



**UNIVERSIDADE FEDERAL DE PERNAMBUCO
CENTRO DE TECNOLOGIA E GEOCIÊNCIAS
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA MECÂNICA**

**Modificação química da liga de alumínio 5052 para obtenção de superfícies
super-hidrofóbicas**

CARLOS HENRIQUE DA SILVA

Recife
2016

CARLOS HENRIQUE DA SILVA

**Modificação química da liga de alumínio 5052 para obtenção de superfícies
super-hidrofóbicas**

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado à
Universidade Federal de Pernambuco como
requisito básico para a obtenção do grau de
Bacharel em Engenharia Mecânica.

Área de concentração: Materiais

Orientadora:
Prof.^a Dra. Sc. Magda Rosângela Santos Vieira

Recife

2016

Catálogo na fonte
Bibliotecária Margareth Malta, CRB-4 / 1198

S586m	Silva, Carlos Henrique da. Modificação química da liga de alumínio 5052 para obtenção de superfícies super-hidrofóbicas / Carlos Henrique da Silva. - 2016. 50 folhas, il., gráfs., tabs. Orientadora: Profa. Dra. Magda Rosângela Santos Vieira. TCC (Graduação) – Universidade Federal de Pernambuco. CTG. Departamento de Engenharia Mecânica, 2016. Inclui Referências. 1. Engenharia Mecânica. 2. Liga de Alumínio 5052. 3. Corrosão. 4. Superfícies Super-hidrofóbicas. 5. Super-hidrofobicidade. 6. Revestimentos anticorrosivos. I. Vieira, Magda Rosângela Santos. (Orientadora). II. Título. UFPE 621 CDD (22. ed.) BCTG/2016-328
-------	--

Carlos Henrique da Silva

Modificação química da liga de alumínio 5052 para obtenção de superfícies super-hidrofóbicas

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado à Universidade Federal de Pernambuco como requisito básico para a obtenção do grau de Bacharel em Engenharia Mecânica.

Aprovado em: ____ / ____ / ____

Local: _____

BANCA EXAMINADORA

Assinatura: _____
Pesquisadora Dra. Ivanilda Ramos de Melo - UFPE

Assinatura: _____
Prof^a. Msc. Roseana Florentino da Costa Pereira – IFPE

Assinatura: _____
Prof^a. Dra. Magda Rosângela Santos Vieira (orientadora) – UFPE

A minha mãe, Dona Maria José (Zinha), com amor, carinho e gratidão ao incansável e incondicional desejo de me ver bem, e que, como uma guerreira, lutou para que nada me faltasse, principalmente educação.

A Jéssica Jayane, pelo amor, paciência, compreensão e carinho a mim nunca negado.

AGRADECIMENTOS

A Prof. Dra. Magda Rosângela, que ao longo dos últimos dois anos, contribuiu de forma inigualável para minha formação profissional e conhecimento científico.

A Janaína e Ivaldo, técnicos do laboratório de metalografia e caracterização microestrutural, pelo total apoio às atividades de MEV e de metalografia.

A Luma, Rafael, Jéssica Simões, Rubens, Ivanilda, Walter, Maria Izabel e Gustavo, pelo apoio direto às atividades práticas da pesquisa.

A Suseanne Kedma, pela paciência, simpatia e conhecimentos passados a mim no início desta pesquisa.

A toda minha família que, de alguma forma, contribuiu para a concretização deste trabalho, destacando-se Renato, meu primo e professor de inglês, e Richard, seu amigo e também professor de inglês da Your English Now!.

A todos meus amigos pelo apoio e companhia nessa longa jornada, destacando-se Sandino, Leomi, Geyse, Ane, Fernando e Samara.

Ao Programa Federal de Recursos Humanos da Petrobrás – PFRH –PB203, pela concessão da bolsa de iniciação científica e pelo apoio financeiro para a realização desta pesquisa.

Aos administradores, funcionários, mestrandos e doutorandos do Laboratório de Materiais Compósitos, Integridade Estrutural e Corrosão da UFPE (COMPOLAB).

“Quando se sonha sozinho é apenas um sonho. Quando se sonha juntos é o começo da realidade. ”

— Cervantes

RESUMO

A corrosão se apresenta como uma grande vilã dos processos industriais e cotidianos. A formação não desejável de uma pilha eletroquímica composta de uma ligação entre um cátodo e um ânodo na presença de um eletrólito é associada diretamente ao processo corrosivo dos metais. A simples exclusão de um desses componentes torna a pilha inoperante, e impede a corrosão. Este trabalho teve como objetivo avaliar um revestimento superficial, que com suas características super-hidrofóbicas, dificulta a interação da água (eletrólito) com os outros componentes da pilha. A avaliação foi feita para diferentes condições de tratamento superficial. Foram confeccionados corpos de prova da liga AA5052 de dimensões (20x20x3) mm, onde a superfície avaliada foi submetida ao lixamento ou jateamento ou mantida usinada. O processo de obtenção do revestimento super-hidrofóbico consistiu no ataque ácido do corpo de prova com HCl (2M), seguido de imersão em nitrato de zinco e posterior imersão em ácido esteárico. Os resultados mostraram que esse processo é eficaz, sendo necessário um estudo mais aprofundado da perda de massa, que se mostrou elevada. Os dados indicaram que, considerando a perda de massa e o ângulo de contato obtido, as superfícies lixadas seriam mais viáveis para a utilização desse tipo de revestimento.

Palavras-chave: Liga de Alumínio 5052; Corrosão; Superfícies Super-hidrofóbicas; Super-hidrofobicidade; Revestimentos anticorrosivos.

ABSTRACT

Corrosion presents itself as a major villain of industrial and everyday processes. The undesirable formation of an electrochemical cell composed of a connection between a cathode and an anode in presence of an electrolyte is directly associated with the corrosive process of the metals. Simply deleting one of these components renders the battery inoperative, and prevents corrosion. The objective of this work was to evaluate a surface coating that, with its superhydrophobic characteristics, hamper the interaction of the water (electrolyte) with the other components of the cell. The evaluation was performed for different surface treatment conditions. AA5052 alloy test specimens of dimensions (20x20x3) mm were made, part of them sanded, another part was sandblasted and the rest of them did not undergo any surface treatment process. The process of obtaining the superhydrophobic coating consisted of the acid attack of the specimen with HCl (2M), followed by immersion in zinc nitrate and subsequent immersion in stearic acid. The results showed that this process is effective, requiring a more detailed study of mass loss, which has been shown to be high. The data indicated that, considering the mass loss and the contact angle obtained, the sanded surfaces would be more viable for the use of this type of coating.

Keywords: Aluminum alloy 5052; Corrosion; Super-hydrophobic Surfaces; Super-hydrophobicity; Anti-corrosive coatings.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Condições de molhabilidade superficial em função do ângulo de contato – (a) super-hidrofílica; (b) hidrofílica; (d) hidrofóbicas e (e) super-hidrofóbica.....	15
Figura 2 - Representação do ângulo de contato entre o líquido e uma superfície plana horizontal e as respectivas tensões sólido-vapor (γ_S), sólido-líquido (γ_{SL}) e líquido-vapor (γ_{LV})	16
Figura 3 - Esquema do modelo de Wenzel, a rugosidade é representada por pilares espaçados entre si na superfície e o líquido preenche esses espaços.....	17
Figura 4 - Modelo de Cassie-Baxter, nesse caso, o ar preenche os espaços entre os “pilares”, fazendo com que o contato sólido-líquido seja mínimo.....	18
Figura 5 - Relação do ângulo de contato com o tempo de imersão em solução de ácido esteárico e etanol.	19
Figura 6 - Corrosão em tubo de aço.	20
Figura 7 - Corrosão em tubos.	21
Figura 8 - Corrosão em embarcação.....	21
Figura 9 - Imagem ilustrativa do corpo de prova	25
Figura 10 - MEV das superfícies da liga de alumínio 5052: (a) sem tratamento; (b) sem tratamento + ataque ácido; (c) lixada; (d) lixada + ataque ácido; (e) jateada e (f) jateada + ataque ácido	29
Figura 11 - Perda de massa percentual em função da condição de superfície inicial para a liga de alumínio 5052 submetida a ataque ácido em HCl (2M).	30
Figura 12 - Análise de EDS das superfícies da liga de alumínio após ataque ácido: (a) sem tratamento; (b) lixada e (c) jateada.	31
Figura 13 - Análise de EDS das superfícies da liga de alumínio após tratamento com nitrato de zinco na presença de amônia: (a) sem tratamento; (b) lixada e (c) jateada.	32
Figura 14 - MEV das superfícies da liga de alumínio após tratamento com nitrato de zinco na presença de amônia (1) 1000X e (2) 2500X : (a) sem tratamento; (b) lixada e (c) jateada.....	34
Figura 15 - MEV das superfícies da liga de alumínio após tratamento com ácido esteárico (1) 1000X e (2) 2500X : (a) sem tratamento; (b) lixada e (c) jateada.....	36
Figura 16 - Ângulo de contato em função da superfície sem revestimento (1) e com revestimento (2) para condição inicial de sem tratamento superficial (a), lixada (b) e jateada (c).....	37

Figura 17 - Gráfico do ângulo de contato para o metal com e sem revestimento SHF para cada condição de tratamento superficial.....	39
Figura 18 - Fotografias de uma gota de água destilada com azul de metileno sobre as superfícies da liga de alumínio – condição inicial (1) e super-hidrofóbica (2): (a) sem tratamento; (b) lixada e (c) jateada.	40
Figura 19 - Curvas de Polarização ($E(V)/(ECS) \times \log i$) em solução de NaCl para a liga de alumínio antes e após obtenção de SHF, nas condições sem tratamento, lixada e jateada. ..	42
Figura 20 - Imagens obtidas por estereomicroscópio após realização de ensaio eletroquímico em NaCl 3,5% – condição inicial de tratamento superficial (1) e SHF (2): (a) sem tratamento; (b) lixada e (c) jateada.	43

LISTA DE SIGLAS

CA	Contact Angle (Ângulo de Contato)
COMPOLAB	Laboratório de Materiais Compósitos, Integridade Estrutural e Corrosão
DRX	Difração de Raios-X
EDS	Energy Dispersive Spectroscopy (Espectroscopia de Energia Dispersiva)
MEV	Microscopia Eletrônica de Varredura
SHF	Super-hidrofóbico(a)
SSHF	Superfícies Super-hidrofóbicas

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	12
1.1	Tema	12
1.2	Problemática e pergunta de pesquisa	12
2	JUSTIFICATIVA.....	13
3	OBJETIVOS	14
3.1	Objetivo geral	14
3.2	Objetivos específicos	14
4	FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA	15
4.1	Super-hidrofobicidade	15
4.1.1	Molhabilidade	15
4.1.2	Ângulo de Contato – Fórmula de Young.....	16
4.1.3	Modelo de Wenzel	16
4.1.4	Modelo de Cassie-Baxter	17
4.1.5	Efeito Lótus.....	18
4.1.6	Obtenção de superfícies super-hidrofóbicas em alumínio e suas ligas	18
4.2	Corrosão: conceitos iniciais	20
4.3	Meios corrosivos	21
4.4	Pilhas Eletroquímicas	22
4.5	Formas de corrosão.....	23
4.6	Corrosão de alumínio e ligas da série 5000	24
5	METODOLOGIA	25
5.1	Materiais	25
5.2	Tratamento Superficial.....	25
5.3	Fabricação de SSHF na liga de alumínio 5052	26
5.4	Medição do ângulo de contato.....	26
5.5	Caracterização das Superfícies	27
5.6	Ensaio eletroquímico para estudo da resistência à corrosão.....	27
6	RESULTADOS E DISCUSSÃO	28
6.1	Morfologia do substrato em função da condição de superfície inicial.....	28
6.2	Avaliação da perda de massa percentual após ataque ácido.....	30
6.3	Análises de composição e morfologia das superfícies após modificação química.....	30
6.4	Ângulos de Contato	37
6.5	Avaliação da resistência à corrosão	41
7	CONCLUSÃO	45
8	PERSPECTIVAS	46
	REFERÊNCIAS	47

1 INTRODUÇÃO

1.1 Tema

Uso da super-hidrofobicidade para proteção contra corrosão.

1.2 Problemática e pergunta de pesquisa

Estudos recentes vêm destacando o fenômeno natural conhecido como efeito Lótus, que confere à planta características como impermeabilidade e autolimpeza. Visando reproduzir este efeito em superfícies metálicas, a obtenção de superfícies super-hidrofóbicas (SSHF) onde o ângulo de contato (CA) da água com a superfície deve ser maior que 150° é de elevado interesse para área de engenharia, pois confere ao material, propriedades como autolimpeza, anticongelamento, “antibiofouling” e propriedades anticorrosivas, que foi o principal foco desse projeto.

No que se refere à corrosão na indústria de petróleo, em todas as etapas produtivas do óleo e gás (extração e operações de refino) e, no seu transporte e estocagem, os equipamentos sofrem deterioração constante através do processo de corrosão. A produção de óleo e gás envolve processos que têm de ser concebidos com base em projetos que busquem minimizar a corrosão e seus consequentes custos.

O uso de alumínio e suas ligas no setor de petróleo e gás vem despertando o interesse da indústria e de pesquisadores, que buscam o desenvolvimento de ligas, tratamentos térmicos e aplicação desses materiais em equipamentos e processos industriais, visando melhorar o desempenho das plataformas, aumentar a profundidade de exploração e permitir alcance das reservas mais remotas.

É nesse contexto de desafios, que a super-hidrofobicidade entra em cena. A produção de superfícies super-hidrofóbicas em substratos de alumínio pode ser realizada através de métodos químicos, onde a rugosidade da superfície do metal é modificada quimicamente através de um ataque químico, de forma a se obter micro e nanoestruturas hierárquicas e posteriormente um material de baixa energia é depositado sobre o substrato metálico, resultando-se numa superfície com propriedade super-hidrofóbica.

2 JUSTIFICATIVA

A corrosão é a principal causa de falhas em equipamentos e estruturas no setor de petróleo e gás. Tubulações, tanques de armazenamento, equipamentos de refino, embarcações, todos, sem exceção, estão suscetíveis a sofrer processos corrosivos. A corrosão gera falhas prejudiciais tanto à saúde humana e à segurança de pessoas, como também riscos ao meio ambiente e à sustentabilidade ambiental. Uma falha grave numa indústria petroquímica pode trazer danos econômicos que afetem a saúde financeira e imagem da empresa de forma avassaladora.

Estima-se que 5% da receita total de um país industrializado é gasto na prevenção da corrosão e na manutenção ou substituição de produtos perdidos ou contaminados como resultado de processos corrosivos (RIBEIRO, 2014).

Nesse contexto, uma vez que a indústria de petróleo e petroquímicas são as que mais se destacam por serem atingidas pelo processo de corrosão, torna-se de elevado interesse investigar o comportamento de outros materiais e proteções que possam atender às necessidades e propriedades requeridas por esse setor.

O estudo da aplicação de revestimentos anticorrosivos a partir da fabricação de superfícies super-hidrofóbicas se revela uma linha promissora de pesquisa, dado que o processo de corrosão eletroquímica se baseia na formação de uma pilha eletroquímica, onde todos seus componentes (ânodo, cátodo, eletrólito e contato elétrico externo) devem estar associados de forma mútua e a exclusão de apenas um desses componentes inviabiliza totalmente o processo de corrosão. Nesse sentido, revestimentos super-hidrofóbicos iriam diminuir a presença de água na superfície do material, de modo a excluir o eletrólito da pilha eletroquímica associada.

Por outro lado, o processo de corrosão também pode ser induzido através de ação microbiológica, denominado corrosão microbiologicamente induzida ou biocorrosão. Nesse caso, biofilmes são formados sobre a superfície úmida do metal de forma imediata. Um substrato super-hidrofóbico, também, inviabilizaria a adesão microbiana à superfície metálica, demonstrando-se, então, a grande relevância deste estudo para aplicações inovadoras de proteção anticorrosiva no setor industrial, em especial, no setor petroquímico.

3 OBJETIVOS

3.1 Objetivo geral

O presente trabalho teve como objetivo desenvolver e caracterizar superfícies super-hidrofóbicas na liga de alumínio 5052, por meio da obtenção de estruturas hierárquicas micro/nanométricas associadas a um agente redutor de energia de superfície.

3.2 Objetivos específicos

- Avaliar a viabilidade do ataque da liga AA 5052 com solução de HCl (2M), com finalidade de obter micro-rugosidade;
- Obter estruturas hierárquicas micro-nanométricas através do tratamento com nitrato de zinco e hidróxido de amônia;
- Desenvolver superfícies super-hidrofóbicas através da associação de ácido esteárico como agente redutor de energia de superfície;
- Realizar medição do ângulo de contato para identificar o fenômeno de super-hidrofobicidade;
- Avaliar a morfologia e a composição das superfícies antes e após modificação por meio de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV);
- Realizar ensaios eletroquímicos de Polarização Linear para avaliar a resistência à corrosão dos revestimentos obtidos.

4 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

4.1 Super-hidrofobicidade

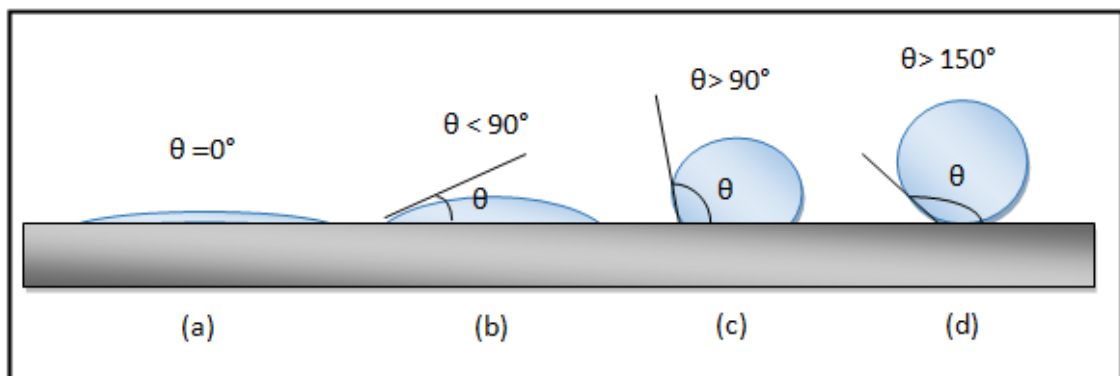
4.1.1 Molhabilidade

Afirma-se que um líquido molha um corpo quando o primeiro é capaz de se estender sobre o segundo de modo a deixar um rastro. Uma gota de mercúrio roda sobre uma parede de vidro sem deixar rastros sobre ela, logo o mercúrio não molha o vidro. Por outro lado, uma gota de água pura se estende completamente de forma espontânea sobre o vidro, que continua úmido em todos seus pontos, logo a água molha o vidro.

Uma molhabilidade elevada se traduz de ângulos de contato baixos, por outro lado, elevados ângulos de contato são decorrentes de baixa molhabilidade. Esses valores dependem de atrações que sofrem as moléculas superficiais do líquido, de um lado as moléculas da superfície e de outro as moléculas mais internas do líquido. (LÉVY, 1992)

Na Figura 1 são apresentadas diferentes condições de ângulo de contato, e classificação de molhabilidade da superfície em função desse valor. Para um ângulo de contato igual a zero, tem-se uma superfície super-hidrofílica, para um ângulo de contato menor que 90° , tem-se uma superfície hidrofílica, para um ângulo de contato maior que 90° e menor que 150° , tem-se uma superfície hidrofóbica e para um ângulo de contato maior que 150° , tem-se uma superfície super-hidrofóbica.

Figura 1 - Condições de molhabilidade superficial em função do ângulo de contato – (a) super-hidrofílica; (b) hidrofílica; (c) hidrofóbica e (d) super-hidrofóbica.



4.1.2 Ângulo de Contato – Fórmula de Young

Young relacionou a medida do ângulo de contato com as tensões interfaciais entre os meios líquido (gota de água), sólido (superfície) e gasoso (ar). A Figura 2 mostra de que forma essas tensões se apresentam num equilíbrio entre essas três fases.

Figura 2 - - Representação do ângulo de contato entre o líquido e uma superfície plana horizontal e as respectivas tensões sólido-vapor (γ_S), sólido-líquido (γ_{SL}) e líquido-vapor (γ_{LV})



Fonte: <<http://www2.sorocaba.unesp.br/gpm/angulo%20cont%20energia%20superf.htm>>

A partir dessa representação, é possível obter a equação de equilíbrio na horizontal decompondo todas as tensões em suas componentes horizontal e vertical, obtendo-se a seguinte equação:

$$\gamma_{SL} + \gamma_{LV} \cos(\theta) - \gamma_S = 0 \quad (1)$$

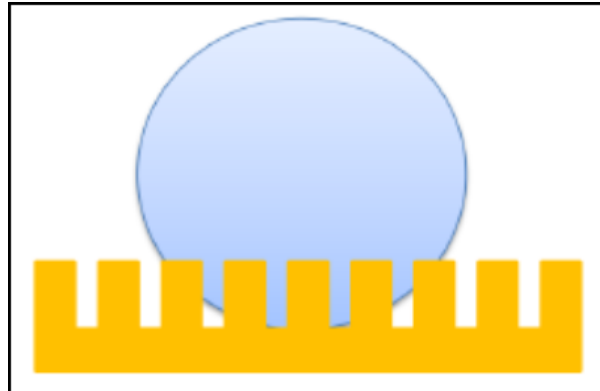
Isolando o termo $\cos(\theta)$, chega-se à equação de Young para o ângulo de contato:

$$\cos(\theta) = \frac{\gamma_S - \gamma_{SL}}{\gamma_{LV}} \quad (2)$$

4.1.3 Modelo de Wenzel

A equação de Young é válida para qualquer superfície lisa, entretanto, ela perde sua validade quando a superfície passa a apresentar algum tipo de rugosidade. Nesse caso, Wenzel (1936) propôs um método que, partindo das deduções da equação de Young, considera a rugosidade da superfície em questão. A Figura 3 representa o modelo de Wenzel, na qual o líquido está em contato com toda a área superficial do sólido, isto é, o líquido adentra às ranhuras da superfície.

Figura 3 - Esquema do modelo de Wenzel, a rugosidade é representada por pilares espaçados entre si na superfície e o líquido preenche esses espaços.



Fonte: Gao, L.; McCarthy, T. J., 2006

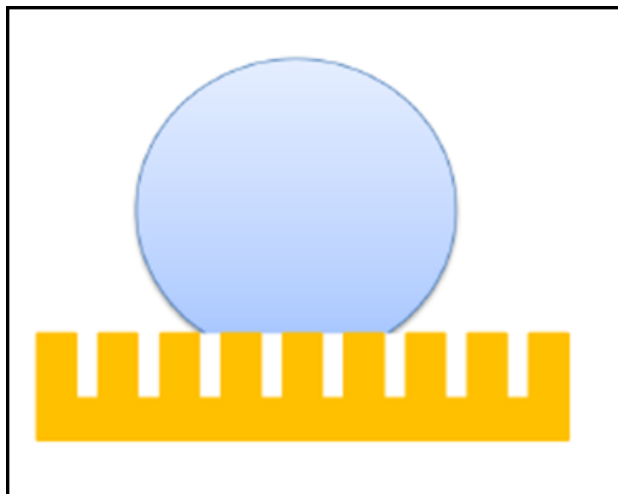
Seja A a área total da superfície lisa, caso seja aplicado algum tipo de rugosidade a essa superfície, essa terá sua área aumentada para A_r . Tendo em vista que o aumento da área superficial aumenta também a energia de superfície, conclui-se que a rugosidade aumenta a energia de superfície e altera o ângulo de contato medido. Desse modo, para $r = A_r/A$, obtém-se a seguinte equação, sendo w o novo valor para o CA em superfície rugosa:

$$\cos(w) = r \cdot \cos(\theta) \quad (3)$$

4.1.4 Modelo de Cassie-Baxter

O modelo de Cassie-Baxter (1944) assume que o líquido não entra em contato com a totalidade da superfície sólida, isso devido ao fato de que os espaços disponíveis no substrato devido à rugosidade são, nesse caso, preenchidos com ar. Isso faz com a interface líquido-sólido seja muito menor do que no modelo de Wenzel. Dessa forma, a gota líquida possui pouca interação com o substrato, facilitando, então, o deslizamento e aumentando a medida do ângulo de contato. A Figura 4 mostra um esquema desse modelo.

Figura 4 - Modelo de Cassie-Baxter, nesse caso, o ar preenche os espaços entre os “pilares”, fazendo com que o contato sólido-líquido seja mínimo.



Fonte: Gao, L.; McCarthy, T. J. 2006

4.1.5 Efeito Lótus

A super-hidrofobicidade começou a ganhar interesse de pesquisadores no mundo todo a partir de um estudo do então chamado Efeito Lótus. Muitos animais e plantas, em especial a Flor de Lótus que deu nome a essa propriedade, são repelentes a água devido à presença de uma superfície super-hidrofóbica aliada a uma determinada rugosidade microscópica (BARTHLOTT & NEINHUIS, 1997).

Superfícies super-hidrofóbicas podem ser produzidas através de dois métodos conjuntos: formação de estruturas fractais e métodos químicos. No primeiro são empregados meios que alteram a rugosidade superficial do material de modo a formar estruturas hierárquicas, no segundo, são empregados métodos de modificação química com materiais de baixa energia. Superfícies super-hidrofóbicas são caracterizadas por apresentar ângulo de contato (CA) $> 150^\circ$ relativo a uma gota de água sobre a superfície.

Micro/nano estruturas binárias conseguem captar uma grande quantidade de ar, de forma que o contato total da gotícula de água com a superfície seja minimizado, fazendo, assim, com que a superfície apresente propriedades super-hidrofóbicas.

4.1.6 Obtenção de superfícies super-hidrofóbicas em alumínio e suas ligas

A obtenção de superfícies super-hidrofóbicas tem ganhado muito interesse nos últimos tempos. Dada as diversas aplicações desse tipo de superfície, um grande número de

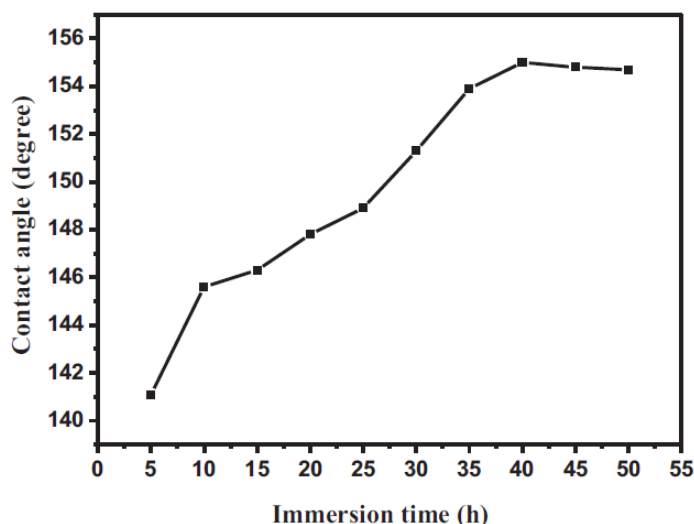
estudiosos e pesquisadores tentam criar métodos dos mais diversificados para obtenção de superfícies super-hidrofóbicas.

Guo et al. (2011) obteve um filme de ZnAl-LDH diretamente no substrato do alumínio através de um método de solução-base e posterior modificação química com ácido esteárico. Em seu estudo, o autor observou que a superfície produzida por esse meio apresenta micro/nano estruturas muito semelhantes às observadas na flor de lótus. Nesse experimento foram obtidas gotículas com ângulo de contato de 0° , antes da reação com ácido esteárico, chegando a um ângulo de 160° , após a reação com o referido ácido.

Jafari e Farzaneh (2012) analisaram a obtenção de revestimentos super-hidrofóbicos através da pulverização de diferentes nanopartículas de ácido esteárico no substrato de uma liga de alumínio. Como resultado, obteve-se um ângulo de contato na ordem de 154° , no entanto o ângulo de deslizamento mostrou-se elevado, em torno de 30° . Após a adição de nanopartículas de SiO_2 e CaCO_3 às nanopartículas de ácido esteárico, foram obtidos ângulos de contato de 162° e 158° e ângulos de deslizamento de 3° e 5° , respectivamente.

Feng et al. (2013) produziu uma superfície super-hidrofóbica através do tratamento de corpos de prova de alumínio em água em ebulição por 5 min e posterior imersão desses em solução de ácido esteárico dissolvido em etanol a 60°C . Como resultado obteve ângulos de contato crescentes proporcionalmente ao tempo de imersão na solução, chegando a um ângulo de contato máximo de 155° para um tempo de imersão de 40h, como é mostrado na Figura 5.

Figura 5 - Relação do ângulo de contato com o tempo de imersão em solução de ácido esteárico e etanol.



Fonte: Feng et al. (2013)

4.2 Corrosão: conceitos iniciais

A corrosão é a deterioração de um material, geralmente metálico, por ação física, química ou eletroquímica do meio ambiente, aliada ou não a esforços mecânicos, constantemente transformando os materiais metálicos de modo que a durabilidade e desempenho dos mesmos deixem de satisfazer os fins a que se destinam. (GENTIL, 2011).

Os problemas da corrosão são frequentes e ocorrem nas mais variadas atividades, como, por exemplo, nas indústrias químicas, petrolíferas, petroquímica, de construção civil, automobilística, nos meios de transporte aéreo, ferroviário, metroviário, rodoviário e nos meios de comunicação, como sistemas de telecomunicações, na odontologia (restauração metálicas, aparelhos de prótese), na medicina (ortopedia) e em obras de arte como monumentos e esculturas (GENTIL, 2011).

Ao se considerar o emprego de materiais na construção de equipamentos ou instalações é necessário que estes resistam à ação do meio corrosivo, além de apresentar propriedades mecânicas suficientes e características de fabricação adequadas. As Figuras 6 a 8 mostram alguns exemplos de como a corrosão pode afetar os materiais.

Figura 6 - Corrosão em tubo de aço.



Fonte: Escola Politécnica USP. Disponível em
< <http://www.rust.com.br/noticias/nanotecnologia-contra-corrosao> >

Figura 7 - Corrosão em tubos.



Fonte: Vidya Tecnologia da Corrosão. Disponível em
< <http://www.vidyacorrosao.com.br/> >

Figura 8 - Corrosão em embarcação.



Fonte: Revista Náutica. Disponível em < <http://www.nautica.com.br/be-a-ba-da-corrosao/> >

4.3 Meios corrosivos

Os meios corrosivos mais frequentemente encontrados são: atmosfera, águas naturais, solo e produtos químicos e, em menor escala, alimentos, substâncias fundidas, solventes orgânicos, madeiras e plásticos.

Já os materiais metálicos em contato com a água tendem a sofrer corrosão, a qual vai depender de várias substâncias que podem estar contaminando a mesma. Entre os mais

frequentes temos gases dissolvidos, sais dissolvidos, matéria orgânica de origem animal ou vegetal, bactérias, limos, algas e sólidos suspensos (GENTIL, 2011).

Quanto ao solo como meio corrosivo deve ser considerado de grande importância, levando em consideração as enormes extensões de tubulações enterradas, como oleodutos, gasodutos, adutoras e minerodutos e a grande quantidade de tanques enterrados armazenando combustível. A corrosão em tubulações ou tanques contendo combustíveis pode causar perfurações que provocam vazamentos, com consequente contaminação do solo ou dos lençóis freáticos, e com possibilidade de incêndios e explosões (GENTIL, 2011).

Os parques de tanques de combustíveis e de produtos químicos em geral estão sujeitos à corrosão interna e externa, respectivamente, pelos produtos e pelas condições ambientais reinantes. Os riscos de poluição ocasionados pelos vazamentos vão depender das condições hidrogeológicas locais (MAINIER et al. 1994).

No caso de produtos químicos, temos os alcalinos e ácidos. Alcalinos como o hidróxido de sódio não devem entrar em contato com alumínio, zinco, estanho e chumbo, pois estes sofrem ação corrosiva. Ácidos como o ácido fluorídrico, não devem entrar em contato com materiais de vidro, devendo, por exemplo, ser embalado com materiais poliméricos (GENTIL, 2011).

4.4 Pilhas Eletroquímicas

Uma pilha eletroquímica apresenta os seguintes componentes: ânodo, eletrólito, cátodo e circuito metálico. A oxidação ocorre no ânodo e a redução no cátodo, o eletrólito é o condutor (usualmente um líquido) contendo íons que transportam a corrente elétrica do ânodo para o cátodo e o circuito metálico que é a ligação metálica entre o ânodo e o cátodo por onde escoam os elétrons.

Nos tipos de pilhas, tem-se a pilha galvânica que é uma pilha de eletrodos metálicos diferentes onde dois metais ou ligas diferentes estão em contato e imersos num mesmo eletrólito.

É válido lembrar que se um dos componentes de uma pilha for retirado, a pilha deixa de funcionar, fato esse, usado para prevenir ou combater a corrosão em materiais metálicos.

Alguns materiais metálicos e ligas tendem a se tornar passivos devido à formação de uma película fina, fazendo com que esses materiais funcionem como áreas catódicas. A

destruição dessa passividade pelo íon cloreto ocorre em pontos da extensão da película formando pequenos pontos de metal ativos (cátodos), dando lugar a uma diferença de potencial entre essas áreas da ordem de 0,5 V. A pilha resultante é que se costuma chamar pilha ativa-passiva.

Outro tipo de pilha é a pilha de ação local, onde os ânodos e cátodos estão em contato direto, em presença de um eletrólito. Também há as pilhas de concentração, que ocorre quando se tem um mesmo material metálico em contato com diferentes concentrações de um mesmo eletrólito, porém em locais em que os teores de gases dissolvidos são diferentes. No primeiro caso, se tem a pilha de concentração e no segundo caso, a pilha de aeração diferencial.

Por fim, tem-se a pilha de temperaturas diferentes e a pilha eletrolítica. Na primeira, a pilha é constituída de eletrodos de um mesmo material metálico, porém os eletrodos estão em temperaturas diferentes, na segunda, a que tem mais importância na corrosão, é aquela em que um dos eletrodos funciona como ânodo-ativo, isto é, perdendo elétrons.

4.5 Formas de corrosão

Para uma maior eficiência nos processos de combate à corrosão é indispensável o conhecimento dos mecanismos de corrosão que ocorre nos materiais, em especial, nos metais. Dessa forma, de acordo com características peculiares de cada processo corrosivo, estes foram classificados como descritos a seguir:

- Uniforme: a corrosão se processa em toda a extensão da superfície, ocorrendo perda uniforme da espessura.
- Por placa: a corrosão se realiza em regiões da superfície metálica e não em toda sua extensão, formando placas em escavações.
- Alveolar: a corrosão se processa na superfície metálica produzindo sulcos ou escavações semelhantes a alvéolos.
- Puntiforme ou por pite: a corrosão se processa em pontos ou em pequenas áreas localizadas na superfície metálica produzindo pites, que são cavidades que apresentam o fundo em forma angulosa e profundidade maior que seu diâmetro.

- Intergranular: a corrosão se processa nos grãos de rede cristalina de material metálico, o qual, perdendo suas propriedades mecânicas, poderá fraturar à menor solicitação mecânica.
- Filiforme: a corrosão sob a forma de finos filamentos, mas não profundos, que se propagam em diferentes direções e que não se ultrapassam, pois se admite que o produto de corrosão, em estado coloidal, apresenta carga positiva, daí a repulsão.
- Esfoliação: a corrosão se processa de forma paralela à superfície metálica. Ocorre em chapas ou componentes extrudados que tiveram seus grãos alongados e achatados, criando condições para que inclusões ou segregações presentes no metal sejam transformadas, devido ao trabalho mecânico, em plaquetas alongadas. Essa forma de corrosão tem sido mais comumente observada em ligas de alumínio das séries 2000 (Al, Cu, Mg), 5000 (Al, Mg) e 7000 (Al, Zn, Cu, Mg) (GENTIL, 2011).

4.6 Corrosão de alumínio e ligas da série 5000

Se tratando de alumínio e suas ligas, que são usadas sob as formas de chapas corrigidas ou trapezoidais, para cobertura ou tapamento lateral de fábricas, de estruturas tubulares e de componentes anodizados, principalmente na indústria de construção civil, a película de óxido de alumínio, Al_2O_3 , formada quando exposto ao ar, ou quando submetido ao processo de anodização, é responsável pela resistência que o alumínio e suas ligas apresentam à corrosão atmosférica (GENTIL, 2011).

O elemento de liga mais importante desta série é o magnésio que é utilizado para aumentar a dureza. O magnésio possui maior eficiência em relação ao manganês para esta função, sendo que 0,8% de magnésio equivale a 1,25% de manganês para aumentar a dureza. Ligas pertencentes a esta série possuem boa soldabilidade e boa resistência à corrosão em atmosferas marinhas.

As ligas de alumínio da série 5000 apresentam como elementos ligantes o magnésio, o manganês e o cromo. Estas ligas possuem alta resistência à corrosão, razão pela qual são empregadas em aplicações para exposição em ambientes litorâneos. Quando o teor de magnésio nestas ligas é tal que ocorre precipitação de Al - Mg de forma uniforme, tal liga é mais resistente à corrosão em soluções salinas ou alcalinas, como carbonatos de sódio e aminas (DAVIS, 1999).

5 METODOLOGIA

5.1 Materiais

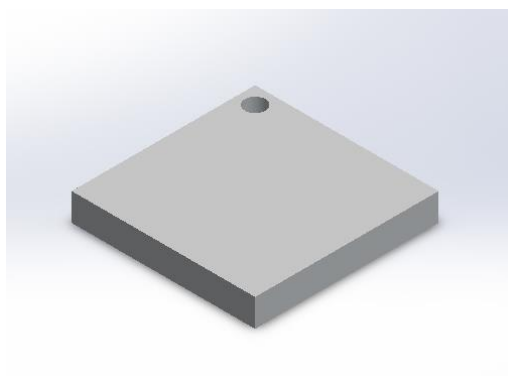
Foram confeccionados corpos de prova com dimensões de (20x20x3) mm, a partir de uma chapa da liga alumínio 5052, cuja composição é apresentada na Tabela 1. A Figura 9 mostra uma imagem ilustrativa do corpo de prova utilizado nos experimentos.

Tabela 1 – Composição química da liga de alumínio 5052 (%)

Si	Fe	Cu	Mn	Mg	Cr	Ni	Zn	Ti	Al	Designação de têmpera
0,05	0,23	0,002	0,058	2,324	0,176	0,003	0,003	0,013	Bal.	H32

Fonte: Elaborada pelo Autor.

Figura 9 - Imagem ilustrativa do corpo de prova



Fonte: Elaborada pelo autor.

5.2 Tratamento Superficial

Foram investigadas 3 diferentes condições de superfície da liga de alumínio visando comparar o efeito da rugosidade inicial nas demais etapas de obtenção de superfícies super-hidrofóbicas. Para isso, foram confeccionados corpos de prova lixados, jateados e sem tratamento superficial. No total foram obtidas 30 amostras, 10 para cada condição, de forma a proceder com as análises posteriores.

As amostras lixadas foram preparadas a partir de processo de lixamento, em lixas d'água de granulometria #300, #600 e #1200, utilizando uma politriz. Os corpos de prova jateados, foram tratados com microesferas de alumina.

Após a etapa de preparação superficial, todas as amostras (tratadas e não tratadas) foram submetidas ao processo de limpeza em banho ultrassônico, em álcool isopropílico e acetona, por 5 minutos cada. Por fim, as amostras foram secas ao ar quente. Foi realizada a pesagem dos corpos de prova após processo de limpeza, utilizando uma balança analítica de precisão.

5.3 Fabricação de SSHF na liga de alumínio 5052

Para obtenção das SSHF's foram utilizados procedimentos sequenciais de ataque químico em meio ácido, formação de filmes precursores de sais e aplicação de agentes redutores de energia de superfície. Após o processo de limpeza, os corpos de prova foram tratados com solução de HCl (2M), durante 30 minutos para obtenção da rugosidade adequada. Em seguida, as amostras foram lavadas com água deionizada e secas ao ar quente. Após essa etapa, os corpos de prova foram novamente pesados em balança analítica de precisão, para monitorar a perda de massa sofrida pelos corpos de prova ao serem submetidos ao ataque ácido.

Posteriormente, as amostras foram imersas em solução de nitrato de zinco hexahidratado com hidróxido de amônio, por 180 minutos à temperatura de 70°C. Os corpos de prova foram novamente lavados em água deionizada e submetidos à secagem ao ar. Para obtenção da superfície SHF, os corpos de prova foram imersos em solução etanólica de ácido esteárico (1% m/V) por 90 minutos, à temperatura ambiente. Por fim, as amostras foram submetidas à secagem em estufa a 80 °C durante 2h.

5.4 Medição do ângulo de contato

Os ângulos de contato (CA's) da água nas SSHF's foram determinados por meio do programa ImageJ, a partir de imagens obtidas da gota de água sobre a superfície do material, à temperatura ambiente. Para essa medida utilizou-se uma gota de água destilada vertida sobre a superfície do material, com volume de 10µl. Para determinação do ângulo de contato (CA) foi adotado o valor médio de 5 medidas em diferentes localizações da amostra.

5.5 Caracterização das Superfícies

As morfologias das superfícies da liga após ataques químicos, processo de passivação e recobrimento SHF foram analisadas através de um Microscópio Eletrônico de Varredura (MEV; Hitachi TM 3000). A composição química das superfícies antes e após processo de passivação foi examinada através do módulo de Espectroscopia de Energia Dispersiva de Raios-X (EDS) presente no MEV. Também foram obtidas imagens através de estereomicroscópio (Zeiss Ax10 Zoom.V16) após realização dos ensaios eletroquímicos, para avaliar modificações superficiais ocorridas após exposição ao meio corrosivo.

5.6 Ensaios eletroquímicos para estudo da resistência à corrosão

Para avaliação da resistência à corrosão das SSHF's foram realizados ensaios eletroquímicos de: potencial de circuito aberto (OCP), polarização potenciodinâmica, em meio salino, onde o eletrólito consistiu de uma solução de NaCl (3,5% m/V), fazendo uso de um potenciostato (AUTOLAB PGSTAT 302N - interface NOVA) à temperatura ambiente. Para realização destes ensaios foi utilizada uma célula eletroquímica de três eletrodos; um eletrodo de trabalho, de 1 cm², um eletrodo de platina como contra eletrodo e o eletrodo de calomelano saturado (SCE) como eletrodo de referência.

6 RESULTADOS E DISCUSSÃO

6.1 Morfologia do substrato em função da condição de superfície inicial

Nesta etapa, foi feita uma análise comparativa entre a morfologia do corpo de prova em condição inicial e após ataque ácido com HCl (2M). As Figuras 10(a) a 10(f) mostram as imagens de MEV com aumento de 1000x das superfícies, representando essa análise para as três condições de tratamento superficial (sem tratamento, lixada e jateada).

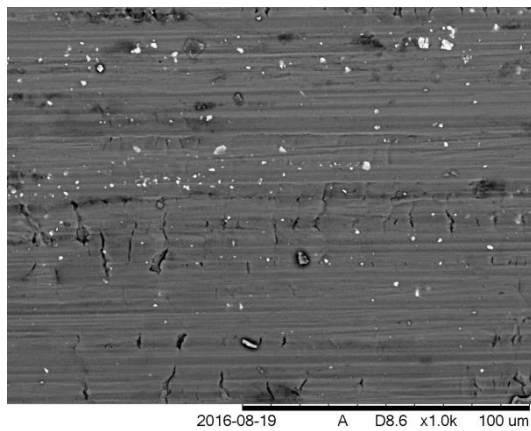
Na Figura 10 (a), é possível observar a superfície da liga de alumínio 5052 sem tratamento superficial antes do ataque ácido. Nela, destacam-se as marcas na direção horizontal provenientes do processo de laminação a qual foi submetido a chapa durante sua produção. Na Figura 10 (b), obtida após o ataque ácido em HCl (2M) durante 30 minutos à temperatura ambiente, já não se observa mais nenhuma marca de laminação, e sim, uma superfície uniformemente modificada, com uma alta rugosidade representada através de escavações interligadas com estruturas côncavo-convexas em micro e nano escala.

Na Figura 10 (c), tem-se a imagem obtida pelo MEV do substrato do corpo de prova da referida liga de alumínio com tratamento superficial de lixamento. A imagem foi obtida antes do ataque ácido com HCl (2M), sendo possível observar marcas na direção vertical decorrentes do processo de lixamento utilizado para uniformizar a superfície e obter maior rugosidade superficial. Na imagem obtida pelo MEV após ataque ácido com HCl (2M), representado pela Figura 10 (d), observa-se uma superfície com uma morfologia semelhante à obtida na amostra da liga sem tratamento.

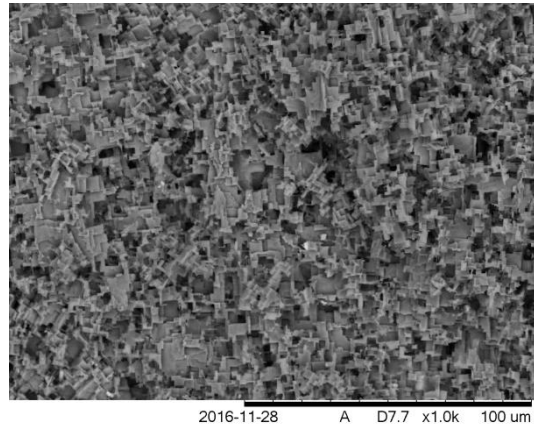
A Figura 10 (e) representa o substrato do corpo de prova jateado onde se observa uma superfície com textura irregular devido ao processo de jateamento com esferas de alumina. Após o ataque ácido com HCl (2M), nas mesmas condições das anteriores, uma superfície rugosa é obtida tal qual às condições pós ataque das superfícies sem tratamento e lixada.

O parâmetro rugosidade é de grande importância e um pré-requisito para a fabricação de superfícies com propriedades super-hidrofóbicas, visando uma condição de textura superficial que permita a retenção de ar e a adsorção de moléculas hidrofóbicas, que propiciam a redução da energia de superfície.

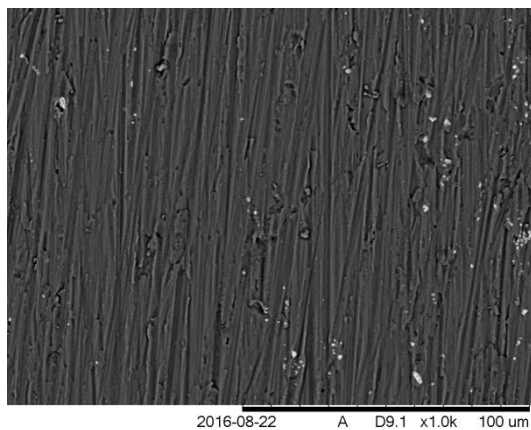
Figura 10 – Imagens obtidas do MEV das superfícies da liga de alumínio 5052: (a) sem tratamento; (b) sem tratamento + ataque ácido; (c) lixada; (d) lixada + ataque ácido; (e) jateada e (f) jateada + ataque ácido



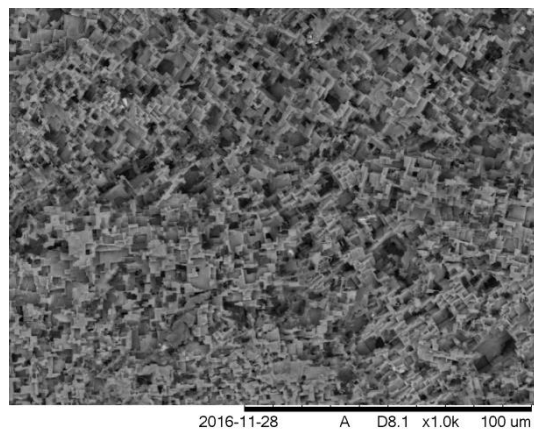
DEMEC \ CTG

(a)

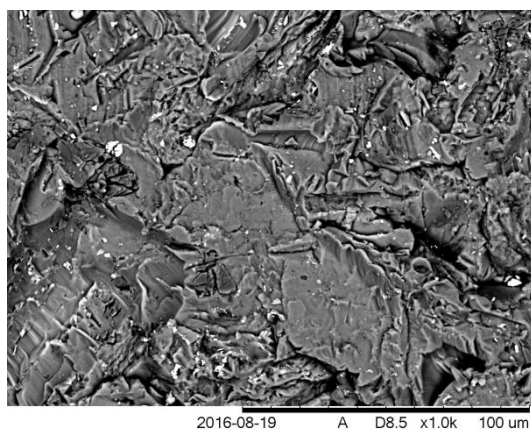
DEMEC \ CTG

(b)

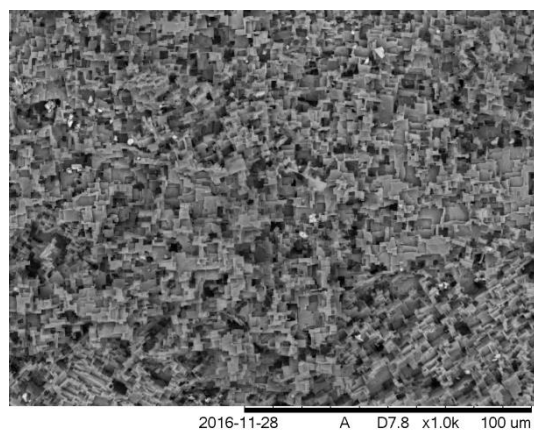
DEMEC \ CTG

(c)

DEMEC \ CTG

(d)

DEMEC \ CTG

(e)

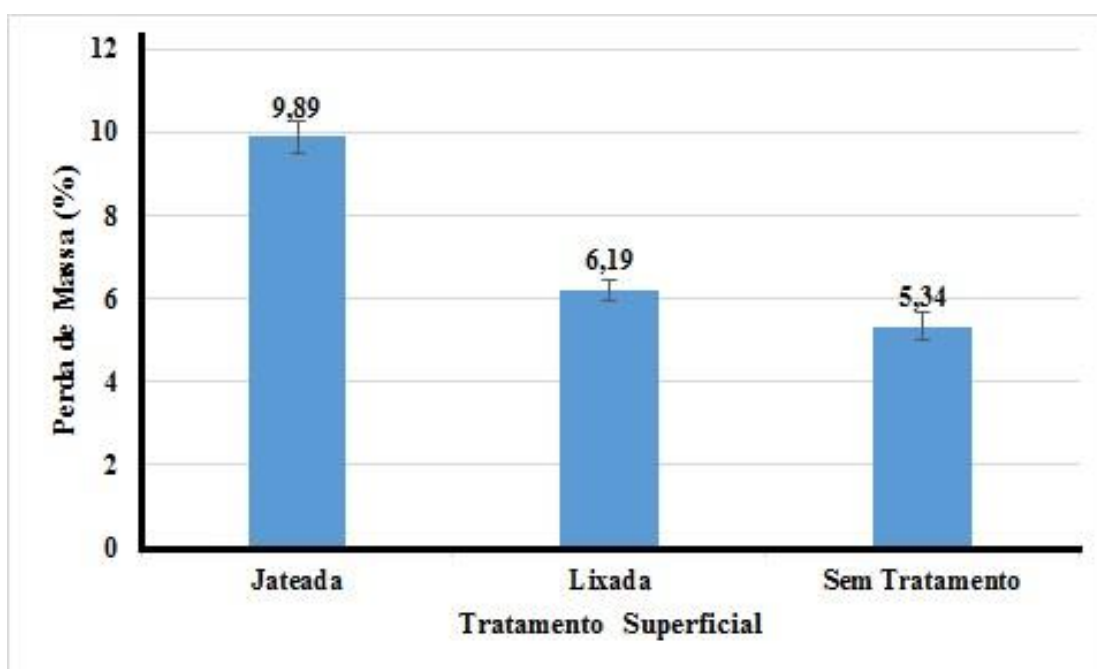
DEMEC \ CTG

(f)

6.2 Avaliação da perda de massa percentual após ataque ácido

A perda de massa dos corpos de prova da liga AA 5052 em comparação com as diferentes condições iniciais das amostras que sofreram ataque ácido é mostrada na Figura 11. Valores percentuais de perda de massa variaram desde 5% nas amostras sem tratamento até quase 10% nas amostras jateadas. Esse percentual de perda de massa foi além do esperado, um resultado que merece um pouco mais de atenção, visto que uma perda de massa elevada de material pode inviabilizar o processo no âmbito industrial.

Figura 11 - Perda de massa percentual em função da condição de superfície inicial para a liga de alumínio 5052 submetida a ataque ácido em HCl (2M).



6.3 Análises de composição e morfologia das superfícies após modificação química

A obtenção de superfícies super-hidrofóbicas depende de uma adequação da composição e morfologia que propiciará fabricar revestimentos SHF. Dito isso, nesta etapa do trabalho procedeu-se com a análise da morfologia superficial e da composição química, após modificação química, através de MEV.

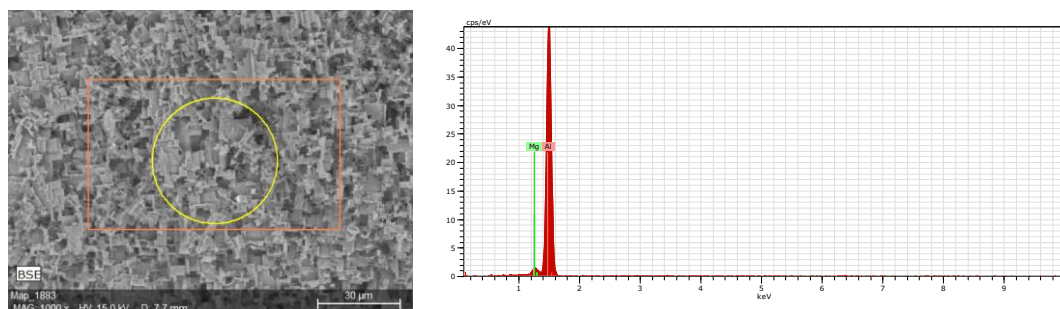
Uma vez que a micro-rugosidade já fora obtida através de ataque ácido, seguiu-se a etapa de obtenção de uma nano-rugosidade. Visando alcançar uma estrutura binária hierárquica micro-nanométrica, essencial para promover o efeito SHF. Para esse fim, a

superfície de alumínio foi modificada quimicamente na presença de nitrato de zinco em meio alcalino.

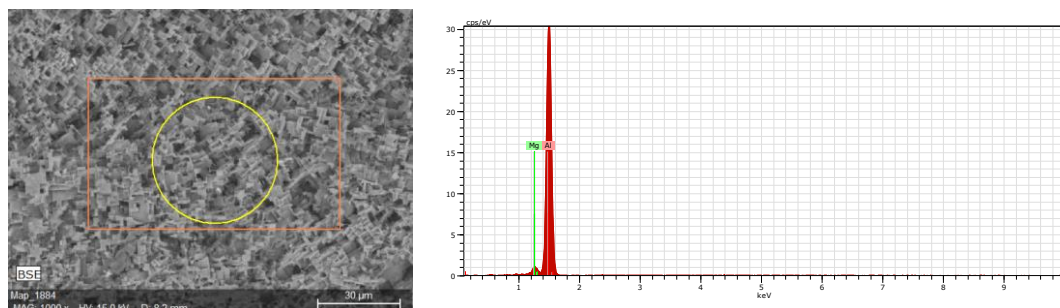
A Figura 12 (a) mostra o resultado obtido do EDS para o corpo de prova sem tratamento superficial após ataque ácido. É possível notar a presença de picos de alumínio e magnésio, elementos que compõem a liga de alumínio 5052. A Figura 13 (a) mostra o resultado do EDS dessa mesma condição inicial (sem tratamento), porém após a modificação química com o nitrato. Neste caso, pode ser observada, além da presença dos elementos constituintes da liga AA5052, a presença dos elementos zinco, oxigênio (sugerindo a formação de óxido de zinco), além de nitrogênio proveniente do nitrato. Segundo Guo, Wang e Wang (2011) a reação do nitrato de zinco na presença de hidróxido de amônio, pode levar à formação de óxido de zinco e de compostos do tipo hidrotalcita com fórmula $Zn_{(1-x)}Al_x(OH)_2NO_3(x).yH_2O$, onde Zn^{2+} , corresponde ao íon bivalente; o íon Al^{3+} , ao íon trivalente e o NO_3^- , ao ânion intercalado com a carga -1, íons típicos dessa classe de compostos.

Os mesmos resultados anteriores foram obtidos a partir do EDS após ataque ácido das amostras lixadas e jateadas (Figuras 12 (b) e 12 (c), respectivamente) e após modificação química com o nitrato (Figuras 13 (b) e 13 (c), respectivamente).

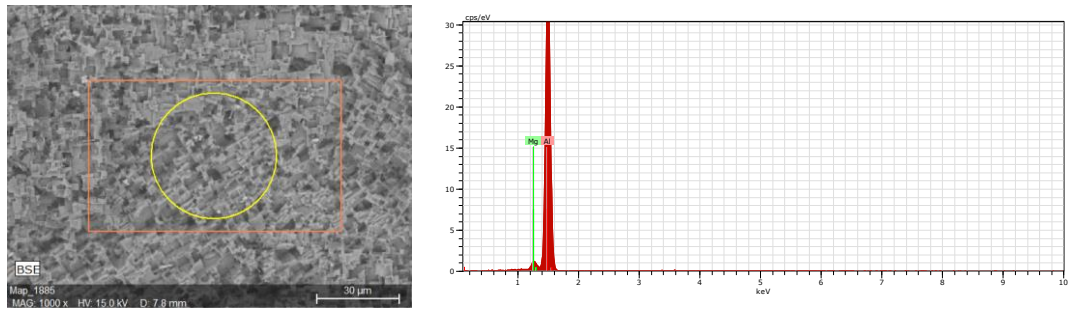
Figura 12 - Análise de EDS das superfícies da liga de alumínio após ataque ácido: (a) sem tratamento; (b) lixada e (c) jateada.



(a)

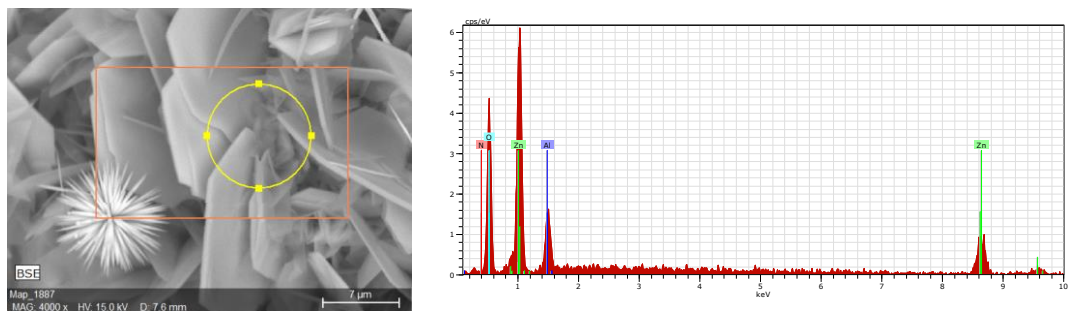


(b)

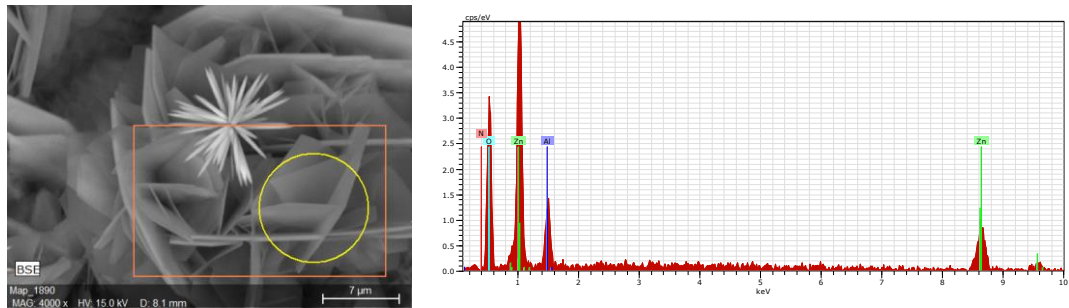


(c)

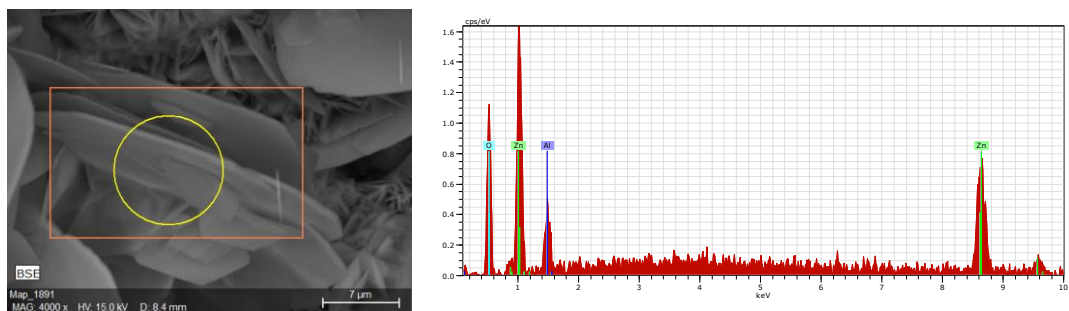
Figura 13 - Análise de EDS das superfícies da liga de alumínio após tratamento com nitrato de zinco na presença de amônia: (a) sem tratamento; (b) lixada e (c) jateada.



(a)



(b)



(c)

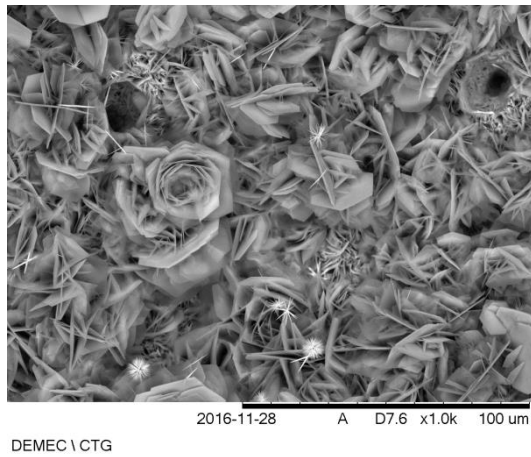
A Figura 14 apresenta imagens obtidas do MEV dos corpos de prova após modificação com nitrato de zinco em meio alcalino com aumentos de 1000x e 2500x.

Como pode ser observado na Figura 14 (a1), que mostra a superfície sem tratamento inicial após modificação com nitrato, o substrato apresenta-se recoberto por uma camada de revestimento poroso, com morfologia de flores e plaquetas distribuídas ao longo de toda área da superfície do corpo de prova. Através da ampliação da Figura 14 (a2), pode ser observada, em maior detalhe, a morfologia dessas flores de tamanho micrométrico, com paredes de pétalas em escala nanométrica, sugerindo, assim, a obtenção de uma estrutura binária hierárquica micro-nanométrica nessa etapa. Nota-se ainda a presença de inúmeras “pétalas” e suas reentrâncias com um provável preenchimento com ar, que segundo o modelo de Cassie-Baxter, favorece uma redução na molhabilidade da superfície. Morfologia semelhante foi obtida por Guo et al (2011) e Zhang et al (2008), que associaram esses depósitos à formação de óxido de zinco e camadas dupla-lamerales de hidrocalcita.

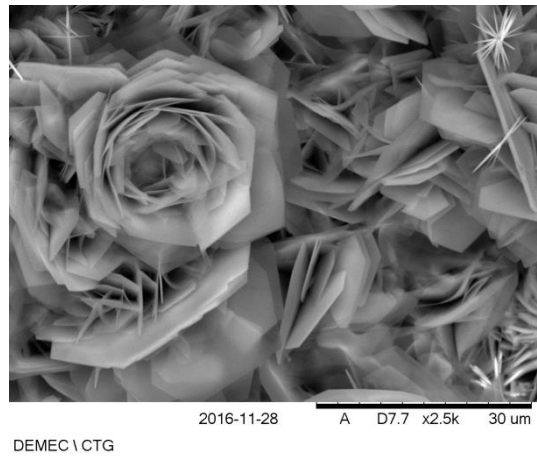
Foram obtidas imagens do MEV para os corpos de prova na condição inicial de tratamento de superfície lixada e jateada (Figuras 14 (b1, b2) e 14 (c1, c2), respectivamente). Morfologias semelhantes às que foram detalhadas para a condição de superfície sem tratamento também foram obtidas para as amostras lixadas e jateadas.

Essa morfologia observada após a aplicação de nitrato de zinco comprova a alta eficácia e importância dessa etapa do processo, dado que tal morfologia é extremamente propícia a facilitar e aumentar a adsorção do ar ambiente ao substrato do metal. A confirmação dessa proposição será feita adiante ao ser realizada a medida do ângulo de contato obtido.

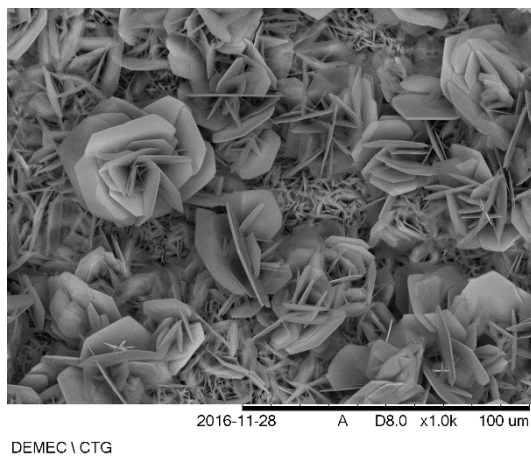
Figura 14 – Imagens obtidas do MEV das superfícies da liga de alumínio após tratamento com nitrato de zinco na presença de amônia (1) 1000X e (2) 2500X : (a) sem tratamento; (b) lixada e (c) jateada.



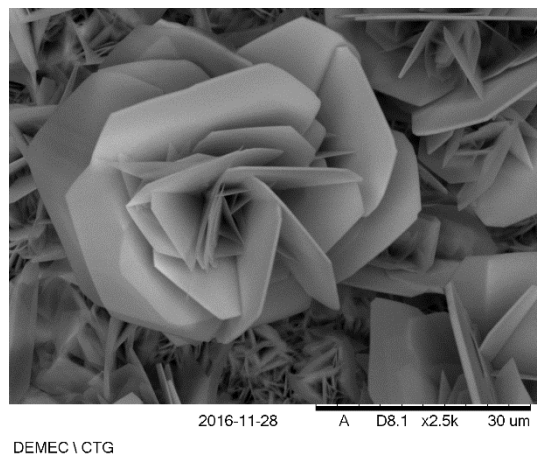
(a1)



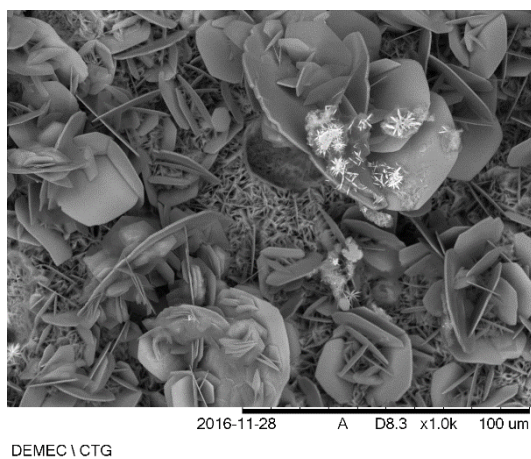
(a2)



(b1)



(b2)



(c1)



(c2)

Após a formação e o depósito de óxido de zinco e de sais precursores com estrutura lamelar, obtidos por meio de modificação química com nitrato de zinco na presença de amônia, seguiu-se a etapa de redução de energia de superfície por meio de tratamento com ácido esteárico. O ácido esteárico (ácido octadecanóico) corresponde a um ácido carboxílico de cadeia longa cujo grupamento polar (grupo carboxila) irá interagir com a superfície modificada com nitrato de zinco, e a cadeia carbônica, de caráter hidrofóbico, irá se direcionar de forma oposta, proporcionando uma redução da energia de superfície e repelência à água. (Vasconcelos et al, 2016).

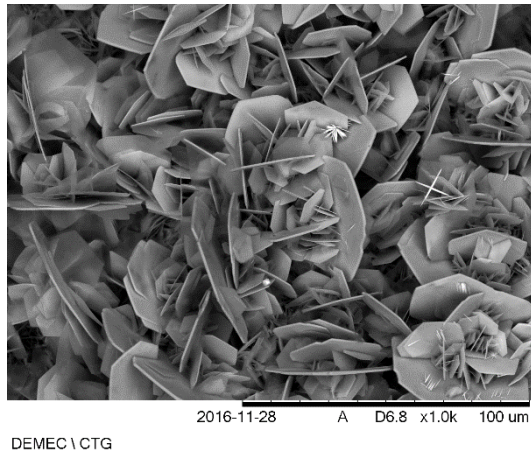
As Figuras 15 (a1) e 15 (a2) mostram o substrato do corpo de prova com aumentos de 1000x e 2500x, respectivamente, com condição inicial sem tratamento superficial obtidas através de MEV após a imersão em ácido esteárico. Observou-se uma morfologia mais uniforme, com a presença de paredes hexagonais delgadas dispostas de forma aleatória e interligadas.

Resultados semelhantes foram encontrados para os corpos de prova lixados e jateados. As Figuras 15 (b1) e 15 (b2) destacam essa morfologia para as amostras com condição inicial de tratamento superficial de lixamento, enquanto que as Figuras 15 (c1) e 15 (c2) evidenciam essa morfologia para as amostras jateadas.

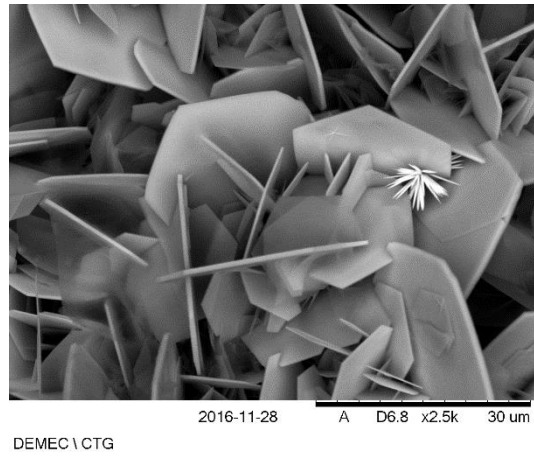
O efeito de super-hidrofobicidade assim como ocorre na folha de Lótus depende da associação de uma textura superficial adequada associada à ação de agentes redutores de energia de superfície. No caso dessa planta, o efeito Lótus é alcançado por meio da presença de micro-papilas com subestruturas nanométricas, sobre as quais há lipídios solúveis embebidos numa matriz de poliéster com dispersão de cristais de cera, os quais têm uma estrutura regular com rugosidade em escala micro-nanométrica (HOLLOWAY, 1994)

Neste trabalho, através da mimetização do fenômeno do efeito Lótus, alcançou-se uma estrutura micro-nanométrica através das etapas de ataque ácido e tratamento com nitrato de zinco em meio alcalino associadas à modificação com ácido esteárico atuando como agente redutor de energia de superfície. Para validar o efeito SHF dessas amostras fez-se necessário avaliar o ângulo de contato das diferentes condições de superfícies obtidas, conforme será apresentado no item a seguir.

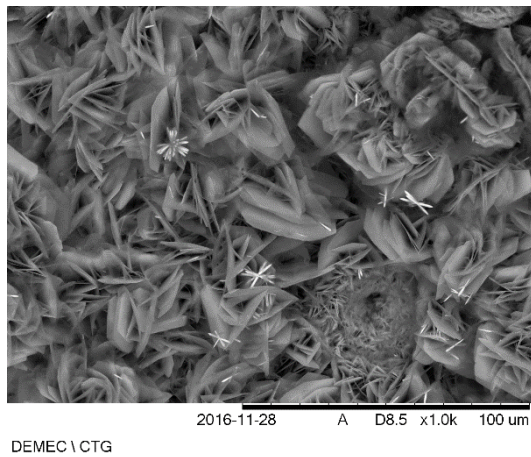
Figura 15 – Imagens obtidas do MEV das superfícies da liga de alumínio após tratamento com ácido esteárico (1) 1000X e (2) 2500X : (a) sem tratamento; (b) lixada e (c) jateada.



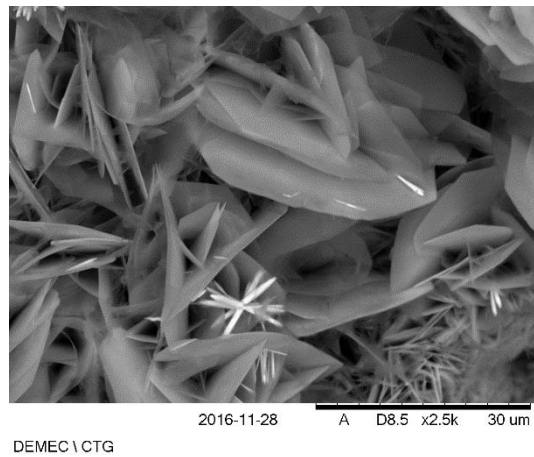
(a1)



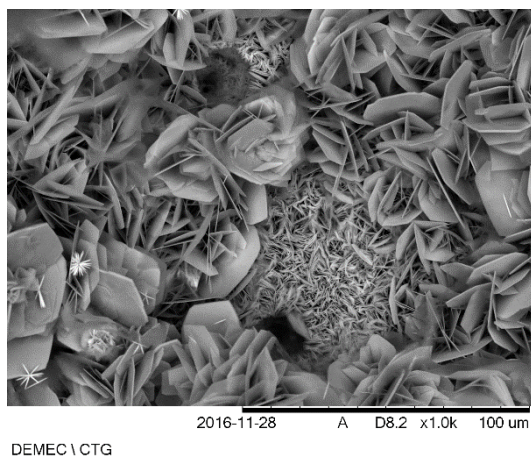
(a2)



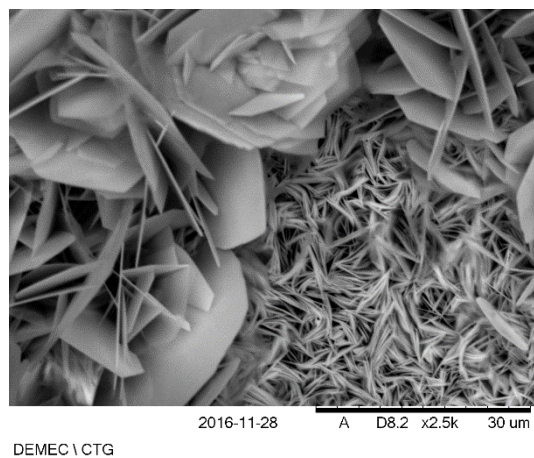
(b1)



(b2)



(c1)

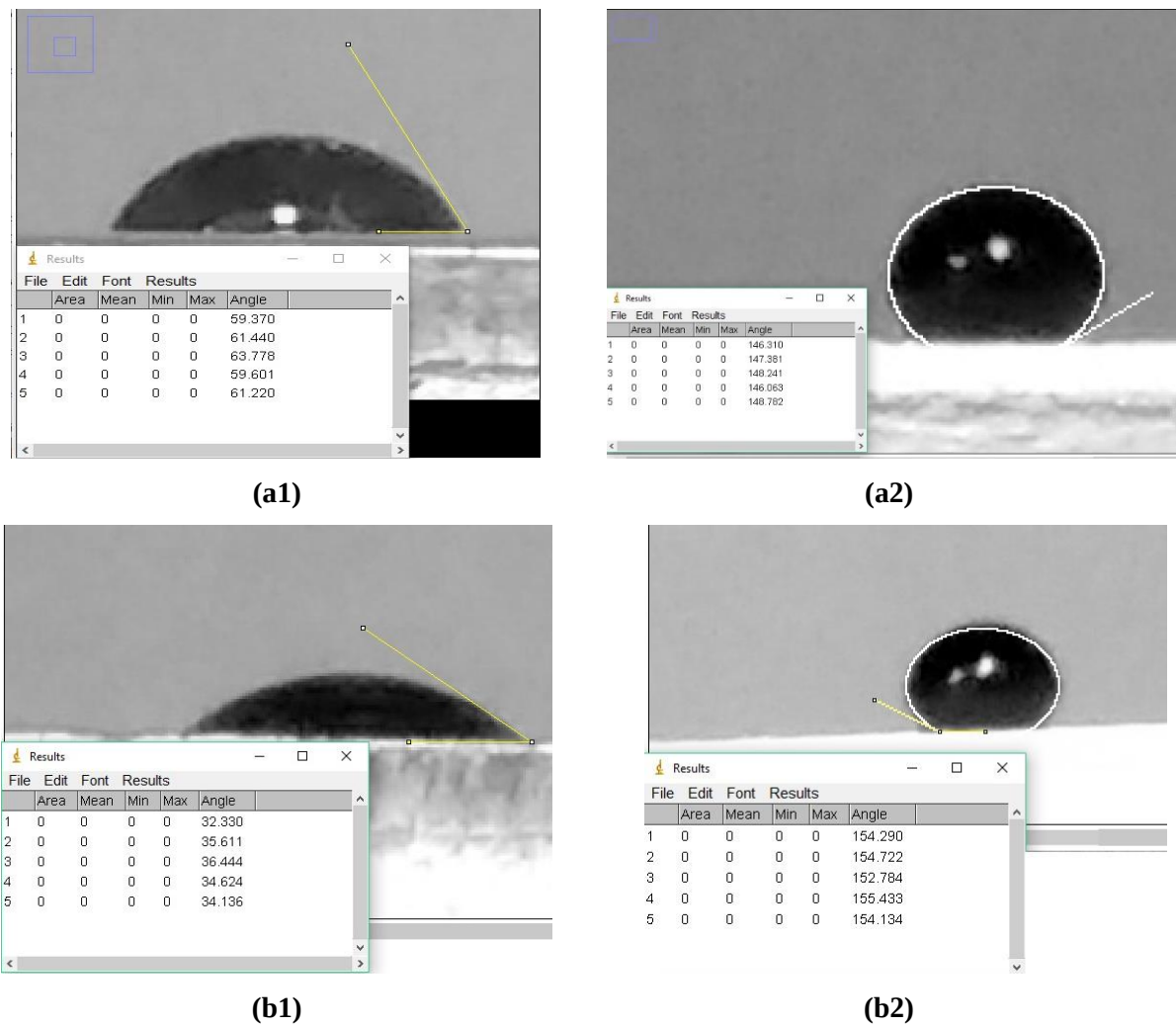


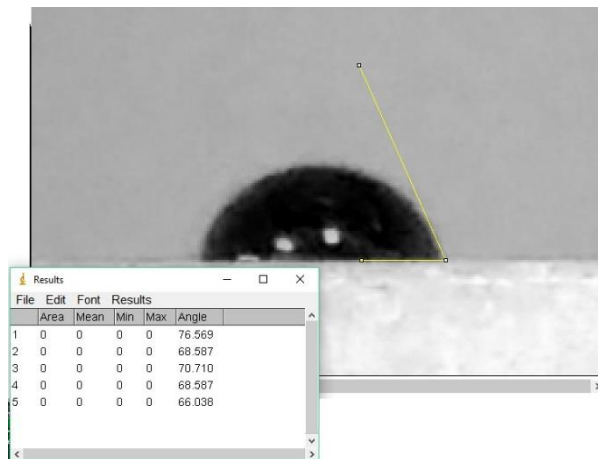
(c2)

6.4 Ângulos de Contato

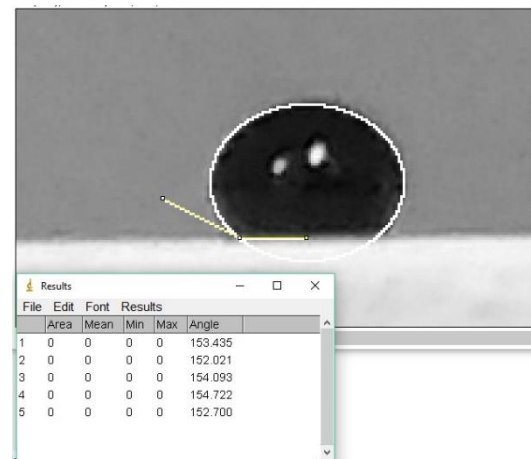
As medidas do ângulo de contato realizadas através do software ImageJ, confirmam o caráter super-hidrofóbico das amostras revestidas. Na Figura 16 são mostradas imagens e tabelas dos resultados obtidos.

Figura 16 -Ângulo de contato em função da superfície sem revestimento (1) e com revestimento (2) para condição inicial de sem tratamento superficial (a), lixada (b) e jateada (c).





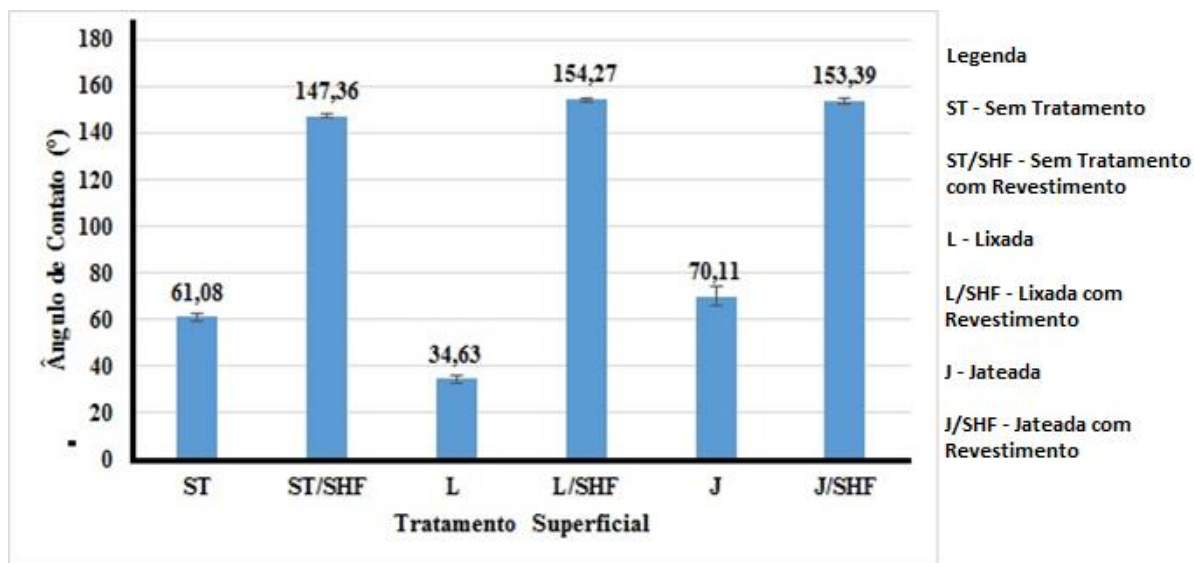
(c1)



(c2)

Como é possível observar pela Figura 16, os ângulos de contato das amostras lixadas e jateadas com revestimento SHF superam 150° , caracterizando a propriedade super-hidrofóbica dessas. Não é possível observar uma diferença significativa entre os ângulos de contato obtidos nas superfícies lixadas e jateadas, no entanto, os resultados mostraram uma tendência desse ângulo ser menor para os corpos de prova sem tratamento superficial. Esse resultado confirma a hipótese de que a rugosidade é um fator decisivo para obtenção de SSHF's, visto que, o fato da amostra não ter sofrido tratamento superficial pode ter diminuído a eficiência dos posteriores ataques químicos para obtenção de micro e nano-rugosidade. Na Figura 17, os resultados são sumarizados num gráfico que resume os dados obtidos na figura anterior. Onde as amostras são identificadas por: (ST) sem tratamento; (L) lixada; (J) jateada; (ST/SHF) sem tratamento com revestimento; (L/SHF) lixada com revestimento e (J/SHF) jateada com revestimento.

Figura 17 - Gráfico do ângulo de contato para o metal com e sem revestimento SHF para cada condição de tratamento superficial.



Uma análise visual através de fotografias foi realizada. Aqui, a comparação pode ser feita de três formas. Na primeira, compara-se a amostra em condição inicial e em condição de revestimento super-hidrofóbico para cada condição inicial, na segunda, compara-se as amostras em diferentes condições iniciais de tratamento superficial (sem tratamento, lixada, jateada) sem revestimento super-hidrofóbico, e, por fim, na terceira forma, compara-se as amostras em diferentes condições iniciais com o revestimento super-hidrofóbico.

Na primeira análise, para a condição sem tratamento superficial, observou-se um grande aumento do ângulo de contato para a amostra revestida em vista da amostra não revestida (Figura 17 (a1) e 17 (a2), respectivamente). Como condição inicial de jateamento, observou-se, também, um grande aumento do ângulo de contato para a superfície revestida com relação à não revestida (Figura 17 (c1) e 17 (c2), respectivamente). Já para a condição inicial de lixamento, comparada com as outras condições iniciais, pode-se dizer que o aumento do ângulo de contato da gota em superfície super-hidrofóbica foi mais substancial em relação à superfície não revestida.

Na segunda análise, comparando-se o ângulo de contato em vista das diferentes condições iniciais sem revestimento, observou-se que para a amostra lixada (Figura 17(b1)) esse ângulo é menor em relação às amostras sem tratamento e jateadas (Figuras 17(a1) e 17 (c1), respectivamente).

Por fim, na terceira análise, comparando-se o ângulo de contato em vista das diferentes condições iniciais com revestimento, observou-se que todas as amostras alcançaram ângulos de contato com valores semelhantes.

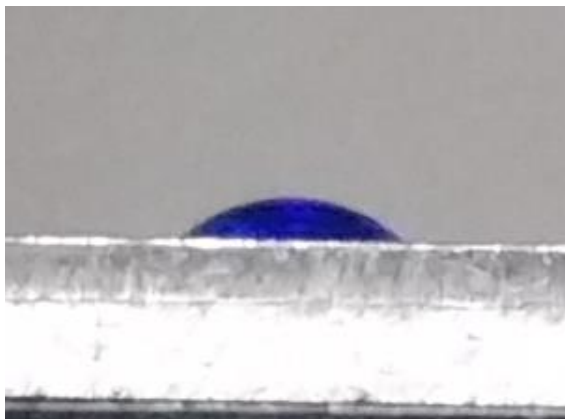
Figura 18 -Fotografias de uma gota de água destilada com azul de metileno sobre as superfícies da liga de alumínio – condição inicial (1) e super-hidrofóbica (2): (a) sem tratamento; (b) lixada e (c) jateada.



(a1)



(a2)



(b1)



(b2)



(c1)



(c2)

6.5 Avaliação da resistência à corrosão

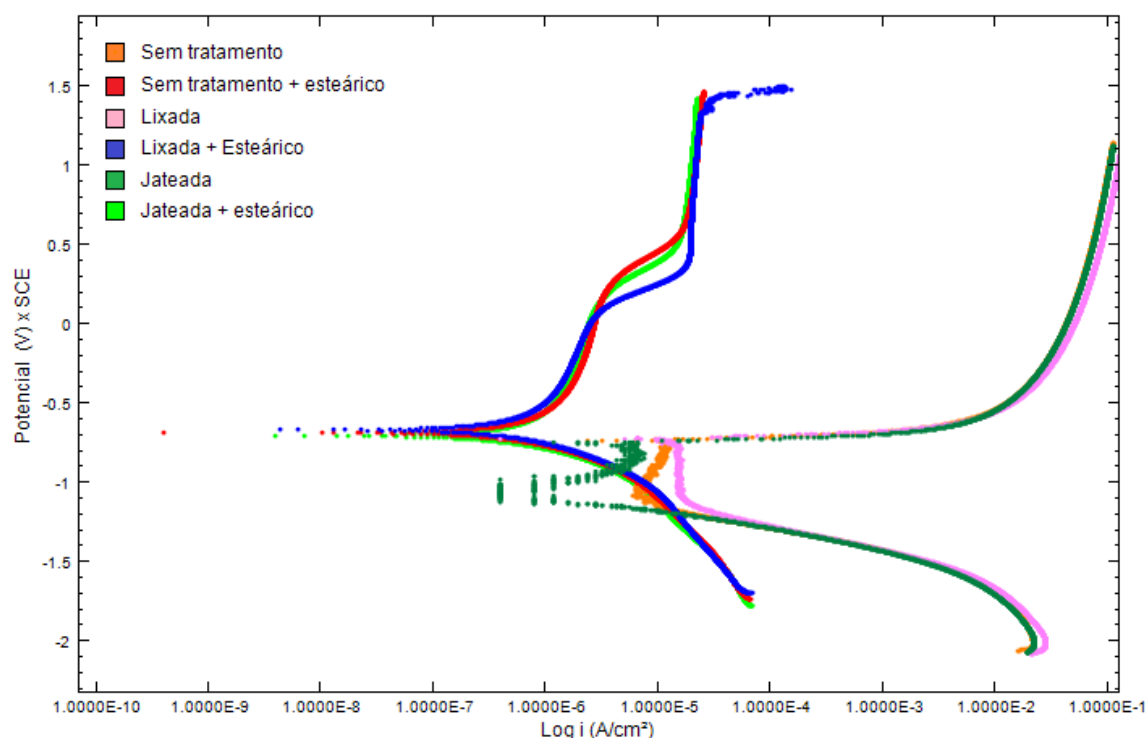
Curvas de polarização linear foram obtidas para avaliar o comportamento de resistência à corrosão das amostras após modificação para obtenção do efeito de super-hidrofobicidade em comparação com as amostras não modificadas. A Figura 19 apresenta as curvas de polarização obtidas para as diferentes condições de superfície investigadas.

Observou-se que os gráficos das superfícies sem modificação com ácido esteárico, ou seja, sem efeito super-hidrofóbico, apresentaram comportamento típico do alumínio, onde se tem uma pequena zona ativa, seguida por uma zona de passivação e posterior zona de transpassivação, que é associada à ocorrência de corrosão por pite.

Para todas as condições de superfície super-hidrofóbica foi observada uma primeira zona de estabilização de corrente, seguida de uma desestabilização e posteriormente, mais uma vez a corrente tende a ficar constante com o aumento de potencial. Esse comportamento de alteração da corrente pode estar associado à porosidade do revestimento que permite certa interação com o eletrólito, e consequentemente levaria ao aumento da densidade de corrente, contudo, devido ao efeito de SHF, a corrente volta a diminuir, pelo efeito de repelência ao eletrólito ser mantido, e consequentemente há uma dificuldade no transporte de cargas e no fluxo de elétrons.

Observou-se ainda, que o potencial de corrosão das amostras com revestimento SHF teve um aumento em relação ao potencial das amostras sem revestimento, fato esse, que sugere, segundo a literatura, um aumento da resistência à corrosão (VASCONCELOS et al. 2016). Numa segunda análise, tendo-se agora como parâmetro a densidade de corrente anódica final, nota-se que para os corpos de prova com revestimento SHF, essa densidade é cerca de 5 ordens de grandeza menor em relação às amostras sem revestimento SHF, fato que também confirma o aumento da resistência à corrosão do metal revestido quando comparado ao metal sem revestimento.

Figura 19 - Curvas de Polarização ($E(V)/(ECS) \times \log i$) em solução de NaCl para a liga de alumínio antes e após obtenção de SHF, nas condições sem tratamento, lixada e jateada.



Para confirmar, através de valores, o que foi observado no gráfico da Figura 19, montou-se uma tabela que correlaciona o potencial de corrosão e a corrente de corrosão às diferentes condições de superfície com e sem revestimento SHF. Para isso, foi utilizado o método de extrapolação de Tafel, obtendo-se os dados mostrados na Tabela 2.

Tabela 2 - Dados de potencial de corrosão e corrente de corrosão obtidos através da extrapolação de Tafel.

Condição de Superfície	Ecorr (mV)	Icorr ($\mu A/cm^2$)
Sem tratamento (ST)	-822,13	8,73
Lixada (L)	-882,51	11,89
Jateada (J)	-1150,00	6,39
SHF (ST)	-680,48	1,24
SHF (L)	-672,54	1,21
SHF (J)	-697,61	1,62

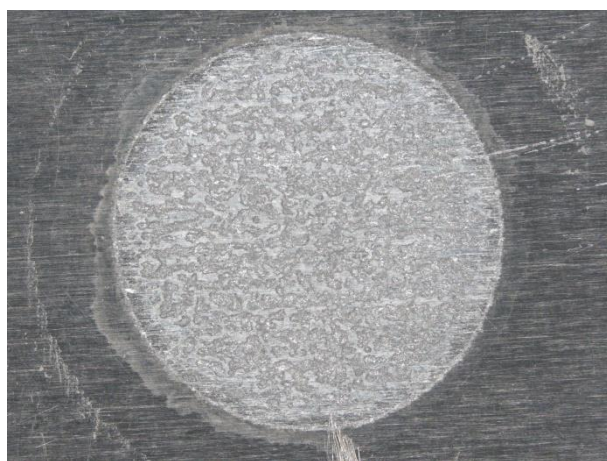
Como foi possível constatar, os potenciais de corrosão das amostras revestidas são mais positivos em comparação aos potenciais das amostras não revestidas, seja qual for a

condição de tratamento. Em relação à densidade de corrente de corrosão, menores valores foram observados para as condições que apresentaram revestimento SHF.

Dentre as amostras sem modificação química, a condição jateada apresentou menor valor de densidade de corrente de corrosão ($6,39 \mu A/cm^2$).

Uma última análise foi realizada para confirmar e qualificar o caráter anticorrosivo dos revestimentos obtidos. Dessa vez, foi utilizado um estereomicroscópio objetivando ampliar a visualização da área submetida ao ensaio eletroquímico em solução de NaCl 3,5%, conforme é apresentado na Figura 20.

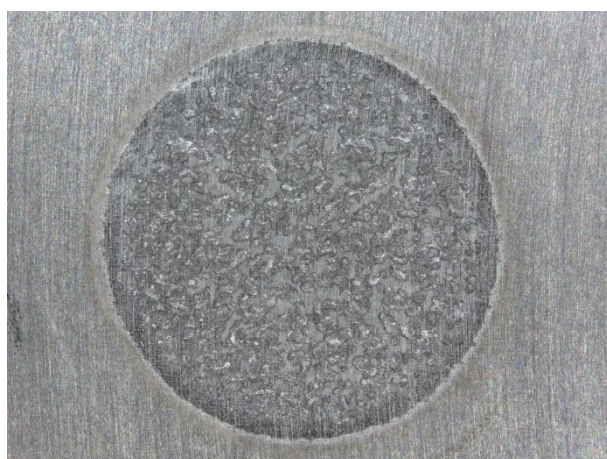
Figura 20 -Imagens obtidas por estereomicroscópio após realização de ensaio eletroquímico em NaCl 3,5% – condição inicial de tratamento superficial (1) e SHF (2): (a) sem tratamento; (b) lixada e (c) jateada.



(a1)



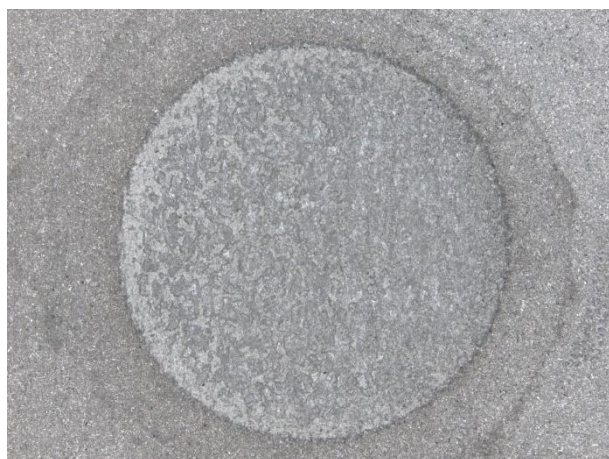
(a2)



(b1)



(b2)



(c1)



(c2)

As imagens obtidas na Figura 20 estão de acordo com os dados e gráficos expostos nas seções anteriores. Aqui, observou-se que todas as amostras sem revestimento sofreram uma deterioração em toda sua área exposta ao NaCl (3,5%), sendo evidenciadas por escavações e micro-crateras. Por outro lado, as imagens das amostras revestidas apontam que o revestimento SHF atenuou o processo de corrosão, evidenciado pela maior integridade da superfície, se comparada à superfície sem revestimento.

Esse comportamento está associado ao fato do revestimento repelir a água salina que, nesse caso funciona como eletrólito, impedindo a completa formação da pilha eletroquímica e, dessa forma, dificultando o processo de corrosão uniforme e principalmente corrosão localizada, processo esse característico das ligas de alumínio.

7 CONCLUSÃO

- O método empregado para fabricação de revestimentos super-hidrofóbicos se mostrou eficaz, com algumas ressalvas.
- O ataque com HCl (2M) resultou numa superfície altamente rugosa, formando uma micro-rugosidade em toda sua totalidade, demonstrando viabilidade da utilização dessa substância nessa etapa do processo.
- O emprego do nitrato de zinco em presença de hidróxido de amônia superou as expectativas, gerando estruturas bem definidas em formato de flor e apresentando nano-rugosidade na totalidade da superfície.
- A utilização de ácido esteárico para a diminuição da energia de superfície foi bem sucedida, resultando em ângulos de contato de até 154° , o que caracteriza a propriedade super-hidrofóbica do revestimento.
- Os revestimentos desenvolvidos mostraram-se como uma alternativa viável para proteção do alumínio em meios halogenetos, visto que, através dos ensaios eletroquímicos concluiu-se que as superfícies com ângulos de contato mais elevados apresentaram maior potencial de corrosão e menor densidade de corrente anódica, o que sugere resistência à corrosão superior.
- A melhor condição de superfície foi a da superfície de alumínio submetida inicialmente ao lixamento, o que foi concluído pelo maior ângulo de contato alcançado, ou seja, ao maior efeito super-hidrofóbico obtido, maior valor de potencial de corrosão e menor valor densidade de corrente.

8 PERSPECTIVAS

- Para melhor compreensão do efeito da rugosidade sugere-se avaliar os valores e o perfil de rugosidade do material submetidos aos diferentes tratamentos por meio de análise de microscopia confocal.
- Tempos diferentes de imersão ou formas diferentes de deposição do ácido esteárico ao substrato do metal podem ser avaliados almejando a obtenção de ângulos de contato cada vez mais próximos de 180° , que seria o ponto máximo e ideal para a melhor eficiência do revestimento.
- Apesar dos dados obtidos serem conclusivos e superarem as expectativas, um estudo mais aprofundado pode ser realizado no que se refere à composição química da superfície resultante após o processo de imersão em nitrato de zinco, além de EDS, que mostra os elementos presentes no substrato, pode ser realizada a análise por difração de raios-X (DRX) para identificação dos compostos formados nessa etapa.
- A perda de massa deve ser mais profundamente estudada, visto que, essa apresentou valores além do esperado. Um estudo da influência do tempo de ataque com HCl (2M) se mostra como uma alternativa de grande interesse para esse caso.

REFERÊNCIAS

ABAL. **Anuário Estatístico 2005**. Associação Brasileira do Alumínio. São Paulo. 2006.

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

CASSIE A. B. D.; BAXTER S. **Wettability of porous surfaces**. In: *Trans. Faraday Soc.* v.40, p.546-551, 1944

DAVIS, J.R. **Corrosion of Aluminum and Aluminum Alloys**. United States: ASM International (1999).

FENG, L; CHE, Y; LIU, Y; QIANG, X; WANG, Y. **Fabrication of superhydrophobic aluminium alloy surface with excellent corrosion resistance by a facile and environment-friendly method**. *Applied Surface Science* 283. p. 367– 374. 2013.

GENTIL, V. **Corrosão**. Rio de Janeiro: LTC – Livros Técnicos e Científicos Editora, 2011.

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

HOLLOWAY, P. J. **Plant cuticles: physicochemical characteristics and biosynthesis**. Em: Percy, K. E., Cape J. N., Jagels R, Simpson, C. J. (editores). *Air pollution and the leaf cuticle. Section I*. Springer, Berlin, p. 1-13. 1994.

IOPE. **Corrosão**. Disponível em <http://iope.com.br/3i_corrosao.php> Acesso em 02/07/2016.

JAFARI, R; FARZANEH, M. **A simple method to create superhydrophobic aluminium surfaces**. *Materials Science Forum Vols. 706-709*. p. 2874-2879. 2012.

LIN, G., LIN, H. G., ZHAO, Y. T. **Aluminum alloy application manual**. 1st ed. Beijing: China Machine Press; 2006.

LUZ, A. P; RIBEIRO, S; PANDOLFELLIU, V. C. - **Uso da molhabilidade na investigação do comportamento de corrosão de materiais refratários.** *Cerâmica* 54 S. Carlos, SP. p. 174 – 183. 2008.

MAINIER, F.B; FERREIRA J.C; NUNES, L. P. **Uma visão crítica da importância da proteção catódica nos projetos de tanques de armazenamento de combustíveis e produtos químicos com relação à proteção de aquíferos.** Anais: 4º Seminário de Proteção Catódica e Controle de Interferência, Associação Brasileira de Corrosão, 8/10 junho, São Paulo, 1994, p.200.

REVISTA ALUMÍNIO. **Perspectivas do Mercado de Alumínio.** São Paulo. Trimestral, Edição 11. 2007.

RIBEIRO, D. V.; SALES, A.; SOUZA, C. A. C.; ALMEIDA, F. C. R.; CUNHA, M.; LOURENÇO, M. Z.; HELENE, P. **Corrosão em Estruturas de Concreto Armado: Teoria, Controle e Métodos de Análise.** 1ªed. Rio de Janeiro. Elsevier. 272 p. 2014.

SHIRTCLIFFE, N. J., MCHALE, G., ATHERTON, S., NEWTON, M. I. **An introduction to superhydrophobicity.** *Advances in Colloid and Interface Science* 161. p. 124–138. 2010.

VASCONCELOS, L. R. R. B. de.; VIEIRA, M. R. S.; ARAÚJO, E. G. de; SILVA, R. F. da; MALTA, M. I. C.; MONTOYA, M.; URTIGA FILHO, S. L. **Influência do tempo de ataque ácido da liga de alumínio 5052 para obtenção de superfícies super-hidrofóbicas.** *INTERCORR* 184, p. 1-12. 2016.

WENZEL, R. N. **Resistance of solid surfaces to wetting by water.** In: *Industrial and Engineering Chemistry*. v.28, p.988-994, 1936.

YOUNG, T. **An Essay on the Cohesion of Fluids.** In: *Philos. Trans. R. Soc.* v.95, p.65-87, 1805.

ZHANG, X., SHI, F., NIU, J., JIANG Y., WANG, Z. **Superhydrophobic surfaces: from structural control to functional.** *Journal of Materials Chemistry* 18, p. 621–633. 2008.