra os elementos presentes nos revestimentos através de mapeamento químico. Ao contrário das amostras de zinco, não há indícios de formação de óxido, assim como não há acúmulos de deposição de C. Acredita-se que a distribuição dos ácidos carboxílicos e formação de sais orgânicos deu-se de forma mais uniforme sobre o filme MgAl HDL.

Figura 60 – Mapeamento de elementos por EDS das superfícies: (a) MgE; (b) MgL e (c) MgM.



Os altos teores de oxigênio em MgE, MgL e MgM (Tabela 9) sugerem que a micro nano-estrutura refinada formada pelo filme HDL promoveu uma maior retenção de ar na superfície porosa.

Tabela 9 – Composição das superfícies de MgAl HDL após redução de energia superficial em ácido carboxílico por 1,5h, % em massa.

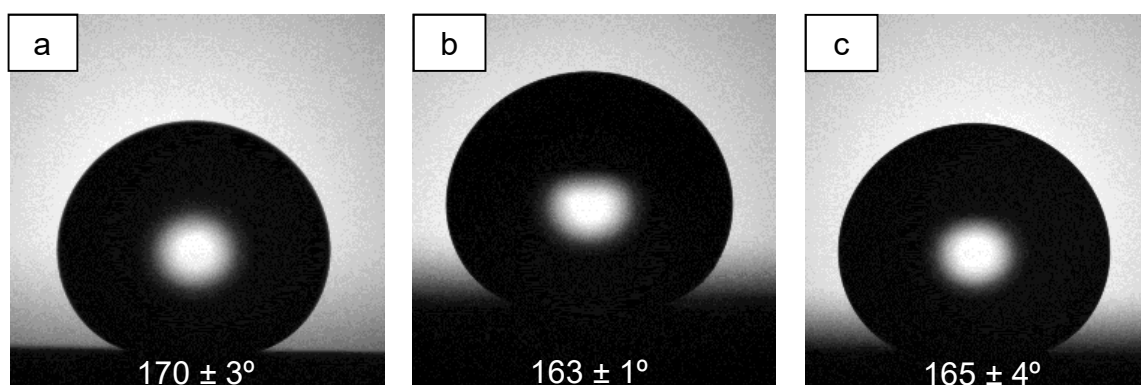
	Al	C	Mg	O	N
MgE	6,07	4,38	24,42	59,75	4,57
MgL	5,86	3,73	28,77	56,92	4,73
MgM	7,34	4,39	25,65	58,31	4,31

5.3.3.1 Ângulo de contato e Ângulo de deslizamento

Os altos valores de ângulo de contato obtidos nas superfícies modificadas a partir do filme de MgAl HDL (Figura 61) sugerem que houve uma retenção de ar nos poros da superfície e uma interação entre gota e substrato que atende o modelo Cassie-Baxter. O aumento da área superficial, através de estruturas mais refinadas, permitiu uma maior capacidade de adsorção dos agentes redutores de energia de superfície. Nota-se que, como para as amostras de ZnAl HDL, os ângulos são maiores para as modificações com agentes de maior cadeia carboxílica.

As superfícies MgE, MgL e MgM apresentaram valores de ângulo de deslizamento iguais a $AD_E = 3 \pm 2^\circ$, $AD_L = 5 \pm 2^\circ$ e $AD_M = 4 \pm 3^\circ$

Figura 61 – Ângulos de contato das superfícies: (a) MgE, (b) MgL e (c) MgM



5.4 AVALIAÇÃO DAS PROPRIEDADES ANTICORROSIVAS E AUTOLIMPEZA

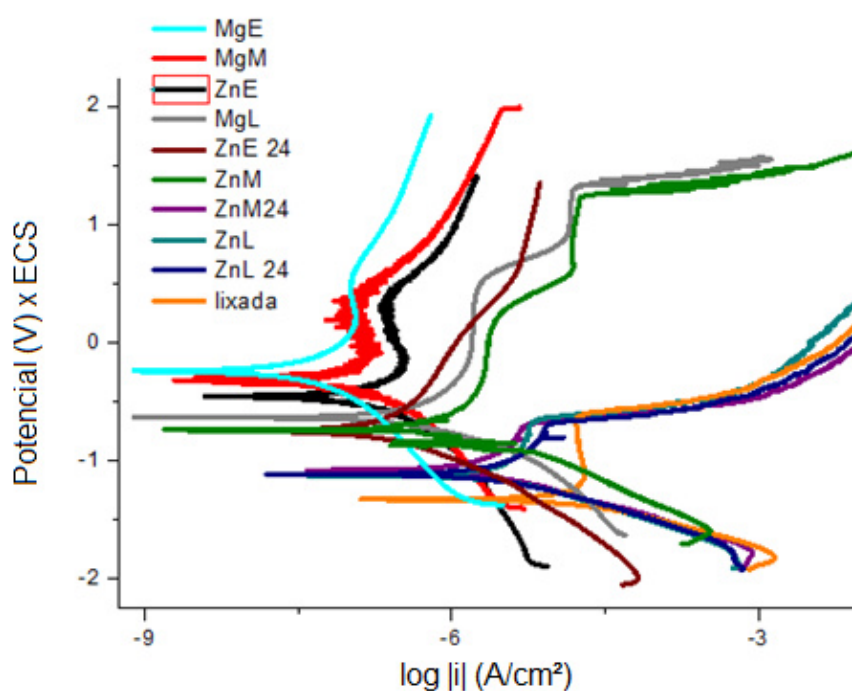
5.4.1 Proteção Anticorrosiva

A avaliação da resistência à corrosão dos revestimentos super-hidrofóbicos foi realizada através de polarização potenciodinâmica linear em NaCl (3,5%). As curvas de polarização obtidas estão apresentadas na Figura 61.

A amostra lixada apresentou o comportamento típico de um material passivo, onde inicialmente se obtém uma redução da densidade de corrente anódica, seguida pela passivação e aumento da densidade de corrente, que caracteriza o fenômeno de corrosão por pite, associado à formação de corrosão localizada por pite. (DA SILVA et al., 2019; GENTIL, 2011.)

Como pode ser visto na Figura 61, todas as superfícies obtidas apresentaram um aumento nos valores de potencial de corrosão e uma diminuição nos valores de densidade de corrente anódica, em relação à superfície lixada, indicando que os revestimentos super-hidrofóbicos foram eficientes na proteção anticorrosiva. O resultado apresentado pela amostra MgE indicou a melhor condição em termos de resistência à corrosão.

Figura 62 – Curvas de polarização potenciodinâmica para a liga de alumínio AA5052 após tratamento em filme HDL e ácido carboxílico



Como explicam Forooshani, Aliofkhazraei e Rouhaghdam (2017), o aumento do caráter protetivo das superfícies ocorre devido à repelência à água, que impede o eletrólito de reagir com as áreas anódicas e catódicas do material, deste modo, limitando a formação de células eletroquímicas. Assim, pode-se confirmar a relação entre ângulo de contato e proteção anticorrosiva.

Os parâmetros de Taffel, obtidos através das curvas de polarização, permitem uma melhor análise da resistência à corrosão dos revestimentos obtidos. Esses valores estão apresentados na Tabela 10 abaixo.

Tabela 10 – Valores de potencial de corrosão (E_{corr}) e densidade de corrente de corrosão (i_{corr}) das SSHF

	E_{corr} (V x ECS)	i_{corr} (A/cm ²)	AC
MgE	-0,24	3,32E ⁻⁹	170°
MgM	-0,34	4,15E ⁻⁸	165°
ZnE	-0,50	7,05E ⁻⁹	164°
MgL	-0,64	3,43E ⁻⁷	163°
ZnE24	-0,72	1,90E ⁻⁸	162°
ZnM	-0,75	2,42E ⁻⁷	162°
ZnM24	-1,12	3,79E ⁻⁶	160°
ZnL24	-1,14	1,21E ⁻⁵	158°
ZnL	-1,18	6,19E ⁻⁶	160°
Lixada	-1,35	3,30E ⁻⁵	75°

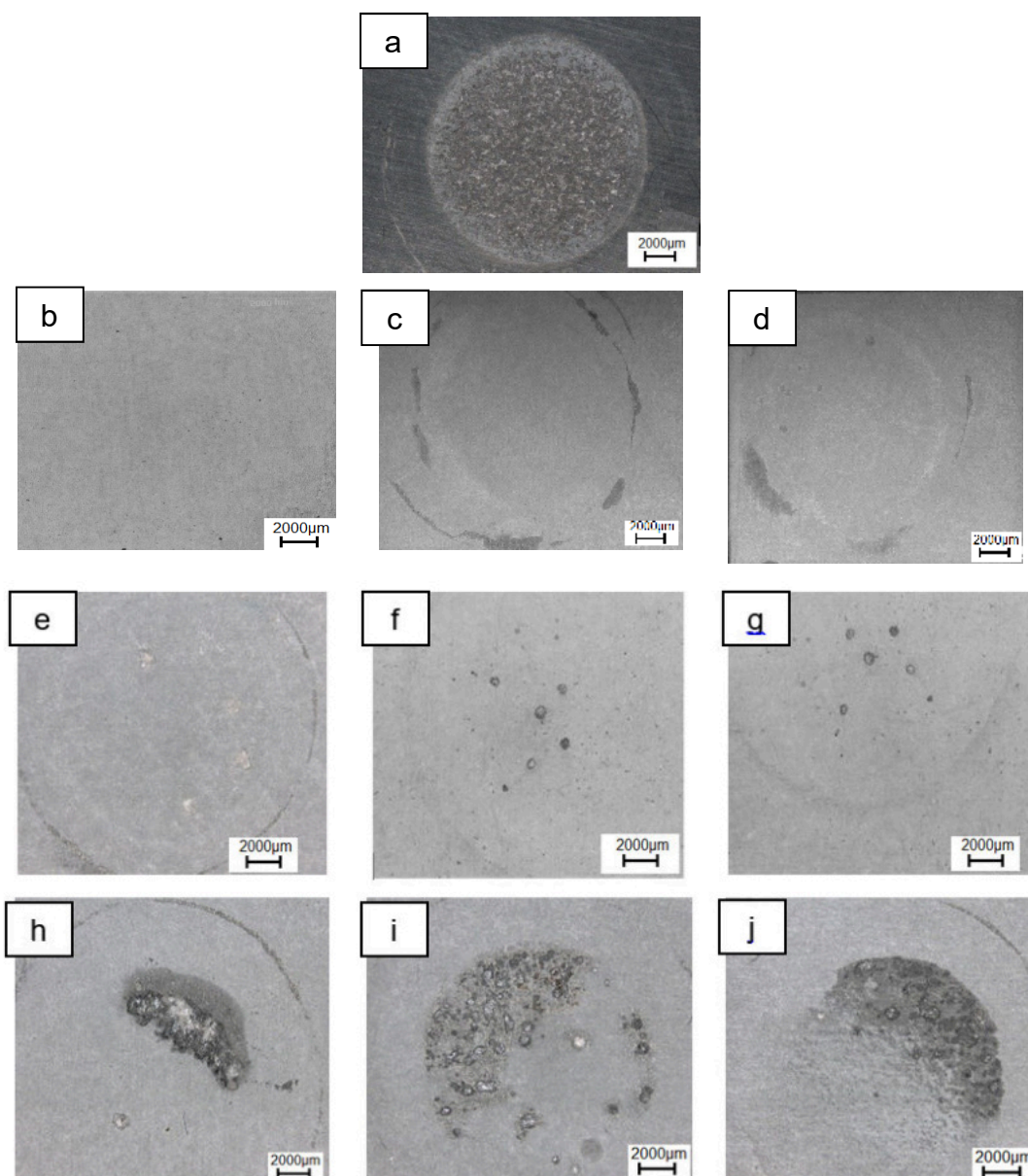
Através da tabela, é possível notar a relação entre os ângulos de contato e a proteção anticorrosiva. Superfícies com maiores AC apresentam um aumento dos valores de potencial de corrosão, E_{corr} , assim como uma diminuição de corrente de corrosão, i_{corr} , indicando uma menor susceptibilidade da superfície à corrosão localizada.

As curvas de polarização foram associadas a imagens das superfícies obtidas por microscopia óptica após o ensaio eletroquímico, mostradas na Figura 62.

É possível observar que MgE e MgM permaneceram intactas após o ensaio eletroquímico. O surgimento de pites e a degradação da superfície tornaram-se mais

intensos, conforme o ângulo de contato diminui, estando de acordo com os dados eletroquímicos obtidos.

Figura 63 – Imagens de microscopia óptica após realização de ensaio eletroquímico em solução de NaCl (3,5% m/v). (a) Lixada; (b) MgE (c) MgM (d) ZnE; (e) MgL; (f) ZnE24; (g) ZnM; (h) ZnM24; (i) ZnL24 e (j) ZnL



A superfície apenas lixada (Figura 62) apresentou processo de corrosão por pite em toda a extensão da superfície, indicando que a liga de alumínio AA5052 mostrou-se susceptível à corrosão localizada.

As superfícies super-hidrofóbicas mostraram-se mais resistentes a ação de cloretos, havendo a redução no aparecimento de escavações e pites decorrentes do processo de corrosão. Resultados semelhantes foram obtidos por Da Silva *et al.* (2019). Ângulos de contato superiores ocasionaram uma menor suscetibilidade da superfície à corrosão por pite, pois reduziram o contato da solução salina na superfície.

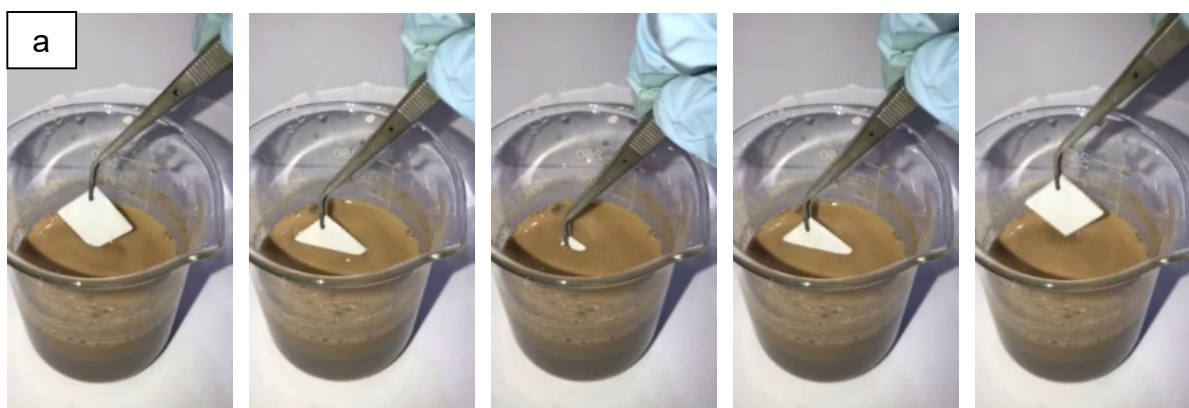
A partir dos resultados obtidos, foi possível identificar que as amostras de melhor condição para os filmes HDL de magnésio e de zinco foram as superfícies modificadas com ácido esteárico. Com isso, realizou-se ensaio de autolimpeza dos revestimentos nas amostras MgE e ZnE.

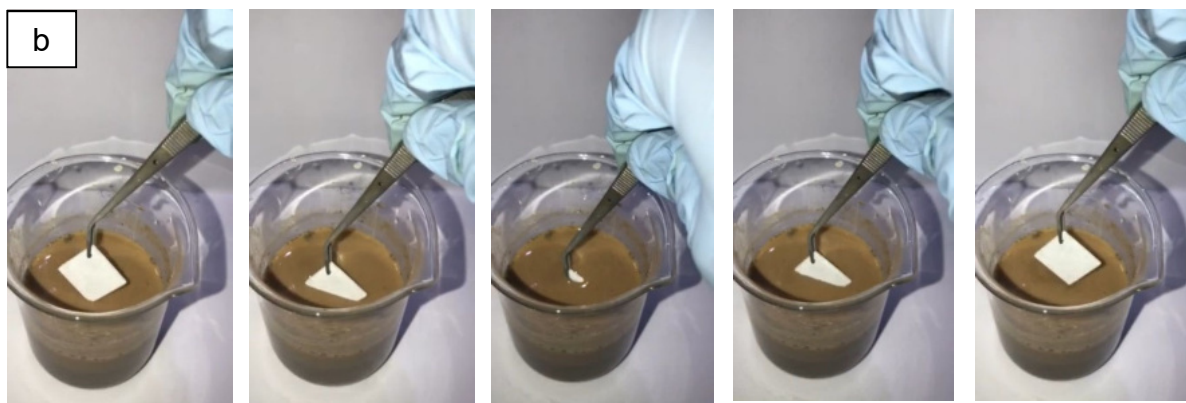
5.4.2 Autolimpeza

Autolimpeza é uma propriedade de superfícies super-hidrofóbicas que apresentam o ângulo de deslizamento inferior a 10° . Todas as superfícies após redução de energia superficial apresentaram valores entre 3° e 7° , sendo caracterizadas como autolimpantes (FÜRSTNER *et al.*, 2005).

A Figura 60 mostra o comportamento das amostras ZnE e MgE em água lamacenta. É possível notar que imediatamente após a remoção da amostra do líquido, a superfície não apresenta nenhuma sujeira comprovando a baixa aderência da água no substrato.

Figura 64 – Demonstração do caráter autolimpante das SSHF: (a) ZnE e (b) MgE





6 CONCLUSOES

- Os resultados obtidos confirmaram a influência do tipo de filme HDL e do agente redutor de energia superficial na obtenção de superfícies super-hidrofóbicas.
- Os procedimentos de modificação química com nitrato de Mg e nitrato de Zn permitiram a obtenção de filmes de HDL depositados na superfície da liga Al AA5052, o que foi confirmado por meio de DRX e EDS. A partir da formação de filmes HDL, foi possível obter superfícies porosas com estruturas hierárquicas micro-nanométricas homogeneamente distribuídas.
- O MgAl HDL exibiu uma morfologia mais refinada de microesferas, semelhantes a flores, com pétalas de paredes nanométricas de espessuras até 30nm. O ZnAl HDL apresentou uma estrutura de flores micrométrica com pétalas lamelares de espessura até 90nm e nanobastões aglomerados formando uma estrutura de estrela. Através de DRX e EDS, foi possível associar a estrutura de estrela à presença de ZnO.
- A super-hidrofobicidade foi alcançada após a redução de energia de superfície por meio de modificação química com ácidos carboxílicos. Todas as superfícies modificadas apresentaram caráter super-hidrofóbico, com um aumento de $AC=0^\circ$ (filmes HDL) para $AC>150^\circ$.
- As estruturas mais refinadas do filme MgAl HDL resultaram em uma maior área superficial e, conseqüentemente, maior capacidade adsortiva para os agentes redutores superficiais, o que foi confirmado por uma maior homogeneidade do elemento C nas amostras MgE, MgL e MgM. As amostras obtidas a partir de ZnAl LDH apresentaram um acúmulo de deposição de ácido carboxílico no topo de suas estruturas.
- O tipo de morfologia obtido através do filme HDL influenciou a molhabilidade das superfícies. As estruturas obtidas nas amostras MgE, MgL e MgM permitiram uma maior retenção de ar, que associado à maior adsorção do agente redutor de superfície, promoveu maiores ângulos de contato quando comparado à ZnE, ZnL e ZnM, respectivamente.
- O tempo de imersão no agente redutor de superfície causou uma diminuição nos valores de AC obtidos. As amostras ZnE24, ZnL24 e ZnM24 apresentaram um aumento na heterogeneidade da superfície e no acúmulo de ácido carboxílico nas estruturas.

- Observou-se a influência do tamanho da cadeia carbônica na obtenção de SSHF. Para o mesmo HDL e tempo de imersão, o ácido esteárico promoveu superfícies com maiores ângulos de contato, seguido do ácido mirístico e do ácido láurico.
- Todas as superfícies apresentaram ângulos de deslizamento inferiores a 10°. As superfícies totalmente limpas após imersão em água lamacenta comprovam o caráter autolimpante dos revestimentos obtidos.
- Foi observada uma maior resistência à corrosão para as superfícies com maiores ângulos de contato, obtendo maiores valores de E_{corr} e menores valores de i_{corr} . O melhor desempenho foi apresentado pela amostra MgM, que apresentou um ângulo de contato $AC = 170^\circ$. A diminuição do contato entre gota e substrato, através de maiores valores de AC, reduz a formação de pilhas ativo-passiva, diminuindo a suscetibilidade do material à corrosão localizada.
- Os revestimentos desenvolvidos neste trabalho mostram uma forte possibilidade de aplicação tecnológica para a proteção contra a corrosão de materiais metálicos, principalmente materiais passiváveis como o alumínio que são suscetíveis à ação de íons cloretos.

7 PERSPECTIVAS FUTURAS

- Avaliar a propriedade anticorrosiva através de outras técnicas eletroquímicas, como impedância (EIE);
- Analisar as superfícies expostas a ambientes agressivos, como o ambiente marinho;
- Estudar a influência do tempo de imersão na deposição do filme HDL;
- Analisar os parâmetros de rugosidade dos filmes HDL e superfícies modificadas com ácido carboxílico;
- Realizar estudos sobre a aderência do revestimento;

REFERÊNCIAS

ABAL, Associação Brasileira do Alumínio. **Fundamentos e aplicação do alumínio**. São Paulo: ABAL, 2007.

ABAL, Associação Brasileira do Alumínio. **Perfil da Indústria Brasileira do Alumínio**. São Paulo, 201-. Disponível em: <<http://www.abal.org.br/estatisticas/nacionais/perfil-da-industria/>>. Acesso em: 29 abr. 2019.

ABAL, Associação Brasileira do Alumínio. **Vantagens do Alumínio**. São Paulo. Brasil. 201-. Disponível em: <<http://abal.org.br/aluminio/vantagens-do-aluminio/>>. Acesso em: 29 abr. 2019.

AHMAD Z. **Principles of Corrosion Engineering and Corrosion Control**. Oxford: Elsevier. 2006.

ALIBAKHSHI, E.; GHASEMI, E.; MAHDAVIAN, M.; RAMEZANZADEH, B.; FARASHI, S. Active corrosion protection of Mg-Al-PO₄3- HDL nanoparticle in silane primer coated with epoxy on mild steel. **Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers**, [s.l.], v. 75, p. 248-262, 2017.

ARAUJO, A. O. D. **Desenvolvimento e caracterização de revestimento biomimético super-hidrofóbico retentor de camada de ar baseado na planta aquática salvinia para redução de arrasto hidrodinâmico**. 2018. Dissertação (Mestrado em Engenharia) – Escola de Engenharia, Universidade Federal do Rio Grande do Sul. Porto Alegre.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **ABNT NBR ISO 209: alumínio e suas ligas – Composição química**. Rio de Janeiro: ABNT, 2010.

BARTHOLOTT, W.; MAIL, M.; NEINHUIS, C. Superhydrophobic hierarchically structured surfaces in biology: evolution, structural principles and biomimetic applications. **Philosophical Transactions of the Royal Society A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences**, [s.l.], v. 374, n. 2073, p. 20160191, 2016.

BARTHLOTT, W.; MAIL, M.; BHUSHAN, B.; KOCH, K. Plant surfaces: structures and functions for biomimetic innovations. **Nano-Micro Letters**, [s.l.], v. 9, n. 2, p. 23, 2017.

BARTHLOTT, W; NEINHUIS, C. Purity of the sacred lotus, or escape from contamination in biological surfaces. **Planta**, [s.l.], v. 202, n. 1, p. 1-8, 1997.

BETHENCOURT, M.; BOTANA, F. J.; CAUQUI, M. A.; MARCOS, M.; RODRIGUEZ, M. A.; RODRIGUEZ-IZQUIERDO, J. M. A. Science and engineering of superhydrophobic surfaces: Review of corrosion resistance, chemical and mechanical stability. **Journal of alloys and compounds**, [s.l.], v. 250, n. 1-2, p. 455-460, 1997.

BHOWMIK, A; MISHRA, D. A comprehensive study of an aluminum alloy AL-AA5052. **Advance Physics Letter**, [s.l.], v. 3, p. 20-22, 2016.

BRASSARD, J. D.; SARKAR, D. K.; PERRON, J.; AUDIBERT-HAYET, A.; MELOT, D. Nano-micro structured superhydrophobic zinc coating on steel for prevention of corrosion and ice adhesion. **Journal of colloid and interface science**, [s.l.], v. 447, p. 240-247, 2015.

CASSIE, A. B. D.; BAXTER, S. Wettability of porous surfaces. **Transactions of the Faraday society**, [s.l.], v. 40, p. 546-551, 1944.

CELIA, E.; DARMANIN, T.; DE GIVENCHY, E. T.; AMIGONI, S.; GUITTARD, F. Recent advances in designing superhydrophobic surfaces. **Journal of colloid and interface science**, [s.l.], v. 402, p. 1-18, 2013.

CHEN, C.; YANG, S.; LIU, L.; XIE, H.; LIU, H.; ZHU, L.; XU, X. A green one-step fabrication of superhydrophobic metallic surfaces of aluminum and zinc. **Journal of Alloys and Compounds**, [s.l.], v. 711, p. 506-513, 2017.

CHEN, K.; WU, Y.; ZHOU, S.; WU, L. Recent development of durable and self-healing surfaces with special wettability. **Macromolecular rapid communications**, [s.l.], v. 37, n. 6, p. 463-485, 2016.

COHEN, N.; DOTAN, A.; DODIUK, H.; KENIG, S. Superhydrophobic coatings and their durability. **Materials and Manufacturing Processes**, [s.l.], v. 31, n. 9, p. 1143-1155, 2016.

DA SILVA, R. G.; VIEIRA, M. R.; MALTA, M. I.; DA SILVA, C. H.; DE OLIVEIRA, S. H.; SEVERINO FILHO, L. U. Effect of initial surface treatment on obtaining a superhydrophobic surface on 5052 aluminum alloy with enhanced anticorrosion properties. **Surface and Coatings Technology**, [s.l.], v. 369, p. 311-322, 2019.

DARBAND, G. B.; ALIOFKHAZRAEI, M.; KHORSAND, S.; SOKHANVAR, S.; KABOLI, A. Science and engineering of superhydrophobic surfaces: Review of corrosion resistance, chemical and mechanical stability. **Arabian Journal of Chemistry**, [s.l.], 2018.

DARMANIN, T.; GUITTARD, F. Superhydrophobic and superoleophobic properties in nature. **Materials Today**, [s.l.], v. 18, n. 5, p. 273-285, 2015.

DAVIS, J.R. (Ed). **Corrosion of aluminum and aluminum alloys**. Ohio: Asm International, 1999.

DE SOUSA, P. V. F. **Preparo e avaliação do hidróxido duplo lamelar MgZnAl-fe calcinado no processo de adsorção-fotodegradação do corante alaranjado de metila**. 2015. Dissertação (Mestrado em Agroquímica) – Universidade Federal de Viçosa, Viçosa.

DONG, T.; MCCARTHY, T. J. Superhydrophobic, Low-Hysteresis Patterning Chemistry for Water-Drop Manipulation. **ACS Applied Materials Interfaces**, [s.l.], v. 9, n. 47, p. 41126-41130, 2017.

DUTTA, K.; DAS, S.; PRAMANIK, A. Concomitant synthesis of highly crystalline Zn–Al layered double hydroxide and ZnO: phase interconversion and enhanced photocatalytic activity. **Journal of Colloid and Interface Science**, [s.l.], v. 366, n. 1, p. 28-36, 2012.

EDALATPOUR, M.; LIU, L.; JACOBI, A. M.; EID, K. F.; SOMMERS, A. D. Managing water on heat transfer surfaces: A critical review of techniques to modify surface wettability for applications with condensation or evaporation. **Applied Energy**, [s.l.], v. 222, p. 967-992, 2018.

ESCOBAR, A. M.; LLORCA-ISERN, N. Superhydrophobic coating deposited directly on aluminum. **Applied Surface Science**, [s./], v. 305, p. 774-782, 2014.

FALLEIROS, N. A. **Corrosão e Proteção dos Materiais**. São Paulo, 201-. Disponível em: <http://www.pmt.usp.br/lpe/Corrosao/12_Intergranular.pdf>. Acesso: em 28 abr. 2019.

FAZHI Z, LILI Z, HONGYUN C, SAILONG X, DAVID GE, XUE DP. Corrosion resistance of superhydrophobic layered double hydroxide films on aluminum. **Angewandte Chemie**, [s./], v. 120, n. 13, p. 2500-2503, 2008.

FEN Z, CHANG-LEI Z, LIANG S, RONG-CHANG Z, LAN-YUE C, HONG-ZHI C. Corrosion resistance of superhydrophobic Mg–Al layered double hydroxide coatings on aluminum alloys. **Acta Metallurgica Sinica (English Letters)**, [s./], v. 28, n. 11, p. 1373-1381, 2015.

FERREIRA, L. M. V. **Revestimentos hidrofóbicos**. 2013. Dissertação de Mestrado – Faculdade de Ciências e Tecnologia de Lisboa, Lisboa.

FOROOSHANI, H. M.; ALIOFKHAZRAEI, M.; ROUHAGHDAM, A. S. Superhydrophobic aluminum surfaces by mechanical/chemical combined method and its corrosion behavior. **Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers**, [s./], v. 72, p. 220-235, 2017.

FURMIDGE, C. G. L. Studies at phase interfaces. I. The sliding of liquid drops on solid surfaces and a theory for spray retention. **Journal of colloid science**, [s./], v. 17, n. 4, p. 309-324, 1962.

FÜRSTNER, R.; BARTHLOTT, W.; NEINHUIS, C.; WALZEL, P. Wetting and self-cleaning properties of artificial superhydrophobic surfaces. **Langmuir**, [s./], v. 21, n. 3, p. 956-961, 2005.

GADELMAWLA, E. S.; KOURA, M. M.; MAKSOUD, T. M. A.; ELEWA, I. M.; SOLIMAN, H. H. Roughness parameters. **Journal of materials processing Technology**, [s./], v. 123, n. 1, p. 133-145, 2002.

GAO, L.; MCCARTHY, T.J. Contact angle hysteresis explained. **Langmuir**, [s./], v. 22, n. 14, p. 6234-6237, 2006.

GENTIL, V. **Corrosão**. 6. Ed. Rio de Janeiro: Livros tecnicos e cientificos, 2011.

GRAHAM, A. H.; ROBBINS, J.; BOWEN, C. R.; TAYLOR, J. Commercialisation of CMOS integrated circuit technology in multi-electrode arrays for neuroscience and cell-based biosensors. **Sensors**, [s./], v. 11, n. 5, p. 4943-4971, 2011.

GUITTARD, F; DARMANIN, T. **Bioinspired Superhydrophobic Surfaces: Advances and Applications with Metallic and Inorganic Materials**. Singapore: Pan Stanford, 2017.

GUO, X.; XU, S.; ZHAO, L.; LU, W.; ZHANG, F.; EVANS, D. G.; DUAN, X. One-step hydrothermal crystallization of a layered double hydroxide/alumina bilayer film on aluminum and its corrosion resistance properties. **Langmuir**, [s./], v. 25, n. 17, p. 9894-9897, 2009.

GUO, Y.; WANG, Q.; WANG, T. Facile fabrication of superhydrophobic surface with micro/nanoscale binary structures on aluminum substrate. **Applied Surface Science**, [s./], v. 257, n. 13, p. 5831-5836, 2011.

HAIFENG Z, LIANG Y, XIAOWEI L, RUI W, YANG W, ZHIWEN W. Wetting behavior and drag reduction of superhydrophobic layered double hydroxides films on aluminum. **Applied Surface Science**, [s./], v. 380, p. 178-184, 2016.

HAMEDANI, N. F.; FARZANEH, F. Synthesis of ZnO nanocrystals with hexagonal (Wurtzite) structure in water using microwave irradiation. **Journal of Sciences, Islamic Republic of Iran**, [s./], v. 17, n. 3, p. 231-234, 2006.

HAN, Z.; MU, Z.; YIN, W.; LI, W.; NIU, S.; ZHANG, J.; REN, L. Biomimetic multifunctional surfaces inspired from animals. **Advances in Colloid and Interface Science**, [s./], v. 234, p. 27-50, 2016.

HOSHINO, K.; FURUYA, S.; BUCHHEIT, R.G. Effect of NO₃⁻ Intercalation on Corrosion Resistance of Conversion Coated Zn-Al-CO₃ HDLs on

Electrogalvanized Steel. **Journal of The Electrochemical Society**, [s.], v. 165, n. 9, p. C461-C468, 2018.

HUANG, Y.; SARKAR, D. K.; CHEN, X. G. A one-step process to engineer superhydrophobic copper surfaces. **Materials letters**, [s.], v. 64, n. 24, p. 2722-2724, 2010.

HUANG, Y.; SARKAR, D. K.; CHEN, X. G. Superhydrophobic aluminum alloy surfaces prepared by chemical etching process and their corrosion resistance properties. **Applied Surface Science**, [s.], v. 356, p. 1012-1024, 2015.

JEEVAHAN, J.; CHANDRASEKARAN, M.; JOSEPH, G. B.; DURAIRAJ, R. B.; MAGESHWARAN, G. Superhydrophobic surfaces: a review on fundamentals, applications, and challenges. **Journal of Coatings Technology and Research**, [s.], v. 15, n. 2, p. 231-250, 2018.

JI, S.; RAMADHANTI, P. A.; NGUYEN, T. B.; KIM, W. D.; LIM, H. Simple fabrication approach for superhydrophobic and superoleophobic Al surface. **Microelectronic Engineering**, [s.], v. 111, p. 404-408, 2013.

KRISHNAKUMAR, P. Wetting and spreading phenomena. **Physics**, [s.], v.563, p. 1-12, 2010.

LAPEC – Laboratorio de Pesquisa em Corrosão. **Passividade**. 9f. Apostila. Universidade Federal do Rio Grande do Sul. Porto Alegre, 201-. Disponível em: http://www.ufrgs.br/lapec/wa_files/passividade.pdf. Acesso em: 07 dez. 2018.

LATTHE, S. S.; GURAV, A. B.; MARUTI, C. S.; VHATKAR, R. S. Recent Progress in Preparation of Superhydrophobic Surfaces: A Review. **Journal of Surface Engineered Materials and Advanced Technology**, [s.], v. 2, n. 02, p. 76, 2012.

LATTHE, S.; TERASHIMA, C.; NAKATA, K.; FUJISHIMA, A. Superhydrophobic surfaces developed by mimicking hierarchical surface morphology of lotus leaf. **Molecules**, [s.], v. 19, n. 4, p. 4256-4283, 2014.

LEE, J.; CHOI, C. Superhydrophobic Surfaces for Anti-Corrosion of Aluminum. *Advances in Contact Angle, Wettability and Adhesion*, [s.l.], v. 3, p. 267-298, 2018.

LI, X. M.; 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*, [s.l.], v. 36, n. 8, p. 1350-1368, 2007.

LI, X. W.; ZHANG, Q. X.; GUO, Z.; YU, J. G.; TANG, M. K.; HUANG, X. J. Low-cost and large-scale fabrication of a superhydrophobic AA5052 aluminum alloy surface with enhanced corrosion resistance. *RSC Advances*, [s.l.], v. 5, n. 38, p. 29639-29646, 2015.

LI, X.; ZHANG, Q.; GUO, Z.; SHI, T.; YU, J.; TANG, M.; HUANG, X. Fabrication of superhydrophobic surface with improved corrosion inhibition on 6061 aluminum alloy substrate. *Applied Surface Science*, [s.l.], v. 342, p. 76-83, 2015b.

LI, Y.; LI, S.; ZHANG, Y.; YU, M.; LIU, J. Enhanced protective Zn–Al layered double hydroxide film fabricated on anodized 2198 aluminum alloy. *Journal of Alloys and Compounds*, [s.l.], v. 630, p. 29-36, 2015.

LI, Y.; LI, S.; ZHANG, Y.; YU, M.; LIU, J. Fabrication of superhydrophobic layered double hydroxides films with different metal cations on anodized aluminum 2198 alloy. *Materials Letters*, [s.l.], v. 142, p. 137-140, 2015.

LI, Y.; LI, S.; ZHANG, Y.; YU, M.; LIU, J. Fabrication of superhydrophobic layered double hydroxides films with different metal cations on anodized aluminum 2198 alloy. *Materials Letters*, [s.l.], v. 142, p. 137-140, 2015.

LIU, M.; WANG, S.; JIANG, L. Nature-inspired superwettability systems. *Nature Reviews Materials*, [s.l.], v. 2, n. 7, p. 17036, 2017.

LIU, W.; SUN, L.; LUO, Y.; WU, R.; JIANG, H.; CHEN, Y. LIU, Y. Facile transition from hydrophilicity to superhydrophilicity and superhydrophobicity on aluminum alloy surface by simple acid etching and polymer coating. *Applied Surface Science*, [s.l.], v. 280, p. 193-200, 2013.

LIU, W.; XU, Q.; HAN, J.; CHEN, X.; MIN, Y. A novel combination approach for the preparation of superhydrophobic surface on copper and the consequent corrosion resistance. **Corrosion Science**, [s.l.], v. 110, p. 105-113, 2016.

LU, S.; CHEN, Y.; XU, W.; LIU, W. Controlled growth of superhydrophobic films by sol-gel method on aluminum substrate. **Applied Surface Science**, [s.l.], v. 256, n. 20, p. 6072-6075, 2010.

MARMUR, A.; DELLA VOLPE, C.; SIBONI, S.; AMIRFAZLI, A.; DRELICH, J. W. Contact angles and wettability: Towards common and accurate terminology. **Surface Innovations**, [s.l.], v. 5, n.1, p. 3-8, 2017.

MASSARENTE, M.; SERRANO, A.; MACHADO, L.; HARA, L.; FRAZÃO, V. **Alumínio no Brasil: Transformações nos últimos 15 anos**. Bain Company, Inc.: São Paulo, 2013.

MEHMOOD, U.; AL-SULAIMAN, F. A.; YILBAS, B. S.; SALHI, B.; AHMED, S. H. A.; HOSSAIN, M. K. Superhydrophobic surfaces with antireflection properties for solar applications: A critical review. **Solar Energy Materials and Solar Cells**, [s.l.], v. 157, p. 604-623, 2016.

MENG Z, XIAOLU P, LIANG W, KEWEI G. Insitu grown superhydrophobic Zn-Al layered double hydroxides films on magnesium alloy to improve corrosion properties. **Applied Surface Science**, [s.l.], v. 337, p. 172-177, 2015.

MIWA, M.; NAKAJIMA, A.; FUJISHIMA, A.; HASHIMOTO, K.; WATANABE, T. Effects of the surface roughness on sliding angles of water droplets on superhydrophobic surfaces. **Langmuir**, [s.l.], v. 16, n. 13, p. 5754-5760, 2000.

MONDOLFO, L. F. **Aluminum alloys: structure and properties**. Elsevier. 2013.

MOREIRA, E.F. **Influência do pré-tratamento na ação anticorrosiva de revestimentos híbridos de sol-gel aplicados na liga EN AW-6063**. 2012. 130f. Dissertação (Mestrado) – Especialização em Química Tecnológica, Núcleo de Materiais Metálicos, Departamento de Materiais do Laboratório Nacional de Engenharia Civil, Universidade de Lisboa, Lisboa.

NOSONOVSKY, M.; ROHATGI, P. K. Biomimetics in materials science: self-healing, self-lubricating, and self-cleaning materials. **Springer Science Business Media**, [s./], v.152, 2011.

OLIVEIRA, L. R. **Modelagem bidimensional de hidrofobicidade e superhidrofobicidade em superfícies de pilares**. 2010. Dissertação (Mestrado em Física) – Centro de Ciencias Naturais e Exatas, Universidade Federal de Santa Maria, Santa Maria.

PENG, S.; BHUSHAN, B. Mechanically durable superoleophobic aluminum surfaces with microstep and nanoreticula hierarchical structure for self-cleaning and anti-smudge properties. **Journal of colloid and interface Science**, [s./], v. 461, p. 273-284, 2016.

PONTE, H. de A. **Fundamentos da Corrosão**. Apostila. Curitiba, 2003.

RODRIGUEZ, R. M. H. P. **Formação de óxidos nos revestimentos de alumínio depositados por aspersão térmica**. 2003. Tese (Doutorado em Engenharia e Ciencia dos Materiais) – Universidade Federal do Paraná. Curitiba.

RUAN, M.; LI, W.; WANG, B.; DENG, B.; MA, F.; YU, Z. Preparation and anti-icing behavior of superhydrophobic surfaces on aluminum alloy substrates. **Langmuir**, [s./], v. 29, n. 27, p. 8482-8491, 2013.

SCARABOTTO, M. **Estudo da corrosão nas ligas de alumínio 3105 e AA5052. Dissertação de Mestrado em Engenharia**. 2018. Dissertação (Mestrado em Engenharia) – Escola de Engenharia, Universidade Federal do Rio Grande do Sul. Porto Alegre.

SCARRATT, L. R.; STEINER, U.; NETO, C. A review on the mechanical and thermodynamic robustness of superhydrophobic surfaces. **Advances in colloid and interface science**, [s./], v. 246, p. 133-152, 2017.

SHIRTCLIFFE, N. J.; MCHALE, G.; ATHERTON, S.; NEWTON, M. I. An introduction to superhydrophobicity. **Advances in colloid and interface science**, [s./], v. 161, n.1-2, p. 124-138, 2010.

SHIXIANG L, YILING C, WENGUO X, WEI L. Controlled growth of superhydrophobic films by sol–gel method on aluminum substrate. **Applied Surface Science**, [s.], v.256, n. 20, p. 6072-6075, 2010.

SI, Y.; GUO, Z. Superhydrophobic nanocoatings: from materials to fabrications and to applications. **Nanoscale**, [s.], v. 7, n. 14, p. 5922-5946, 2015.

SIMPSON, J.T.; HUNTER, S.R.; AYTUG, T. Superhydrophobic materials and coatings: a review. **Reports on Progress in Physics**, [s.], v. 78, n. 8, p. 086501, 2015.

SU, B.; TIAN, Y.; JIANG, L. Bioinspired interfaces with superwettability: from materials to chemistry. **Journal of the American Chemical Society**, [s.], v. 138, n. 6, p. 1727-1748, 2016.

SUN, J.; BHUSHAN, B. Nanomanufacturing of bioinspired surfaces. **Tribology International**, [s.], v. 129, p. 67-74, 2019.

TIAN, X.; VERHO, T.; RAS, R. H. Moving superhydrophobic surfaces toward real-world applications. **Science**, [s.], v. 352, n. 6282, p. 142-143, 2016.

WANG, B.; ZHANG, L.; SU, Y.; XIAO, Y.; LIU, J. Corrosion behavior of 5A05 aluminum alloy in NaCl solution. **Acta Metallurgica Sinica (English Letters)**, [s.], v. 26, n. 5, p. 581-587, 2013.

WANG, F; GUO, Z. Insitu growth of durable superhydrophobic Mg–Al layered double hydroxides nanoplatelets on aluminum alloys for corrosion resistance. **Journal of Alloys and Compounds**, [s.], v. 767, p. 382-391, 2018.

WANG, N.; XIONG, D.; DENG, Y.; SHI, Y.; WANG, K. Mechanically robust superhydrophobic steel surface with anti-icing, UV-durability, and corrosion resistance properties. **ACS applied materials interfaces**, [s.], v. 7, n. 11, p. 6260-6272, 2015.

WANG, S.; LIU, K.; YAO, X.; JIANG, L. Bioinspired surfaces with superwettability: new insight on theory, design, and applications. **Chemical reviews**, [s.], v. 115, n. 16, p. 8230-8293, 2015.

WANG, Z.; ELIMELECH, M.; LIN, S. Environmental applications of interfacial materials with special wettability. **Environmental science technology**, [s.l.], v. 50, n.5, p. 2132-2150, 2016.

WEI, Z.; JIANG, D.; CHEN, J.; REN, S.; LI, L. Fabrication of mechanically robust superhydrophobic aluminum surface by acid etching and stearic acid modification. **Journal of adhesion science and Technology**, [s.l.], v. 31, n. 21, p. 2380-2397, 2017.

WEN, G.; GUO, Z.; LIU, W. Biomimetic polymeric superhydrophobic surfaces and nanostructures: from fabrication to applications. **Nanoscale**, [s.l.], v. 9, n. 10, p. 3338-3366, 2017.

WEN, L; TIAN, Y; JIANG, L. Bioinspired super-wettability from fundamental research to practical applications. **Angewandte Chemie International Edition**, [s.l.], v. 54, n. 11, p. 3387-3399, 2015.

WENZEL, R.N. Resistance of solid surfaces to wetting by water. **Industrial Engineering Chemistry**, [s.l.], v. 28, n. 8, p. 988-994, 1936.

WOLYNEC, S. **Técnicas Eletroquímicas em Corrosão**. Vol. 49. São Paulo: Edusp, 2003.

WU, L.; PAN, F.; LIU, Y.; ZHANG, G.; TANG, A.; ATRENS, A. Influence of pH on the growth behaviour of Mg–Al HDL films. **Surface Engineering**, [s.l.], v. 34 n. 9, p. 674-681, 2018.

WU, R.; CHAO, G.; JIANG, H.; HU, Y.; PAN, A. The superhydrophobic aluminum surface prepared by different methods. **Materials Letters**, [s.l.], v. 142, p. 176-179, 2015.

XIAOXIAO G, FAZHI Z, DAVID GE, XUE D. Layered double hydroxide films: synthesis, properties and applications. **Chemical Communications**, [s.l.], v. 46, n. 29, p. 5197-5210, 2010.

XIE, D.; LI, W. A novel simple approach to preparation of superhydrophobic surfaces of aluminum alloys. **Applied Surface Science**, [s.l.], v. 258, n. 3, p. 1004-1007, 2011.

YANG, J.; LI, W. Preparation of superhydrophobic surfaces on Al substrates and the anti-icing behavior. **Journal of Alloys and Compounds**, [s.l.], v. 576, p. 215-219, 2013.

YE, X.; JIANG, Z.; LI, L.; XIE, Z. H. In-Situ Growth of NiAl-Layered Double Hydroxide on AZ31 Mg Alloy towards Enhanced Corrosion Protection. **Nanomaterials**, [s.l.], v. 8, n. 6, p. 411, 2018.

YONGGANG G, QIHUA W, TINGMEI W. Facile fabrication of superhydrophobic surface with micro/nanoscale binary structures on aluminum substrate. **Applied Surface Science**, [s.l.], v. 257, n. 13, p. 5831-5836, 2011.

ZAK, A. K.; MAJID, W. A.; ABRISHAMI, M. E.; YOUSEFI, R. X-ray analysis of ZnO nanoparticles by Williamson–Hall and size–strain plot methods. **Solid State Sciences**, [s.l.], v. 13, n. 1, p. 251-256, 2011.

ZHANG, D.; WANG, L.; QIAN, H.; LI, X. Superhydrophobic surfaces for corrosion protection: a review of recent progresses and future directions. **Journal of Coatings Technology and Research**, [s.l.], v. 13, n. 1, p. 11-29, 2016.

ZHANG, F.; LIU, Z. G.; ZENG, R. C.; LI, S. Q.; CUI, H. Z.; SONG, L.; HAN, E. H. Corrosion resistance of Mg–Al-HDL coating on magnesium alloy AZ31. **Surface and Coatings Technology**, [s.l.], v. 258, p. 1152-1158, 2014.

ZHANG, F.; SUN, M.; XU, S.; ZHAO, L.; ZHANG, B. Fabrication of oriented layered double hydroxide films by spin coating and their use in corrosion protection. **Chemical Engineering Journal**, [s.l.], v. 141, n. 1-3, p. 362-367, 2008.

ZHANG, F.; ZHANG, C. L.; LIANG, S. O. N. G.; ZENG, R. C.; LIU, Z. G.; CUI, H. Z. Corrosion of in-situ grown MgAl-HDL coating on aluminum alloy. **Transactions of Nonferrous Metals Society of China**, [s.l.], v. 25, n. 10, p. 3498-3504, 2015.

ZHANG, H.; YIN, L.; LIU, X.; WENG, R.; WANG, Y.; WU, Z. Wetting behavior and drag reduction of superhydrophobic layered double hydroxides films on aluminum. **Applied Surface Science**, [s.l.], v. 380, p. 178-184, 2016.

ZHANG, M.; FENG, S.; WANG, L.; ZHENG, Y. Lotus effect in wetting and self-cleaning. **Biotribology**, [s.l.], v. 5, p. 31-43, 2016.

ZHANG, P.; LV, F. Y. A review of the recent advances in superhydrophobic surfaces and the emerging energy-related applications. **Energy**, [s.l.], v. 82, p. 1068-1087, 2015.

ZHANG, X.; SHI, F.; NIU, J.; JIANG, Y.; WANG, Z. Superhydrophobic surfaces: from structural control to functional application. **Journal of Materials Chemistry**, [s.l.], v. 18, n.6, 621-633, 2008.

ZHANG, X.; ZHANG, P.; WU, Z.; ZHANG, Z. Facile fabrication of stable superhydrophobic films on aluminum substrates. **Journal of Materials Science**, [s.l.], v. 47, n. 6, p. 2757-2762, 2012.

ZHANG, Y.L.; XIA, H.; KIM, E.; SUN, H.B. Recent developments in superhydrophobic surfaces with unique structural and functional properties. **Soft Matter**, [s.l.], v. 8, n. 44, p. 11217-11231, 2012.