UNIVERSIDADE FEDERAL DE PERNAMBUCO
CENTRO DE TECNOLOGIA E GEOCIÊNCIAS
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA MECÂNICA
CURSO DE GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA MECÂNICA

LUCAS ANDRADE POGGI DE CARVALHO

# AVALIAÇÃO DA ESTABILIDADE DE SUPERFÍCIES SUPER-HIDROFÓBICAS OBTIDAS EM LIGA DE ALUMÍNIO 5052 EXPOSTAS A MEIOS AQUOSOS.

RECIFE
2018

LUCAS ANDRADE POGGI DE CARVALHO

# AVALIAÇÃO DA ESTABILIDADE DE SUPERFÍCIES SUPER-HIDROFÓBICAS OBTIDAS EM LIGA DE ALUMÍNIO 5052 EXPOSTAS A MEIOS AQUOSOS.

Trabalho de conclusão de curso submetido à Universidade Federal de Pernambuco, como parte dos requisitos necessários à obtenção do grau de Bacharel em Engenharia Mecânica.

Área de concentração: Materiais

Orientadora: Profª Dra. Sc. Magda Rosângela Santos Vieira

Coorientador: Engº Rafael Gleymir Casanova da Silva

RECIFE

2018

Catalogação na fonte
Bibliotecária: Rosineide Mesquita Gonçalves Luz / CRB4-1361 (BCTG)

C331a Carvalho, Lucas Andrade Poggi de.
Avaliação da estabilidade de superfícies super-hidrofóbicas obtidas em liga de alumínio 5052 expostas a meios aquosos / Lucas Andrade Poggi de Carvalho. – 2018.
58f., il., figs., gráfs., tabs.

Orientadora: Profa. Dra. Magda Rosângela Santos Vieira.
Coorientador: Engº Rafael Gleymir Casanova da Silva.
TCC (Graduação) – Universidade Federal de Pernambuco. CTG. Departamento de Engenharia Mecânica, 2018.
Inclui Referências.

1. Engenharia Mecânica. 2. Super-hidrofobicidade. 3. Superfícies super-hidrofóbicas. 4. Ângulo de contato. 5. Liga de alumínio 5052. 6. Corrosão. I. Vieira, Magda Rosângela Santos (Orientadora). II. Silva, Rafael Gleymir Casanova (Coorientador). III. Título.

621 CDD (22.ed) UFPE/BCTG-2018/207

LUCAS ANDRADE POGGI DE CARVALHO

# AVALIAÇÃO DA ESTABILIDADE DE SUPERFÍCIES SUPER-HIDROFÓBICAS OBTIDAS EM LIGA DE ALUMÍNIO 5052 EXPOSTAS A MEIOS AQUOSOS.

Trabalho de conclusão de curso submetido à Universidade Federal de Pernambuco, como parte dos requisitos necessários à obtenção do grau de Bacharel em Engenharia Mecânica.

Aprovado em: 12 / 04 / 2018

Local: RECIFE- PERNAMBUCO

BANCA EXAMINADORA

Assinatura:_____
Engº Rafael Gleymir Casanova da Silva (coorientador)

Assinatura:_____
Profº. Dr. Edval Gonçalves de Araújo – UFPE

Assinatura:_____
Engª. Msc Diana Magalhães Frazão

À minha mãe  Odete, guerreira que me deu apoio e incentivo nas horas difíceis e cansativas, com todo amor incondicional.

Ao meu pai Jader, amigo presente e sábio nos momentos necessários.

À minha namorada Clara e amigos, companheiros presentes, luzes nos momentos mais escuros.

À minha orientadora Magda Rosângela Santos Vieira, pela paciência e suporte no pouco tempo que lhe coube, pelas correções e incentivos.

## AGRADECIMENTOS

À Prof. Dra. Magda Rosângela, pela dedicação em sempre separar um momento para me ajudar, pela preocupação com o aprendizado dos alunos e proatividade na resolução dos problemas, contribuindo de forma ímpar para minha formação profissional e se estabelecendo, para mim, no panteão dos professores de engenharia da UFPE.

À Janaína, técnica do laboratório de metalografia e caracterização microestrutural, pelo total apoio às atividades de MEV e de metalografia e pela simpatia de sempre.

Ao Rafael Gleymir, pelo imensurável apoio prático e teórico no presente trabalho, por toda paciência e por ter se tornado um grande amigo.

À Maria Izabel, que apesar do contato apenas nas etapas finais, se mostrou uma grande amiga, bastante prestativa, simpática e habilidosa.

Ao grande rubro negro Walter e os funcionários do COMPOLAB, pelo apoio direto às atividades práticas da pesquisa.

A toda minha família que, pelo sempre presente apoio aos meus estudos, seja psicológico ou financeiro, destacando-se Maria Odete e Jader Poggi, meus pais.

Aos meus amigos, sempre me ajudando na medida do possível, destacando-se Clara Chaves, minha namorada.

“Caminho dois passos em direção ao horizonte, e o horizonte se afasta dois passos de mim. Caminho dez passos, e ele se afasta dez passos. O horizonte não existe para que se chegue até ele, e sim para não me impedir de caminhar. ”

—Eduardo Galeano

# RESUMO

A obtenção de superfícies super-hidrofóbicas em ligas de alumínio vem se tornando uma alternativa crescente, visando melhorar as propriedades de resistência à corrosão do material, por meio da repelência à agua e consequente dificuldade do eletrólito atingir o substrato. O presente trabalho teve como objetivo fabricar superfícies super-hidrofóbicas na liga de Al5052 e avaliar a estabilidade da superfície quando submetida à imersão em água destilada e solução de NaCl (3,5%). Para obtenção das superfícies super-hidrofóbicas, corpos de prova da liga Al5052 foram submetidos ao processo de lixamento, seguido por ataque ácido em HCl (2M), posterior imersão em nitrato de zinco na presença de amônia e por fim, imersão em ácido esteárico. Após cada uma das etapas processuais, foram realizadas análise de microscopia eletrônica de varredura e espectroscopia de energia dispersiva (EDS) da superfície. Obtendo-se as superfícies super-hidrofóbicas, os corpos de prova foram imersos ao longo de 5 semanas, em sistemas estáticos contendo água destilada e solução de NaCl (3,5%). Em períodos semanais, o ângulo de contato foi monitorado e a superfície foi analisada por MEV, visando verificar a estabilidade do revestimento ao longo do tempo. O procedimento utilizado permitiu fabricar superfícies super-hidrofóbicas com ângulo de contato superior a 160º, o que foi possível mediante a obtenção de estrutura hierárquica micro-nanométrica e a redução da energia de superfície pelo ácido esteárico. O ensaio de estabilidade do revestimento submetido à imersão em água destilada e solução de NaCl (3,5%) indicou a perda do comportamento super-hidrofóbico, após a 3ª e 1ª semana de exposição, respectivamente. A solução de NaCl (3,5%) foi muito agressiva ao revestimento, observando-se processo severo de dissolução do revestimento e a ocorrência de ataques corrosivos localizados.



Palavras-chave: Super-hidrofobicidade. Superfícies Super-hidrofóbicas. Ângulo de contato. Liga de alumínio 5052. Corrosão.

ABSTRACT

The obtaining of superhydrophobic surfaces in aluminium alloys is becoming an increasing alternative, aiming to improve the material anticorrosive properties, through the water repellency and consequent difficulty of the eletrolite to reach substrate. The current work had as a goal, to produce superhydrophobic surfaces on the aluminium alloy 5052 and evaluate its stability when submerged in distilled water and NaCl (3,5%) solution. For the purpose of obtaining the superhydrophobic surfaces, samples of Al5052 were submitted to the sanding process, followed by acid attack in HCl (2M), posterior immersion in zinc nitrate in the presence of ammonia and finally, immersion in stearic acid. After each process step, surface analysis of Scanning Electron Microscopy and Energy Dispersive X-ray Detector were made. After obtaining the superhydrophobic surfaces, the samples were immersed over 5 weeks, in static systems containing distilled water and NaCl (3,5%) solution. In weekly periods, the contact angle was monitored and the surface analyzed by Scanning Electron Microscopy, aiming to verify the coating stability over time. The selected procedure allowed the development of superhydrophobic surfaces with contact angles higher than 160º, achievable through the obtaining of a hierarchical micro-nanometric structure and surface free energy reduction through stearic acid. The coating stability assay submitted to immersion in distilled water and NaCl (3,5%) solution indicated the loss of superhydrophobic behavior, after the third and first week of exposure, respectively. The NaCl (3,5%) solution was very aggressive to the coating, observing a severe dissolution process and occurrence of localized corrosive attacks.

Keywords: Superhydrophobicity; Superhydrophobic surfaces. Contact angle. Aluminium alloy 5052. Corrosion

## LISTA DE FIGURAS

Figura 1- Condições de molhabilidade para diferentes ângulos de contato. Da esquerda para direita - super-hidrofóbica, hidrofóbica, duas gotas hidrofílicas e a última, super-hidrofílica. ..... 18
Figura 2 - Ângulo de contato de equilíbrio do líquido em uma superfície plana. ..... 18
Figura 3- Valores de CA relativos a diferentes ângulos de Young como função do fator de rugosidade. 21
Figura 4 - Comparativo entre os modelos: (a) Wenzel e (b) Cassie-Baxter ..... 22
Figura 5- Vistas: (a) lateral e (b) frontal de uma gota, durante o escorregamento na superfície inclinada. ..... 24
Figura 6- Porcentagens e contribuições em dólares americanos para o custo total da corrosão nos cinco setores analisados. ..... 28
Figura 7- Imagem ilustrativa do corpo de prova. ..... 36
Figura 8- Imagem dos sistemas utilizados para o teste de durabilidade e estabilidade: (a) 4 corpos de prova; (b) 5 corpos de prova : (1) solução de NaCl (3,5%) ; (2) água destilada ..... 38
Figura 9 - Figuras obtidas através do MEV das superfícies da liga 5052: (a) lixada; (b) lixada + ataque ácido ..... 40
Figura 10 - Análise de EDS das superfícies da liga após: (a) lixamento; (b) ataque ácido; (c) Nitrato de Zinco em meio alcalino; (d) ácido esteárico ..... 41
Figura 11 - Imagens obtidas através do MEV das superfícies da liga 5052, após tratamento com nitrato de zinco na presença de amônia: (a) 1800x ; (b) 2500x ..... 42
Figura 12 - Imagens obtidas através do MEV das superfícies da liga 5052 após tratamento com ácido esteárico: (a) 1800x ; (b) 2500x ..... 43
Figura 13- Sequência de decaimentos dos CA nas superfícies da liga Al5052 durante período de imersão em água destilada, com respectivos CA e desvios-padrões ..... 45
Figura 14- Imagens de uma gota de água destilada sobre a superfície da liga AA5052 com respectivos CA médios após (a) pré imersão; (b) 1ª semana de imersão; (c) 2ª semana de imersão; (d) 3ª semana de imersão; (e) 4ª semana de imersão e (f) 5ª semana de imersão. ..... 46
Figura 15- Imagens obtidas através do MEV da superfície da liga AA5052 após imersão em água destilada durante (a) 1 semana; (b) 2 semanas; (c) 3 semanas; (d) 4 semanas; (e) 5 semanas : (1) 150x e (2) 2500x. ..... 47
Figura 16- Sequência de decaimentos dos CA nas superfícies da liga Al5052 durante período de imersão em solução de NaCl (3,5%), com respectivos CA e desvios-padrões ..... 49
Figura 17- Imagens de uma gota de água destilada sobre a superfície da liga AA5052 com respectivos CA após (a) pré imersão; (b) 1ª semana de imersão; (c) 2ª semana de imersão; (d) 3ª semana de imersão; (e) 4ª semana de imersão e (f) 5ª semana de imersão. ..... 50
Figura 18- Imagens obtidas através do MEV da superfície da liga AA5052 após imersão em solução de NaCl (3,5%) durante (a) 1 semana; (b) 2 semanas; (c) 3 semanas; (d) 4 semanas; (e) 5 semanas : (1) 150x e (2) 2500x. ..... 51
Figura 19- Análise de EDS das superfícies da liga após quinta semana de imersão em solução de NaCl (3,5%) ..... 53

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1- Composição química da liga de alumínio 5052 (%).....36
Tabela 2 – CA médios e respectivas classificações, durante as semanas de imersão em água destilada e solução de NaCl (3,5%). .....53

## LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

| | |
|---|---|
| **Ar** | Área Real |
| **Ag** | Área Geométrica |
| **CA** | Contact Angle (Ângulo de Contato) |
| **CAH** | Contact Angle Histeresis (Histerese do Ângulo de Contato) |
| **E** | Energia Líquida |
| **EDS** | Energy Dispersive X-ray Detector (Espectroscopia por Dispersão de Energia de Raios-X) |
| **f1** | Fração de Área Sólido-Líquido Abaixo da Gota |
| **f2** | Fração de Área Líquido-Vapor Abaixo da Gota |
| **g** | Aceleração da Gravidade |
| **HDL** | Hidróxidos Duplos Lamelares |
| **Kc** | Comprimento Capilar |
| $\boldsymbol{m}$ | Massa |
| **MEV** | Microscópio Eletrônico de Varredura |
| r | Fator de Rugosidade |
| **SHF** | Super-hidrofóbico(a) |
| **SSHF** | Superfícies Super-hidrofóbicas |
| **x** | Fração de Área que Passou para o Estado de Wenzel |
| $\boldsymbol{\alpha}$ | Ângulo de Inclinação |
| $\boldsymbol{\gamma_{LV}}$ | Tensão Superficial da Interface Líquido-Vapor |
| $\boldsymbol{\gamma_{SL}}$ | Tensão Superficial da Interface Sólido-Líquido |
| $\boldsymbol{\gamma_{SV}}$ | Tensão Superficial da Interface Sólido-Vapor |
| $\boldsymbol{\theta_A}$ | Ângulo de Contato de Avanço |
| $\boldsymbol{\theta_{cb}}$ | Ângulo de Contato de Cassie-Baxter |
| $\boldsymbol{\theta_M}$ | Ângulo de Contato Misto |
| $\boldsymbol{\theta_R}$ | Ângulo de Contato de Recúo |
| $\boldsymbol{\theta_w}$ | Ângulo de Contato de Wenzel |
| $\boldsymbol{\theta_y}$ | Ângulo de Contato de Young |
| $\boldsymbol{\rho}$ | Massa Volumétrica |
| $\boldsymbol{\omega}$ | Largura da Gota |

## SUMÁRIO


**1 INTRODUÇÃO**……..……...……..13
**2 JUSTIFICATIVA**……14
**3 OBJETIVOS**……..15
**3.1 Objetivo geral**.....15
**3.2 Objetivos específicos**.....15
**4 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA**…….. 16
**4.1 Super-hidrofobicidade**.....16
4.1.1 Efeito Lótus.....16
4.1.2 Tensão superficial e energia livre de superfície.....16
4.1.3 Molhabilidade.....17
4.1.4 Ângulo de contato e fórmula de Young.....18
4.1.5 Modelo de Wenzel.....19
4.1.6 Modelo de Cassie-Baxter.....21
4.1.7 Estados Mistos.....22
4.1.8 Histerese do ângulo de contato e ângulo de inclinação.....23
4.1.9 Aplicações de super-hidrofobicidade.....25
4.1.10 Métodos de produção de superfícies super-hidrofóbicas em alumínio e suas ligas.....26
**4.2 Introdução à corrosão**.....27
**4.3 Formas de corrosão**.....28
**4.4 Pilhas eletroquímicas**.....32
**4.5 Meios corrosivos**.....34
**5 METODOLOGIA**…….. 36
**5.1 Corpos de Prova**.....36
**5.2 Tratamento superficial**.....37
**5.3 Obtenção da SSHF nas ligas de alumínio 5052**.....37
**5.4 Ensaio de imersão**.....38
**5.5 Análise da superfície**.....38
**5.6 Medição de ângulo de contato**.....39
**6 RESULTADOS E DISCUSSÃO**……...39
**6.1 Análises da composição e morfologia das amostras antes das imersões**.....39
**6.2 Avaliação dos ensaios de imersão**.....44
6.2.1 Imersão em água destilada.....44
6.2.2 Imersão em solução de NaCl (3,5%).....48
**7 CONCLUSÃO**……..……..54
**8 PERSPECTIVAS**……..55
**REFERÊNCIAS**…….. 56

# 1 INTRODUÇÃO

O alumínio e suas ligas possuem uma resistência natural à corrosão, que está associada à formação de uma camada de óxido, fina e aderente, sobre a superfície, conhecida como camada de passivação, de caráter protetivo. Contudo, essa proteção pode ser susceptível à corrosão quando sujeita a ambientes agressivos, principalmente na presença de íons halogenetos, como ocorre nos ambientes marinhos (TRAVERSO; CANEPA, 2014).

A busca por alternativas protetivas contra a corrosão nos materiais metálicos é crescente. Em particular, no caso do alumínio, tem sido de grande interesse métodos de modificação de superfície, como ataques químicos, anodização e o uso de revestimentos associados, como alternativas de aumentar a resistência à corrosão do material. Nesse contexto, tem sido crescente as pesquisas associadas ao desenvolvimento de superfícies de alumínio repelentes à agua, como uma forma de retardar o acesso de agentes agressores ao metal e, consequentemente, impedir ou retardar o processo de corrosão.

Superfícies super-hidrofóbicas são caracterizadas por sua elevada capacidade de repelir água. Estas superfícies passaram a receber muita atenção por conta das suas potenciais implementações em diversas áreas, como por exemplo, em roupas resistentes ao clima, sistemas fluídicos com força de arrasto reduzida, janelas autolimpantes, telhas, painéis solares, revestimentos anticongelantes e grande perspectiva de aplicação, como revestimentos inibidores dos processos de corrosão e biocorrosão (CARRÉ; MITTAL, 2009).

Pesquisas como as de Mokhtari et al. (2017) e Forooshani, Aliofkhazraei e Rouhaghdam (2017) validaram o papel da super-hidrofobicidade no combate à corrosão. Ejenstam et al. (2013) descobriram que o estado de molhabilidade influencia significativamente as propriedades de proteção à corrosão de revestimentos com química idêntica, porém com diferentes topografias superficiais.

Su e Yao (2014) obtiveram sucesso no desenvolvimento de uma superfície super-hidrofóbica (SSHF) no substrato de cobre, com excelente resistência à corrosão, com ângulos de contato e de inclinação, respectivamente em torno de 162º e 3º.

Uma SSHF pode ser produzida pela fabricação de uma rugosidade superficial adequada, seguida de passivação com revestimento de baixa energia de superfície, levando a uma área de contato muito baixa entre a superfície sólida e o líquido, causando o rolamento da gota de água na superfície.

À medida que a área de contato da água na SSHF é efetivamente diminuída, a presença do líquido na superfície do material é reduzida, implicando na exclusão do eletrólito da pilha eletroquímica associada e, dessa forma, o revestimento super-hidrofóbico (SHF) pode resistir à corrosão, protegendo os metais.

# 2 JUSTIFICATIVA

Os prejuízos financeiros causados pela corrosão em vários setores, principalmente nos de petróleo e gás chegam a valores muito altos. Estima-se que cerca de 5% da receita total de um país industrializado é gasto na prevenção da corrosão e na manutenção ou substituição de produtos perdidos ou contaminados pelas reações de corrosão (RIBEIRO et al. 2014).

A corrosão também implica, muitas vezes, em riscos relacionados à segurança ou à saúde dos trabalhadores, como no caso do rompimento de tubulações que transportam material nocivo ao ser humano. Além disso, pode causar problemas ambientais, provocados através de vazamentos em rios ou mares, devido a uma falha grave em determinada indústria. Ou mesmo danificar obras de arte, como já ocorreu com a estátua da liberdade, mas que não chegou a comprometer sua integridade estrutural.

Diante desse permanente cenário de problemas associados à corrosão e à necessidade de desenvolver novas tecnologias protetivas, pesquisas voltadas ao desenvolvimento de superfícies repelentes à agua, visando o aumento da resistência à corrosão de materiais, tornam-se bastante desejáveis. Dos métodos de fabricação reportados na literatura para o desenvolvimento de SSHF, a maioria ainda está em escala laboratorial, de modo que seu uso ainda não foi expandido para escalas maiores, no âmbito industrial. Isto pode ser atribuído à complexidade de obtenção de texturas superficiais que gerem estruturas hierárquicas em escala micro-nanométrica, bem como aos elevados custos associados a materiais de baixa energia superficial, que de forma associada podem promover o efeito de super-hidrofobicidade.

Diante da grande perspectiva de aplicação tecnológica de superfícies super-hidrofóbicas como uma alternativa para obtenção de melhores propriedades de resistência à corrosão, o presente estudo é de extrema relevância. Tem como foco a obtenção de superfícies super-hidrofóbicas em liga de Al 5052, utilizando a combinação de uma rugosidade adequada com um agente redutor de energia de superfície de baixo custo, com posterior avaliação da estabilidade química da superfície, quando imersa em água destilada e solução de NaCl (3,5%), por meio do monitoramento do ângulo de contato e de análise microscópica das modificações superficiais.

# 3 OBJETIVOS

## 3.1 Objetivo geral

O trabalho teve com objetivo obter revestimentos super-hidrofóbicos sobre a liga de Al 5052 e avaliar a estabilidade da superfície por meio do monitoramento do ângulo de contato e mudanças morfológicas, quando submetido a ensaio de imersão em água destilada e solução de NaCl (3,5%).

## 3.2 Objetivos específicos

- Modificar quimicamente a superfície da liga de Al 5052, por meio de ataque ácido com HCl (2M), tratamento com nitrato de zinco e aplicação de ácido esteárico como agente redutor de energia de superfície;
- Avaliar perda de massa do material após ataque ácido com HCl (2M);
- Analisar a morfologia e a composição da superfície após os processos de modificação química, por meio de microscopia eletrônica de varredura (MEV) e espectroscopia de energia dispersiva (EDS);
- Realizar ensaio de imersão em água destilada e solução de NaCl (3,5%) ao longo de 5 semanas, para avaliação da estabilidade do revestimento;
- Monitorar o ângulo de contato ao longo do ensaio de imersão;
- Avaliar as modificações superficiais ocorridas ao longo do período de imersão, por meio de MEV.

# 4 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

## 4.1 Super-hidrofobicidade

### 4.1.1 Efeito Lótus

O efeito lótus foi a motivação inicial para o estudo da super-hidrofobicidade. Como a maioria das mais diversas tecnologias, os cientistas primeiramente observaram fenômenos da natureza no intuito de adaptá-los a algum processo ou equipamento e, assim, melhorar a vida das pessoas. Com o efeito lótus não foi diferente, pois o estudo de desenvolvimento tecnológico partiu primeiramente da observação da repelência à água apresentada por diversos animais e plantas, como a flor de lótus, que dá o nome ao efeito estudado.

As gotas de águas depositadas sobre a superfície de estrutura hierárquica em micro-nanoescala de uma folha de lótus estão de acordo com o modelo de Cassie-Baxter (tópico 4.1.6), o que claramente é demonstrado por ângulos de contato (tópico 4.1.4) tão altos quanto 164º (BHUSHAN, 2011).

As gotas nas folhas se soltam e formam gotas esféricas, rolando facilmente das folhas que estão ligeiramente inclinadas. À medida que as gotas rolam pelas folhas, elas tendem a arrastar insetos, poeira e partículas ao longo do caminho, deixando para trás uma limpa e seca superfície, constatando assim características autolimpantes (JIANG; FENG, 2010).

### 4.1.2 Tensão superficial e energia livre de superfície

A superfície de qualquer material está associada a um excesso de energia, que decorre da fração muito maior das ligações quebradas entre os átomos na superfície do que entre os átomos no volume. Este excesso de energia é comumente referido como tensão superficial, que corresponde ao trabalho necessário por unidade de área exigido para aumentar a área superficial à temperatura e pressão constantes (SHARMA; KUMAR, 2007).

No SI, a tensão superficial tem a grandeza de força por unidade de comprimento (N/m), ou equivalentemente energia por unidade de área (J/m²), sendo conhecida desta forma como energia superficial, um termo mais geral e também aplicado aos sólidos.

Kim (2008) argumentou que uma gota suspensa em fase gasosa está sujeita a duas forças que determinam sua forma: a tensão superficial, que atua para minimizar a área da superfície, como por exemplo ao induzir a gota à forma esférica, e a força gravitacional, que atua para achatá-la. O efeito da gravidade pode ser negligenciado contanto que o tamanho da gota seja menor do que o chamado comprimento capilar (Kc), expresso pela Equação 1:

$$K_C = \sqrt{\frac{\gamma_{LV}}{\rho \cdot g}} \quad (1)$$

Onde $\gamma_{LV}$ é a tensão superficial da interface líquido-vapor, $\rho$ a densidade do líquido e $g$ a aceleração da gravidade. Em condições ambientais, o comprimento capilar da água limpa é de 2,7 mm.

A tensão superficial surge na superfície do líquido, transformando-a numa fina membrana elástica. Ela é causada pela resultante do sistema formado pelas forças atrativas entre as moléculas localizadas na superfície líquida. As moléculas localizadas no interior do líquido se atraem de maneira mútua, com mesma intensidade em quaisquer direções e sentidos, obtendo assim um equilíbrio de forças.

Já no caso das moléculas presentes na superfície em contato com o ar, formam um sistema de forças cuja resultante difere de zero e mantém as moléculas da superfície unidas com o resto do líquido, dando origem à referida membrana elástica.

### 4.1.3 Molhabilidade

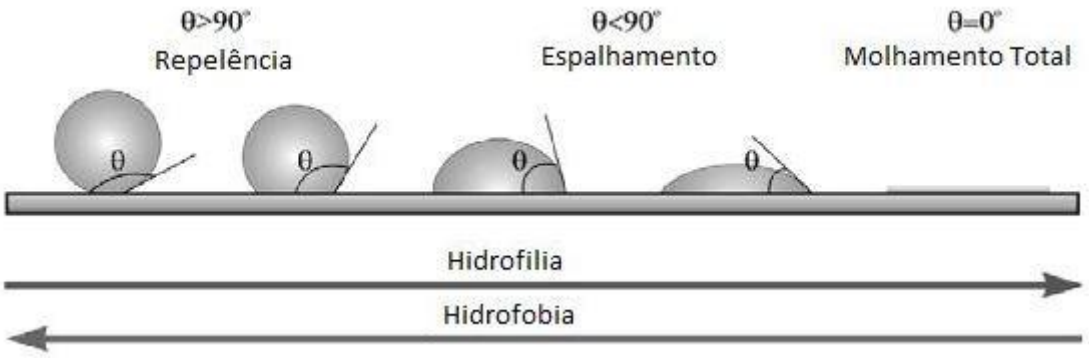
Berg (1993) definiu a molhabilidade como a interação macroscópica do contato molecular entre líquidos e sólidos.

Quando o líquido molha totalmente a superfície sólida, ele se espalha numa camada com espessura muito fina e, quando não molha, o líquido se divide em várias porções com formatos semelhantes ao de uma esfera. A molhabilidade da superfície depende do equilíbrio entre o sistema de interfaces: sólido, líquido e vapor. Portanto, o ângulo de contato é uma maneira de caracterizar o processo de molhabilidade.

Com base na pesquisa de resultados do efeito lótus, a molhabilidade de superfícies sólidas depende principalmente de dois fatores: composição química da superfície e rugosidade estrutural (ZHANG et al. 2012).

A Figura 1 expõe diferentes intervalos de ângulo de contato (tópico 4.1.4) e as respectivas classificações da molhabilidade da superfície em função destes valores. Em relação ao ângulo de contato, caso seja maior ou igual a 150º, a superfície será super-hidrofóbica; caso esteja entre 90º e 150º, tem-se uma superfície hidrofóbica; para o caso de estar entre 10º e 90º , uma superfície hidrofílica e por fim, para o ângulo de contato sendo <10º, uma superfície super-hidrofílica.

**Figura 1- Condições de molhabilidade para diferentes ângulos de contato. Da esquerda para direita - super-hidrofóbica, hidrofóbica, duas gotas hidrofílicas e a última, super-hidrofílica.**



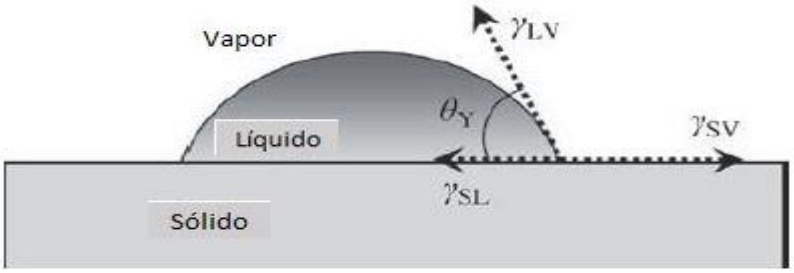

Fonte: Adaptado de Krasowska, Zawala e Malysa (2009).

### 4.1.4 Ângulo de contato e fórmula de Young

O ângulo de contato é o ângulo entre um plano tangente à gota e o plano onde a gota repousa. Numa superfície plana e lisa, o balanço entre as componentes horizontais das três forças interfaciais irá determinar se a gotícula na superfície sólida se espalhará em uma camada, como uma película, ou mesmo se irá permanecer como gotícula.

Este balanço, feito em um modelo bidimensional, ocorre na linha de contato entre as três interfaces: sólido, líquido e vapor , podendo ser observado na Figura 2.

**Figura 2 - Ângulo de contato de equilíbrio do líquido em uma superfície plana.**




Fonte: Adaptado de Carré, A.; Mittal, K. L. (2009)

As componentes horizontais possuem magnitude $\gamma_{SV}$, $\gamma_{SL}$ e $\gamma_{LV}.\cos\theta_y$, onde $\theta_y$ é o CA de Young. No equilíbrio, a força resultante deste sistema é igual a zero, podendo ser expressa pela Equação 2:

$$\gamma_{SL} + \gamma_{LV} \cdot \cos\theta_y - \gamma_{SV} = 0 \quad (2)$$

Ao isolar o cosseno, obtém-se a famosa fórmula de Young, dada pela Equação 3:

$$\cos\theta_y = \frac{\gamma_{SV} - \gamma_{SL}}{\gamma_{LV}} \quad (3)$$

Observando a Equação 3, existem três casos possíveis para a combinação dos módulos das forças. No primeiro, $\gamma_{SV}$ será maior que $\gamma_{SL,}$ implicando em um valor positivo para o cosseno, obtendo assim 0 < CA < 90º , uma superfície hidrofílica. No segundo caso, $\gamma_{SV}$ será igual em módulo a $\gamma_{SL}$ , com isto, o cosseno será 0, CA = 90º (hidrofóbica). Por fim, para valores de $\gamma_{SL}$ maiores que $\gamma_{SV}$, o cosseno será negativo, e então 90º < CA < 180º. Dessa forma, a superfície será hidrofóbica para valores até 150º e super-hidrofóbica para valores acima. Um CA de 0º corresponde a uma superfície totalmente molhada. Por outro lado, um de 180º corresponde a uma superfície completamente não molhada.

O maior CA que pode ser obtido para o politetrafluoretileno ou superfície orgânica terminada por flúor encontra-se na faixa de 115º a 120º (KIM, 2008). É bastante importante ter em mente que apenas a química da superfície não será suficiente para criação de uma SSHF. Será necessária a combinação de uma superfície intrinsicamente hidrofóbica, com um determinado nível de rugosidade.

### 4.1.5 Modelo de Wenzel

A Equação de Young é válida para superfícies lisas, em um sistema ideal. Contudo, não pode ser aplicada na prática, pois as superfícies apresentam algum grau de rugosidade. Neste caso, além das tensões superficiais, a rugosidade superficial também irá afetar a molhabilidade da gota.

Basicamente, ao depositar a gota numa superfície áspera, podem ocorrer dois casos distintos, os quais correspondem a dois estados de equilíbrio diferentes, Wenzel e Cassie-Baxter (tópico 4.1.6). No primeiro caso, o líquido entra em contato com toda a área presente na interação da gota com a superfície, ou seja, o líquido preenche as ranhuras superficiais.

Wenzel (1936) argumentou que as superfícies rugosas, nas quais a energia superficial sólido-líquido é maior que a energia superficial sólido-vapor, serão mais difíceis de serem molhadas do que seriam se as superfícies fossem lisas, devido a área da interface sólido-líquido ser maior sob a gota quando a superfície apresenta certa rugosidade. O efeito oposto ocorre quando a energia superficial sólido líquido é menor que a sólido ar, nas superfícies hidrofílicas por exemplo, serão molhadas mais rapidamente quando há rugosidade.

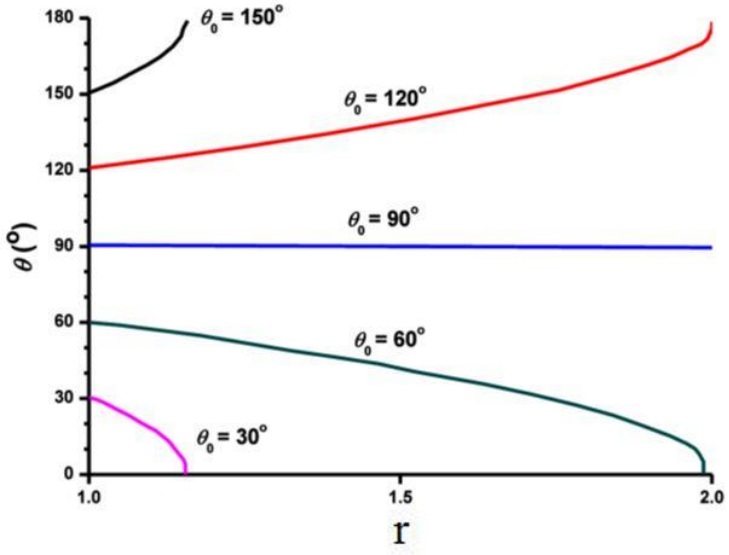
Wenzel (1936) definiu o fator de rugosidade (r) como o quociente entre a área real da superfície ($A_r$), que apresenta determinada rugosidade, e a área geométrica ($A_g$), a qual tem uma superfície lisa. Este fator é maior que 1 para superfícies que possuem rugosidade e possui valor igual a 1 no regime de Young. Então para $r = A_r/A_g$ e $\theta_y$ sendo o CA de Young para superfície lisa de mesmo material, a relação obtida para o novo valor do CA em superfície rugosa ($\theta_w$), é dada pela Equação 4:

$$\cos\theta_w = r \cdot \cos\theta_y \quad (4)$$

É valido observar que o estado definido por Wenzel (1936) tende a ampliar o comportamento intrínseco presente em cada superfície. As superfícies que já são hidrofóbicas se tornarão ainda mais repelentes à agua. Da mesma maneira, as hidrofílicas terão ainda mais afinidade com o líquido. Conclusivamente, à medida que o fator de rugosidade aumenta, o CA medido para superfícies hidrofílicas irá diminuir, enquanto irá aumentar nas hidrofóbicas.

A Figura 3 ilustra este efeito de ampliação do comportamento intrínseco das superfícies. Nas hidrofóbicas (CA maiores que 90º), os ângulos de contato tornam-se cada vez maiores à medida em que o fator de rugosidade aumenta. Já nas hidrofílicas (CA menores que 90º) ocorre o oposto, à medida que o fator de rugosidade aumenta, os ângulos de contato diminuem.

**Figura 3- Valores de CA relativos a diferentes ângulos de Young como função do fator de rugosidade.**




Fonte: Grewal et al. (2014)

### 4.1.6 Modelo de Cassie-Baxter

A segunda possibilidade, em uma superfície com rugosidade, é o modelo de Cassie-Baxter. Neste, a gota d'água fica suspensa pelos picos da superfície rugosa, prendendo assim o ar em cavidades isoladas, nos vales da rugosidade superficial, presentes entre a gota e o sólido. Como consequência, o líquido não entra totalmente em contato com o substrato.

O modelo de Cassie-Baxter (1944) definiu $f_1$ e $f_2$ como a fração de área sólido-líquido e líquido-vapor abaixo da gota, respectivamente, onde $f_1 + f_2 = 1$. No processo de espalhamento do líquido sobre o substrato rugoso, a energia na forma de $f_1.\gamma_{SV}$ é obtida ao ser extinta a interface sólido-vapor. Já as energias nas formas de $f_1.\gamma_{SL}$ e $f_2.\gamma_{LV}$ são dispensadas na formação das interfaces sólido-líquido e líquido-vapor, respectivamente. Consequentemente, a energia líquida (E) pode ser expressa através das Equações 5 e 6:

$$E = f_1 \cdot (\gamma_{SL} - \gamma_{SV}) + f_2 \cdot \gamma_{LV} \quad (5)$$

Substituindo a Equação (3) em (5), obtém-se:

$$E = \gamma_{LV} \cdot (f_2 - f_1 \cdot \cos\theta_y) \quad (6)$$

Para o caso de Young, numa superfície plana e lisa, a energia utilizada para formar a interface sólido-líquido entre a gota e a superfície é equivalente a $\gamma_{SL} - \gamma_{SV}$ . O que faz a Equação 3 também poder ser escrita na forma da Equação 7:

$$\cos\theta_y = -\frac{E}{\gamma_{LV}} \quad (7)$$

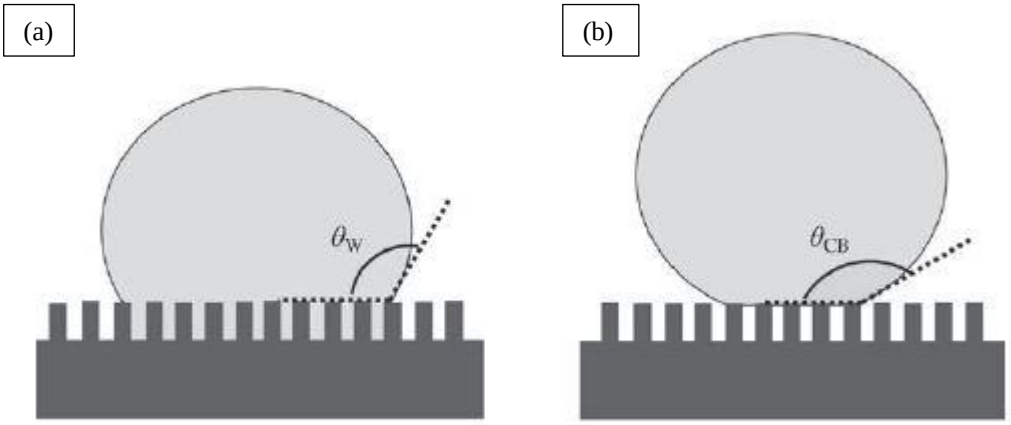
Analogamente, é válida a analogia para o caso Cassie-Baxter, juntando com o rearranjo da Equação 6, obtém-se a Equação 8:

$$\cos\theta_{cb} = -\frac{E}{\gamma_{LV}} = f_1 \cdot \cos\theta_y - f_2 \quad (8)$$

Onde $\theta_{cb}$ é o CA de Cassie-Baxter.

A Figura 4 ilustra os modelos de Wenzel (Figura 4a) e Cassie-Baxter (Figura 4b) de maneira bastante didática, onde para Wenzel, o líquido penetra e preenche as ranhuras superficiais. Já para Cassie Baxter, o líquido fica suspenso pelos picos formados pela rugosidade superficial, com ar preso nos vales da superfície rugosa.

**Figura 4 - Comparativo entre os modelos: (a) Wenzel e (b) Cassie-Baxter**




Fonte: Carré, A.; Mittal, K. L. (2009)

### 4.1.7 Estados Mistos

Zheng, Yu e Zhao (2005) propuseram um modelo composto por um estado misto, onde apenas parte do líquido da interface líquido-vapor foi capaz de atingir e preencher os vales da rugosidade superficial. Este modelo é representado através da Equação 9:

$$\cos\theta_M = x \cdot \cos\theta_w + (1 - x) \cdot \cos\theta_{cb} \quad (9)$$

Onde x é a fração de área que passou para o estado de Wenzel. Este modelo visa explicar os CA que não correspondem àqueles previstos por Wenzel, ou tampouco por Cassie-Baxter.

Apesar da ocorrência do modelo de Wenzel ser esperada em superfícies com baixa a moderada rugosidade e o modelo de Cassie-Baxter ter maiores chances de aparecer em superfícies com alta rugosidade, na prática não há um limite definido através do qual os dois modelos seriam separados. Também foi verificada a coexistência dos dois estados em superfícies hidrofóbicas de rugosidade moderada (CARRÉ; MITTAL, 2009).

### 4.1.8 Histerese do ângulo de contato e ângulo de inclinação

Por muito tempo o CA foi utilizado como parâmetro central para a caracterização da interface sólido-líquido em relação à sua hidrofobicidade. Porém, o conceito de super-hidrofobicidade significa não somente ter um alto CA, mas também baixa histerese do ângulo de contato (CAH).

De acordo com Grundke et al. (2015) quando o líquido é avançado sobre uma superfície previamente não molhada (aumento da área de contato sólido/líquido) um CA máximo na linha de contato das três fases é definido como ângulo de avanço ($\theta_A$). Um CA mínimo é medido na linha de contato quando o líquido é retraído sobre uma superfície previamente molhada (área de contato encolhe), neste caso é definido como ângulo de recuo ($\theta_R$). A diferença entre os CA de avanço e recuo antes da gota entrar em movimento é denominada histerese do ângulo de contato.

Roach, Shirtcliffe e Newton (2008) afirmaram que a viscosidade da gota de água na superfície aumentará à medida que os valores de CAH aumentam, devido à presença de barreira de alta energia que resiste à queda da gota na superfície. Logo, a CAH pode ser visto como uma medida do quão viscosa é a superfície.

A baixa CAH da superfície super-hidrofóbica é responsável pelas propriedades de autolimpeza, que significa que a gotícula de água pode facilmente rolar e remover poeira da superfície (ZHANG et al. 2008).

Com o maior entendimento do mecanismo de molhabilidade e o requerimento das aplicações, o CAH tem sido considerado como um conceito mais efetivo para caracterizar super-hidrofobicidade porque ele pode descrever apropriadamente a característica dinâmica de uma gota (MIWA et al. 2000).

Zhang et al. (2012) afirmaram que a CAH dentro de 5º não chega a afetar a super-hidrofobicidade dramaticamente. Já Jeong et al. (2009) argumentam que alguns

CAH tão elevados quanto 40º podem até mudar o estado de molhabilidade da superfície.

Teoricamente, se a CAH é igual a zero, a gota irá simplesmente deslizar sem dissipar energia assim que a superfície for apenas um pouco inclinada. Na prática, haverá sempre alguma histerese, devido à fricção causada pela rugosidade e heterogeneidade da superfície, mas ao controlar cuidadosamente a rugosidade na micro e nanoescala, é possível alcançar CAH tão baixos quanto 1º (BHUSHAN; JUNG; KOCH, 2009).

Tendo estas informações em mente, fica claro que não é só o CA que irá caracterizar uma dada superfície e sim, seu uso em conjunto com os CA de avanço e recuo. Também vale salientar que o CA de uma gotícula formada numa superfície sólida pode ter qualquer valor entre os CA de avanço e recuo.

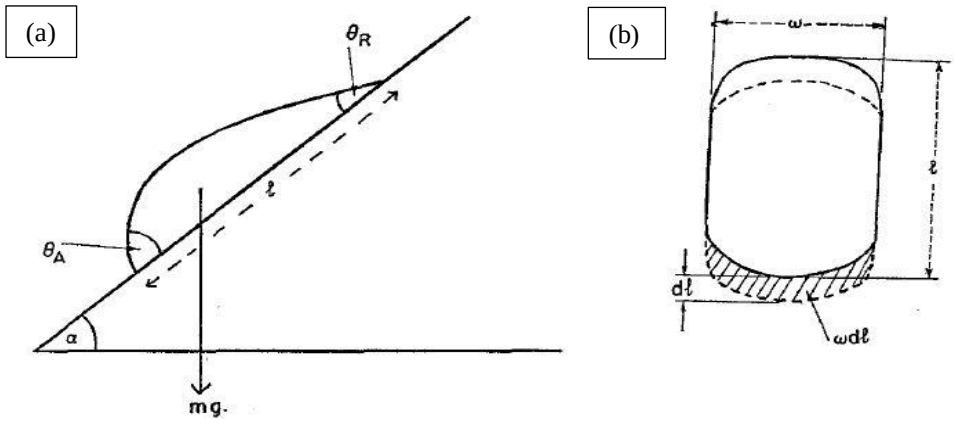
O ângulo de inclinação no qual a gota começa a se mover, é definido como ângulo crítico. Furmidge (1962) desenvolveu uma relação entre o ângulo de inclinação e a CAH, expressa através da Equação 10:

$$m \cdot g \cdot \frac{sin(\alpha)}{\omega} = \gamma_{LV} \cdot (cos(\theta_R) - cos(\theta_A)) \qquad (10)$$

Onde m é a massa da gota, g é a aceleração da gravidade, $\alpha$ o ângulo de inclinação, $\omega$ a largura da gota, $\gamma_{LV}$ é a tensão superficial da interface líquido-vapor, $\theta_R$ e $\theta_A$ respectivamente os CA de recuo e avanço.

A Figura 5 ilustra a geometria da gota durante o escorregamento, bem como os parâmetros utilizados por Furmidge (1962), na obtenção da Equação 10.

**Figura 5- Vistas: (a) lateral e (b) frontal de uma gota, durante o escorregamento na superfície inclinada.**




Fonte: Furmidge (1962)

### 4.1.9 Aplicações de super-hidrofobicidade

Existem muitas aplicações de materiais super-hidrofóbicos, tanto na engenharia quanto na ciência. Superfícies com CA maiores que 150º e baixa CAH possuem propriedades autolimpantes e de baixa aderência, utilizadas principalmente em vidros autolimpantes, indústria têxtil e aplicações óticas, incluindo lentes, painéis solares e espelhos (ROACH; SHIRTCLIFFE; NEWTON, 2008).

Outra aplicação bastante interessante é na redução do arrasto friccional. Este fenômeno ocorre quando um líquido escoa sobre a superfície no modo turbulento e é causado pela tensão de cisalhamento relativa à superfície e ao fluxo. Afeta a velocidade e eficiência de navios, influencia no custo do bombeamento no transporte de óleo por uma tubulação, entre outros.

A SSHF pode ser utilizada para reduzir o arrasto, justamente por conta da sua alta repelência à água. Ao formar uma fina camada de ar sobre a superfície mergulhada, o efeito da molhabilidade é atenuado. Logo, as SSHF sofrem um arrasto friccional muito mais fraco que as superfícies comuns, agindo assim como uma espécie de lubrificante.

Também é possível gerar uma força extra de suporte para objetos que estão flutuando ou mesmo mergulhados na água. Isto ocorre devido à SSHF aumentar a componente vertical da tensão superficial (DU et al. 2017).

A bioincrustação é um problema em aplicações marítimas e também em outros setores. O crescimento de organismos e a consequente formação de colônias age de maneira impactante na aparência, performance e até mesmo na integridade dos mais variados materiais.

O problema da bioincrustação pode ser significantemente atenuado, utilizando SSHF que podem suportar um filme de ar entre a água e ela mesma (MARMUR, 2016).

Zhang, Lamb, e Lewis (2005) mostraram que enquanto a SSH não sofreu incrustação após uma semana de imersão na água, a superfície comum foi incrustada no prazo de um dia.

No geral, a redução da bioincrustação pode ser atribuída à redução da área molhada, que implica na minimização das chances de micro-organismos aderirem à superfície.

Uma aplicação bastante interessante é a válvula super-hidrofóbica. Quando a água que está a fluir num meio hidrofílico se depara com uma região super-hidrofóbica,

o fluxo vai ser impedido de prosseguir. Por consequência, uma SSHF pode ser usada como válvula até em sistemas microfluídicos. Existem grandes expectativas em seu uso nos equipamentos com microchips, graças à eficiência, juntamente com estrutura relativamente simples.

Separação da água e óleo, aplicação em baterias e células de combustível, têxteis super-hidrofóbicos, revestimento à prova de umidade para componentes eletrônicos, transporte controlado de fluídos, cor estrutural da SSHF e microcondensação são exemplos de outras aplicações conhecidas. Contudo, a aplicação mais pertinente para o estudo do trabalho em questão é a do combate à corrosão.

### 4.1.10 Métodos de produção de superfícies super-hidrofóbicas em alumínio e suas ligas

Bryuzgin et al. (2017) estudaram a modificação de uma superfície de alumínio texturizada com copolímeros baseados em fluoroalquil metacrilatos que contém de três a sete átomos de flúor em suas unidades monoméricas. Os resultados demonstraram que é possível alcançar um estado SHF com CA de até 169º. O modo inicial de molhabilidade é praticamente independente do conteúdo de flúor na unidade monomérica. Porém, o aumento em flúor de três a sete átomos nos fluoroalquil metacrilatos aumentou a estabilidade do estado SHF quando as amostras estiveram em contato contínuo com um ambiente aquoso.

Mokhtari et al. (2017) fabricaram superfícies super-hidrofóbicas em liga de alumínio 6061 por anodização em etapa única e modificadas por materiais de baixa energia de superfície. As superfícies com excelente resistência à corrosão foram fabricadas utilizando um processo relativamente barato de anodização em H2S04 e modificadas por ácido esteárico.

Lomga et al. (2017) sinterizaram revestimentos super-hidrofóbicos em superficies de alumínio pelo processo de ataque químico de duas etapas: rugosidade no alumínio através da imersão em solução de NaOH e então redução da energia superficial da superfície rugosa de alumínio através da imersão em solução de ácido láurico.

Forooshani, Aliofkhazraei e Rouhaghdam (2017) desenvolveram com sucesso SSHF sobre o substrato de alumínio, pela combinação de jateamento com microesferas e imersão em ácidos graxos. Tanto o jateamento quanto o uso de ácidos graxos aumentaram o CA e melhoraram a resistência de corrosão das amostras. O processo de

melhorar a resistência à corrosão das amostras foi atribuído ao número de cadeias de carbono de ácidos graxos utilizadas para modificação da superfície. Quanto maior o número de carbonos, maior será a resistência à corrosão do revestimento formado, levando a um aumento favorável do CA de até 157º.

## 4.2 Introdução à corrosão

Pode-se definir corrosão como a deterioração de um material, geralmente metálico, pela ação química ou eletroquímica do meio ambiente, associada ou não a esforços mecânicos. Sendo a corrosão geralmente um processo espontâneo, está constantemente transformando os materiais metálicos de modo que a durabilidade e desempenho deles deixam 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 nos sistemas de telecomunicações, na odontologia (restauração metálicas, aparelhos de prótese), na medicina (ortopedia) e em obras de arte, como monumentos e esculturas (GENTIL, 2011).

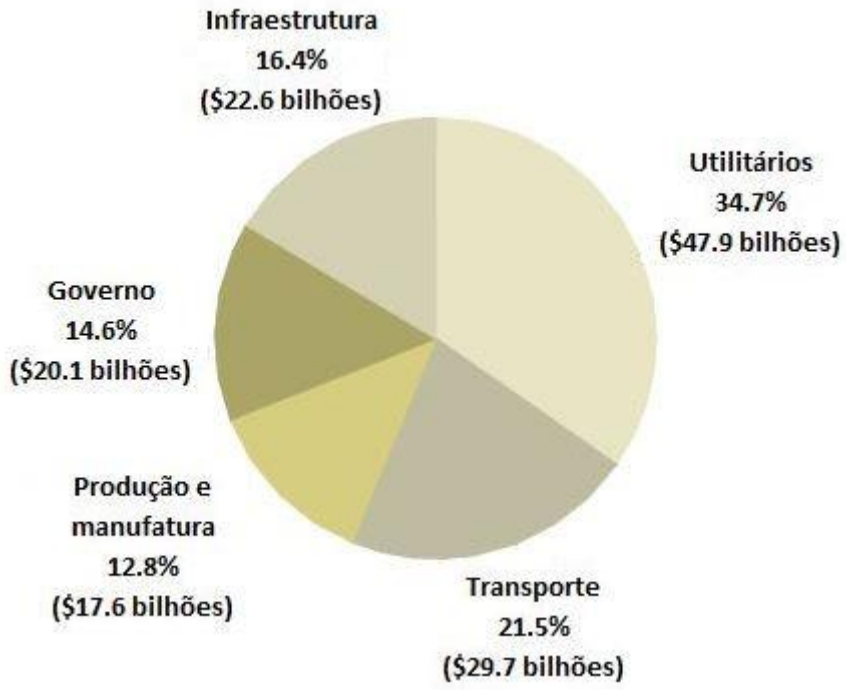
A prevenção e combate da corrosão não pode ser tratada em segundo plano ou mesmo omitida, pois, além de questões de segurança, poluição ambiental e preservação de monumentos históricos, a ação corrosiva implica em grandes prejuízos financeiros nos mais diversos setores.

O impacto econômico da corrosão pode ser mensurado através dos custos diretos e indiretos. Os custos diretos englobam os custos atribuídos aos proprietários ou operadores das estruturas, fabricantes de produtos e fornecedores de serviços, sendo relacionados com inspecção, manutenção, reparação, substituição de peças ou equipamentos (incluindo energia e mão de obra), utilização de revestimentos, inibidores de corrosão, técnicas eletroquímicas, seleção de materiais mais resistentes e aumentos de espessuras. Os custos indiretos seriam os não pagos pelos donos ou operadores e frequentemente ignorados, relacionados com paralisações acidentais, perda de eficiência (trocadores de calor, caldeiras, tubulações), perda ou contaminação de produtos, superdimensionamento nos projetos (preventivos à corrosão).

Fontana (1986) afirma que cerca de 30 bilhões de dólares poderiam ser economizados, se todas medidas economicamente viáveis fossem utilizadas na prevenção contra a corrosão.

Um estudo encomendado pelo Congresso Americano, realizado de 1999 a 2001 nos EUA, estimou que os custos diretos da corrosão foram de 276 bilhões de dólares, cerca de 3,1% do PIB americano da época. O custo indireto foi estimado em 552 bilhões de dólares. Detalhes sobre o estudo são apresentados na Figura 6.

**Figura 6- Porcentagens e contribuições em dólares americanos para o custo total da corrosão nos cinco setores analisados.**




Fonte: Adaptado de Koch et al. (2002)

## 4.3 Formas de corrosão

A corrosão ocorre sob diferentes formas e pode ser classificada segundo diferentes aspectos, seja considerando a aparência, a forma de ataque, as causas e os mecanismos. Os processos corrosivos, a seguir, foram classificados de acordo com as suas características peculiares.

Quanto à morfologia, são classificados em:

- Uniforme: a corrosão se processa em toda a extensão da superfície, ocorrendo perda uniforme da espessura. Também chamada de corrosão generalizada.

- Puntiforme ou por pites: a corrosão se processa em pontos ou pequenas áreas localizadas na superfície metálica produzindo os chamados “pites”, que são cavidades que apresentam o fundo em forma angulosa e profundidade geralmente maior do que o seu diâmetro. Esse tipo de corrosão é uma das formas destrutivas e insidiosas de corrosão, causando a perfuração de equipamentos, com apenas uma pequena perda percentual de peso de toda a estrutura. Sendo essa corrosão bem difícil de ser encontrada, pois a sua pequena dimensão acaba geralmente, ficando escondida pelos produtos de corrosão. Neste tipo de corrosão é aconselhável considerar o número de pites por unidade de área, o diâmetro médio dos pites, a profundidade média dos pites.
- Por placas: a corrosão se localiza em regiões da superfície metálica e não em toda a sua extensão, formando placas com escavações.
- Alveolar: a corrosão se processa na superfície metálica produzindo sulcos ou Escavações, que são semelhantes a alvéolos, apresentando fundo arredondado e uma profundidade geralmente menor que o diâmetro
- Intergranular: a corrosão se processa entre os grãos da rede cristalina do material metálico, o qual perde suas propriedades mecânicas e pode fraturar quando solicitado por esforços mecânicos menores que o projetado, tendo-se então a corrosão sob tensão fraturante.
- Intragranular: a corrosão se processa nos grãos cristalinos da rede cristalina do material metálico, que, devido à perda de suas propriedades mecânicas, poderá fraturar à menor solicitação mecânica, assim como no caso da corrosão intergranular. Porém, seus efeitos serão muito mais catastróficos que o caso da corrosão intergranular.
- Filiforme: a corrosão se processa sob a forma de finos filamentos, mas não profundos, que se propagam em diferentes direções. Ocorre geralmente em superfícies metálicas revestidas com tintas, metais ou filmes poliméricos, ocasionando o deslocamento do revestimento. Geralmente quando a umidade relativa do ar é maior que 85% e em revestimentos mais permeáveis a penetração de oxigênio e água ou que apresentem falhas, como riscos, ou, ainda, em regiões de arestas.
- Empolamento pelo hidrogênio: nesse tipo de corrosão, o hidrogênio atômico penetra o material metálico e, como tem pequeno volume atômico, difunde-se

rapidamente e em regiões com descontinuidades, como inclusões e vazios, ele se transforma em hidrogênio molecular, ($H_2$), exercendo pressão e originando a formação de bolhas.

- Em torno do cordão de solda: Esse tipo de corrosão ocorre em torno de cordões de solda de aços inoxidáveis não estabilizados ou com teores de carbono maiores que 0,03%. A corrosão se processa intergranularmente.
- 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 material sejam transformadas, devido ao trabalho mecânico, em plaquetas alongadas. O produto de corrosão é volumoso, e ocasiona a separação das camadas contidas entre as regiões que sofrem a ação corrosiva e, como consequência, ocorre a desintegração do material em forma de placas paralelas à superfície. São mais observadas em ligas de alumínio.

Quanto às causas ou mecanismos, podem ser:

- Corrosão galvânica**:** corrosão que ocorre quando dois materiais metálicos, com diferentes potenciais, estão em contato na presença de um eletrólito. Este contato causa uma transferência de carga elétrica de um material para outro devido à diferença de potenciais elétricos. Em dutos, a corrosão galvânica pode ser observada quando dois materiais metálicos estão em contato, surgindo assim áreas anódicas e catódicas. Essas áreas existem, por exemplo, quando um tubo novo está em contato com tubos antigos. Este tipo de corrosão também pode ocorrer devido a presença de tubos concretados em alguns trechos do duto e a partir de metais diferentes usados durante a soldagem na tubulação.
- Corrosão eletrolítica**:** corrosão ocasionada em estruturas metálicas enterradas ou submersas, como resultado de correntes elétricas de interferência que também são chamadas de correntes de fuga, estranhas, parasitas, ou espúrias. É importante informar que as correntes de fuga que causam maiores danos são as correntes contínuas ou as alternadas de baixa frequência.
- Corrosão seletiva**:** corrosão em que há remoção preferencial de um ou mais elementos de liga. Ocorre por influência metalúrgica, do ambiente a que o material está exposto e à química da água.

- Corrosão grafítica: um tipo de corrosão seletiva, se processa no ferro fundido cinzento em temperatura ambiente. O ferro é convertido em produtos de corrosão, deixando a grafita intacta.
- Dezincificação: outro tipo de corrosão seletiva, ocorre em ligas de cobre-zinco (latões), observando o aparecimento de coloração avermelhada em contraste com a característica coloração amarela dos latões. Nesse tipo de corrosão, ocorre uma corrosão preferencial do zinco, e o cobre restante destaca-se com sua característica cor avermelhada

- Corrosão por aeração diferencial: corrosão decorrente da exposição de um metal em uma solução apresentando diferentes concentrações ou pressões parciais de oxigênio. Ocorre frequentemente em regiões intermediárias entre dois meios, como ar e água ou ar e solo, por exemplo: em tubulações parcialmente enterradas ou tubulações sujeitas à deposição de partículas sólidas.

Segundo o meio corrosivo:

- Corrosão induzida por micro-organismos: corrosão que pode ser desencadeada ou acelerada, pelo resultado da atividade metabólica dos microorganismos. Este tipo pode causar várias formas de corrosão localizada, com altas taxas e podem ocorrer em locais onde não seria previsível. Quando ocasionada por bactérias, que podem ser classificadas como aeróbias ou anaeróbias, a corrosão é chamada de corrosão bacteriana. Em dutos, a corrosão induzida por microorganismos pode causar perdas de metal internas ou externas. As bactérias não atacam o aço diretamente, mas criam alterações no eletrólito, o que aumenta a atividade de corrosão. Elas não só convertem sulfatos em ácido sulfúrico, que ataca o tubo, mas também consomem o hidrogênio, o que destrói o filme de polarização em proteção catódica e aumenta a corrente exigida para uma proteção catódica eficiente.
- Corrosão atmosférica: processo corrosivo de estruturas metálicas aéreas. A ação desta corrosão depende fundamentalmente dos fatores: umidade relativa, substâncias poluentes (gases, particulados), temperatura, tempo de permanência do filme de eletrólito na superfície metálica e fatores climáticos.

De acordo com fatores mecânicos:

- Associada à solicitações mecânicas: corrosão resultante da associação simultânea dos seguintes elementos: meio corrosivo, tensões aplicadas ou residuais e susceptibilidade dos materiais.
- Associada à erosão: corrosão decorrente da ação combinada e simultânea de fenômenos físicos e químicos, sendo caracterizada por sua aparência sob forma de sulcos, crateras, ondulações, furos arredondados e por um sentido direcional de ataque.
- Corrosão sob fadiga: aparecimento de trincas nos metais ou ligas, decorrentes da associação de um processo corrosivo, geralmente de natureza eletroquímica, à aplicação de tensões cíclicas na estrutura. Ocorre mais frequentemente em tubulações transportando vapores ou líquidos, de temperaturas variáveis.
- Corrosão sob tensão: corrosão resultante da ação combinada de tensões e meios corrosivos. Neste tipo de corrosão, a perda de espessura é muitas vezes desprezível e a falha do material se manifesta por meio de trincas até chegar à fratura, mesmo que submetida a esforços mecânicos menores que o projetado (GENTIL, 2011).

É importante deixar claro que algumas formas de corrosão possuem características que as enquadrariam em mais de um tipo de categoria. Por isto, para não tornar a classificação redundante ou mesmo enfadonha, cada forma de corrosão ocupa apenas uma categoria.

Também vale citar que as corrosões mais prejudiciais são as localizadas, como a alveolar, a puntiforme e a intergranular, pois conseguem destruir um equipamento em pouco tempo.

## 4.4 Pilhas eletroquímicas

Basicamente, uma pilha eletroquímica é formada pelos seguintes componentes: ânodo, eletrólito, cátodo e circuito metálico.

O ânodo é o eletrodo em que há oxidação (corrosão) e onde a corrente elétrica entra no eletrólito, na forma de íons metálicos positivos. O cátodo é o eletrodo em que há reações de redução provocadas pelas cargas negativas e a corrente elétrica sai do eletrólito, o qual é um meio condutor, geralmente líquido, contendo íons que irão transportar a corrente elétrica do ânodo para o cátodo. Por fim, o circuito metálico é a

ligação metálica entre o ânodo e cátodo por onde ocorrerá o escoamento dos elétrons, no sentido do ânodo para o cátodo.

Estes quatro componentes são essenciais para o funcionamento da pilha. A remoção de apenas um deles, implicará na eliminação da pilha e, consequentemente, a diminuição da possibilidade de ocorrer corrosão. O ânodo seria a própria estrutura metálica, a qual não faria sentido ser removida, visto que é justamente ela que precisa ser protegida. No ânodo, ao invés de remoção, aplica-se revestimento protetor e/ou proteção catódica.

Quanto aos tipos, são divididas em:

- Pilha de eletrodos metálicos diferentes: também conhecida como pilha galvânica, é o tipo que ocorre quando dois metais ou ligas metálicas diferentes estão em contato e imersos num mesmo eletrólito. Exemplos particulares são as pilhas ativa-passiva e de ação local.
  - Pilha ativa-passiva: Alguns metais e ligas tendem a se tornarem passivos devido à formação de uma película fina e aderente de óxido ou outro composto insolúvel nas suas superfícies. Esta passivação faz com que esses materiais atuem como áreas catódicas. São formados pequenos pontos de metal ativo (ânodos) circundados por grandes áreas de metal passivo (cátodos).
  - Pilha de ação local: é formada quando há o contato direto entre os ânodos e os cátodos, na presença do eletrólito. Quando no sistema existe a tendência de desenvolver este processo, muitas pilhas de ação local são observadas na mesma superfície. São provavelmente as que mais ocorrem na natureza e aparecem devido a heterogeneidades diversas, decorrentes de composição química, textura do material, tensões internas, materiais de diferentes épocas de fabricação, inclusões e acabamento superficial.
- Pilhas de concentração: Esta ocorre quando um mesmo material metálico está em contato com diferentes concentrações de um mesmo eletrólito ou em contato com o mesmo eletrólito, porém em locais em que os teores de gases dissolvidos são diferentes. Se divide em dois tipos, a pilha de concentração iônica, para o primeiro caso, e a pilha de aeração diferencial, para o segundo.
  - Pilha de concentração iônica: formada por material metálico de mesma natureza, em contato com soluções de diferentes concentrações.
  - pilha de aeração diferencial: constituída de eletrodos de um só material metálico em contato com um mesmo eletrólito, mas apresentando regiões com diferentes

teores de gases dissolvidos. A diferença da concentração do oxigênio gera uma diferença de potencial, funcionando o eletrodo mais aerado como cátodo e o menos aerado como ânodo.

- Pilhas de temperaturas diferentes: constituídas de um mesmo material metálico, estando os eletrodos em diferentes temperaturas. Costuma ocorrer quando se tem o material metálico imerso em eletrólito que apresenta áreas diferentemente aquecidas.
- Pilha eletrolítica: caso em que a diferença de potencial é proveniente de uma fonte de energia externa, não sendo necessário diferentes naturezas químicas para os eletrodos (GENTIL, 2011).

## 4.5 Meios corrosivos

Gentil (2011) afirma que os meios corrosivos mais comumente encontrados são: a atmosfera, as águas naturais, o solo e os produtos químicos e, em menor escala, os alimentos, as substâncias fundidas, solventes orgânicos, madeiras e plásticos.

A ação corrosiva da atmosfera depende essencialmente dos fatores: umidade relativa, substâncias poluentes, como particulados e gases, temperatura e tempo de permanência. Além destes, devem ser considerados os fatores climáticos, como intensidade e direção dos ventos, variações de temperatura e umidade, chuvas e insolação.

O comportamento do solo como meio corrosivo é de grande importância, considerando-se as enormes extensões de tubulações enterradas. Os solos contêm umidade, sais minerais e bactérias. Alguns solos têm também, características ácidas ou básicas. O eletrólito constitui-se principalmente da água com sais dissolvidos.

A importância do efeito corrosivo dos alimentos está relacionada com a formação de possíveis sais metálicos tóxicos. Além da toxidade, eles chegam a alterar as características dos alimentos como sabor, aroma e aparência.

Os materiais metálicos em contato com a água tendem a sofrer corrosão, dependendo de várias substâncias que podem estar contaminando a mesma. Os mais frequentes contaminantes são os gases ou os sais dissolvidos, a matéria orgânica de origem animal ou vegetal; as bactérias, os limos e algas e os sólidos suspensos.

Nos equipamentos usados em processos químicos é necessário considerar duas possibilidades: a deterioração do material metálico do equipamento e a contaminação do

produto químico. Dentre os fatores que influenciam, são citados a concentração, a temperatura, a pureza do produto químico ou a do metal, o contato de metais dissimilares, a natureza da superfície metálica e a aeração.

Os casos de corrosão originados pelos solventes orgânicos são relacionados à presença de impurezas que podem existir neles, tornando-os corrosivos para determinados materiais metálicos, visto que são compostos com ligações covalentes, não sendo considerados eletrólitos.

Apesar de poucos os casos de corrosão associados à madeira e plásticos, é importante considerar a possibilidade deles sofrerem decomposição, podendo originar produtos corrosivos. A madeira pode emitir vapores corrosivos, geralmente constituídos de ácido acético, vindos da hidrólise de substâncias orgânicas. Para os plásticos, pode-se ter a formação de vapores corrosivos originados por decomposição, geralmente térmica ou, em alguns casos, microbiológica. Em alguns casos foram verificados casos de corrosão em materiais usados em equipamentos elétricos, devido à decomposição dos plásticos.

Determinadas substâncias quando expostas a altas temperaturas, fundem e podem produzir corrosão nos recipientes metálicos em que se encontram. Partindo disto, é importante ter em mente que são usados na indústria, diversos banhos de sais fundidos, como em tratamentos térmicos. Os compostos presentes nestes banhos, geralmente solubilizam óxidos de outros metais. Isso faz com que não haja proteção pela camada de óxido, pois ela é retirada, se solubilizando no sal fundido.

# 5 METODOLOGIA

A seguir, serão apresentados os materiais e procedimentos que foram utilizados na obtenção e análise das superfícies super-hidrofóbicas obtidas sobre a liga de alumínio 5052.

## 5.1 Corpos de Prova

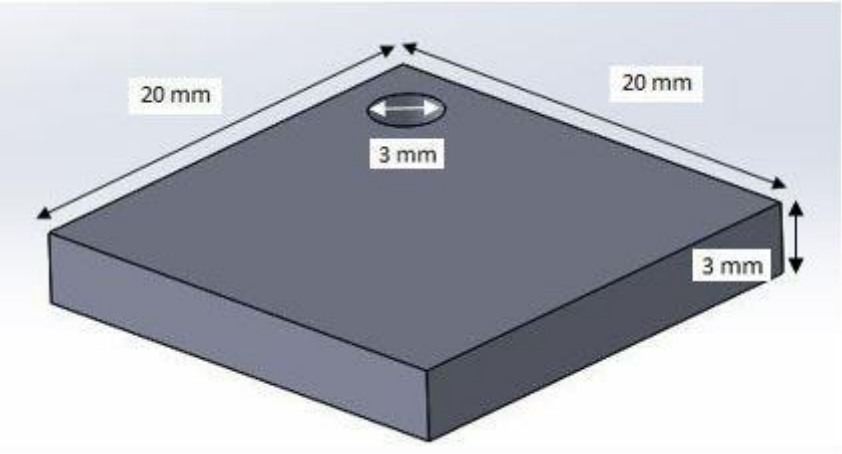
Foram produzidos 18 corpos de prova com dimensões de (20x20x3) mm, oriundos de uma chapa da liga de alumínio 5052, com composição apresentada na Tabela 1. Na Figura 7, pode ser observada uma imagem ilustrativa do corpo de prova utilizado nos experimentos.

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

| Si | Fe | Cu | Mn | Mg | Cr | Ni | Zn | Ti | Al |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 0,05 | 0,23 | 0,002 | 0,058 | 2,324 | 0,176 | 0,003 | 0,003 | 0,013 | Bal. |

Fonte: Elaborada pelo autor.

**Figura 7- Imagem ilustrativa do corpo de prova.**




Fonte: Elaborada pelo autor.

## 5.2 Tratamento superficial

As superfícies dos corpos de prova foram submetidas ao processo de lixamento, utilizando-se lixas d'água com sequência granulométrica de #320, #600 e #1200, e utilizando uma politriz (arotec Aropol 2V).

## 5.3 Obtenção da SSHF nas ligas de alumínio 5052

Para obtenção das SSHF foram realizadas 3 etapas: a primeira correspondente à obtenção do perfil de rugosidade adequado através de ataque químico em meio ácido, a segunda, referente à geração de filmes precursores de sais, e a terceira, a aplicação de agentes redutores de energia de superfície.

Os corpos de prova foram limpos em banho ultrassônico, em seguida foram mergulhados em isopropanol e acetona, 5 minutos cada. Logo após, foram secos com secador durante 3 minutos. Após o processo de limpeza, os corpos de prova foram pesados utilizando uma balança analítica de precisão.

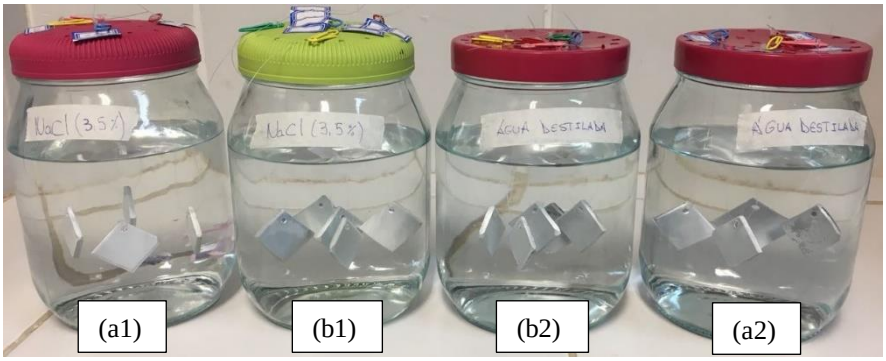
Na primeira etapa, as peças foram submetidas ao ataque ácido em solução de HCl (2M), durante 10 minutos para obtenção da rugosidade adequada. Após o ataque, os corpos de prova foram lavados com água destilada, seguido por lavagem em ultrassom, dessa vez em água destilada e acetona por 3 minutos em cada, e submetidos à secagem com secador durante 3 minutos. Por fim, foi realizada novamente a pesagem das amostras em balança analítica de precisão, no intuito de monitorar a perda de massa sofrida pelas peças, resultante do ataque ácido.

Na segunda etapa, os corpos de prova foram imersos em solução de nitrato de zinco hexahidratado com hidróxido de amônio (0,1M), durante 3 horas, à temperatura de 70ºC. Em seguida, os corpos de prova foram removidos e lavados em água destilada, para serem submetidos à secagem ao ar durante 30 minutos. Na terceira etapa, crucial para obtenção das SSHF, os corpos de prova foram imersos em solução de ácido esteárico em etanol (1% m/V) durante 1 hora e 30 minutos, à temperatura ambiente. Por fim, os corpos de prova foram submetidos à secagem em estufa durante 2 horas, à temperatura de 80ºC.

## 5.4 Ensaio de imersão

Para avaliação na durabilidade do comportamento super-hidrofóbico das superfícies obtidas, foram realizados ensaios de imersão contínua em condições estáticas, em água destilada e em solução de NaCl (35g/l). Para cada meio, foram montados 2 sistemas, contendo 4 e 5 corpos de prova, os quais permaneceram imersos durante 5 semanas. A cada período semanal, os corpos de prova da Figura 8 (a1 e a2) eram removidos para medição de CA e logo após, imersos novamente. Os corpos de prova da Figura 8 (b1 e b2) eram removidos semanalmente, porém, apenas uma unidade de cada frasco era retirada para análise de MEV, não retornando à imersão.

**Figura 8- Imagem dos sistemas utilizados para o teste de durabilidade e estabilidade: (a) 4 corpos de prova; (b) 5 corpos de prova : (1) solução de NaCl (3,5%) ; (2) água destilada**




## 5.5 Análise da superfície

Foram analisadas as morfologias das superfícies da liga após as etapas de ataque químico ácido, tratamento com nitrato de zinco e ácido esteárico, por meio de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV), utilizando-se um microscópio Hitachi TM 3000.

A composição química do material, antes e após tratamento com nitrato de zinco, foi analisada por meio de Espectroscopia por Dispersão de Energia de Raios-X (EDS), com módulo de análise acoplado ao MEV. As amostras submetidas ao ensaio de imersão, também foram analisadas por MEV, visando avaliar as modificações superficiais ocorridas em função do tempo de exposição nos diferentes meios investigados (água destilada e solução de NaCl).

### 5.6 Medição de ângulo de contato

Os ângulos de contato (CA) foram determinados através de um tensiômetro óptico (Biolin scientific attension), a partir de imagens obtidas da gota sobre a superfície da amostra, à temperatura ambiente, pelo software OneAttension 3.0 . Para realização das medições em cada corpo de prova, utilizou-se uma gota de água destilada, com volume de $10\mu l$, vertida sobre a superfície do material. O ângulo de contato (CA) foi determinado através do valor médio de 5 medidas em diferentes pontos da amostra.

Foram realizadas medições de CA nas amostras super-hidrofóbicas antes e após a imersão em água destilada e solução de NaCl, sendo o monitoramento contínuo ao longo das 5 semanas de ensaio de imersão.

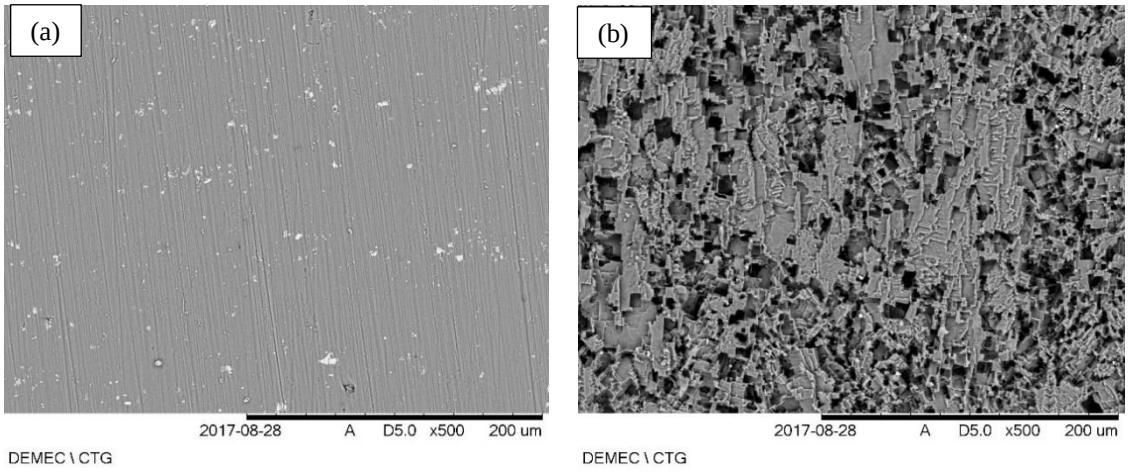
## 6 RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 6.1 Análises da composição e morfologia das amostras antes das imersões

A adequação da morfologia e composição superficial é de extrema importância para a obtenção de superfícies e revestimentos super-hidrofóbicos. A primeira etapa do processo focou na obtenção da rugosidade adequada, que possibilitasse a retenção de ar e a adsorção de moléculas hidrofóbicas, as quais irão habilitar a redução da energia de superfície.

Na Figura 9, são apresentadas micrografias das superfícies da liga de alumínio 5052 submetidas ao processo de lixamento e após ataque ácido, com aumento de 500x.

**Figura 9 - Figuras obtidas através do MEV das superfícies da liga 5052: (a) lixada; (b) lixada + ataque ácido**




Na Figura 9a é possível observar linhas na direção vertical, decorrentes do próprio processo de lixamento, onde o substrato foi submetido à abrasão em dois sentidos perpendiculares, buscando uma textura mais adequada para realização das próximas etapas de obtenção das SSHF.

A Figura 9b mostra que as marcas do lixamento deram lugar a uma superfície de textura rugosa, evidenciada através de escavações associadas a estruturas côncavas e convexas em escala micrométrica, distribuídas uniformemente.

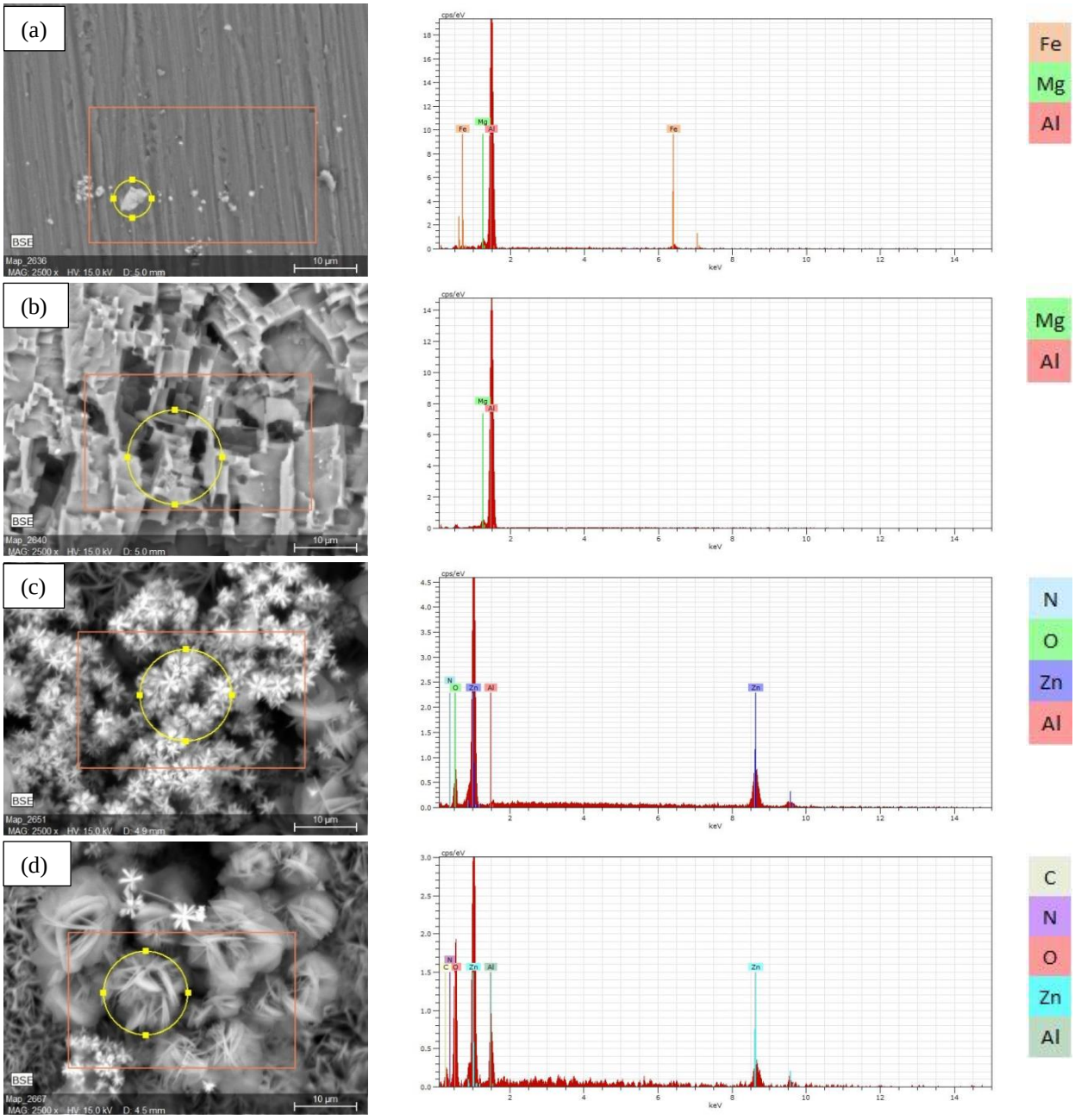
Zhang et al. (2018) estudaram a influência da rugosidade para obtenção de revestimentos SHF a partir de uma condição de tratamento inicial de lixamento do substrato em diferentes granulometrias. Os pesquisadores relataram que foi possível obter uma camada SHF uniforme ao longo de toda a superfície, evitando qualquer contato direto ao substrato. No entanto, a proteção foi enfraquecida em dois casos específicos: no primeiro, houve um grande aumento na rugosidade superficial e, no segundo, uma grande redução. Os dois casos evidenciam a importância de se otimizar os parâmetros de rugosidade para a obtenção de texturas adequadas.

As amostras foram pesadas antes e após o ataque ácido por 10 minutos, sofrendo variação média de massa de 36,62 mg com desvio padrão de 13,18 mg. A perda de massa é um parâmetro que deve ser monitorado, principalmente em processos que busquem aplicação industrial, visto que perdas excessivas de massa repercutem no aumento do custo processual. Os resultados de perda de massa obtidos com ataque utilizando HCl (2M), indicaram viabilidade do processo adotado, tendo em vista as baixas perdas de massa percentuais encontradas, que ficaram abaixo de 2%.

Após o ataque ácido, realizou-se a modificação química da superfície de alumínio na presença de nitrato de zinco em meio alcalino, para geração de uma estrutura binária hierárquica micronanométrica, que é fundamental para propiciar o efeito super-hidrofóbico.

Na Figura 10, são apresentados resultados de EDS para as etapas de lixamento, ataque ácido, tratamento com nitrato de zinco e ácido esteárico.

**Figura 10 - Análise de EDS das superfícies da liga após: (a) lixamento; (b) ataque ácido; (c) Nitrato de Zinco em meio alcalino; (d) ácido esteárico**



Na Figura 10a, observa-se a presença de picos de alumínio, ferro e também magnésio, três elementos presentes na composição da liga 5052.

Na Figura 10b, após o ataque ácido, observa-se uma composição semelhante, porém sem o elemento ferro, sugerindo a possível dissolução de fases precipitadas.

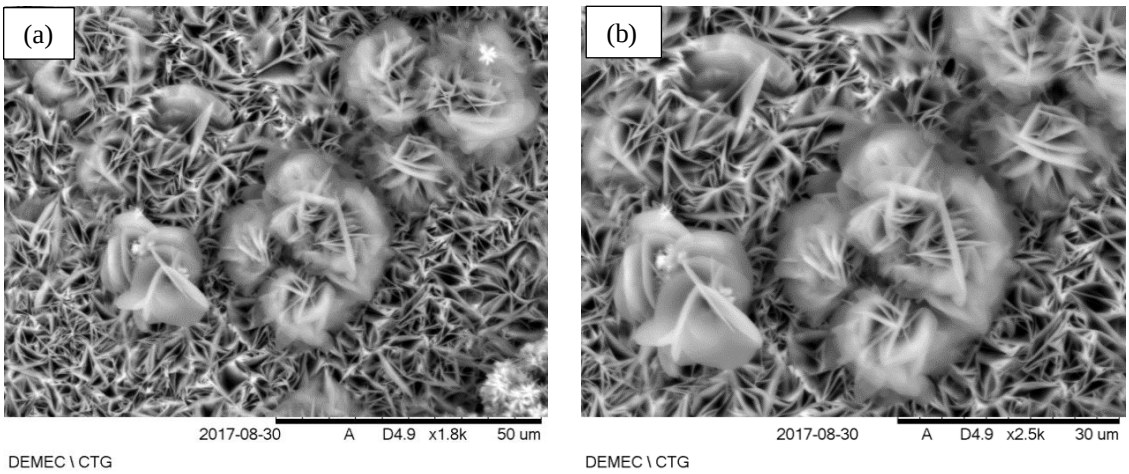
Na Figura 10c, além dos elementos constituintes da liga 5052, existe também a presença de oxigênio, zinco e nitrogênio, os quais podem estar associados à formação de óxido de zinco e hidróxidos duplos lamelares (HDL).

Guo, Wang e Wang (2011) afirmaram que a reação de nitrato de zinco na presença de hidróxido de amônio, pode levar à formação de óxido de zinco, além de compostos do tipo hidrotalcita (hidróxidos duplos lamelares ou HDL), cuja formulação é $Zn(1\text{-}x)Alx(OH)_2NO_3(x).\ yH_2O$, onde $Zn^{2+}$ corresponde ao íon bivalente; o $Al^{3+}$, ao íon trivalente e o $NO^{3-}$, ao ânion intercalado com a carga -1.

Por fim, a Figura 10d, após imersão em ácido esteárico, apresenta composição semelhante à anterior, com o acréscimo do elemento carbono. A presença desse elemento pode ser associada ao ácido esteárico, com fórmula $CH_3(CH_2)_{16}COOH$, possuidor de 18 átomos de carbono.

A Figura 11 apresenta as imagens obtidas através do MEV, das amostras após tratamento com nitrato de zinco em meio alcalino, com aumentos respectivos de 1800x e 2500x.

**Figura 11 - Imagens obtidas através do MEV das superfícies da liga 5052, após tratamento com nitrato de zinco na presença de amônia: (a) 1800x ; (b) 2500x**

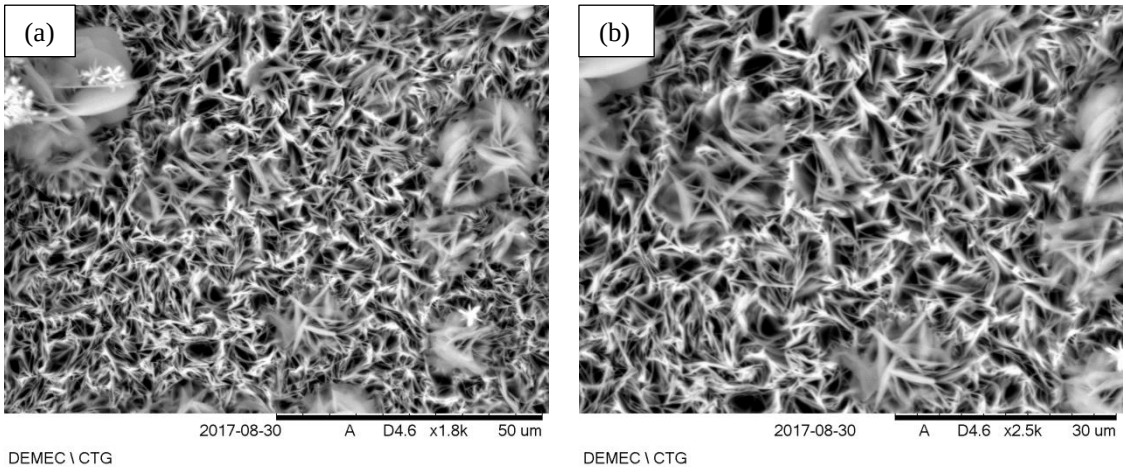


Na Figura 11, observa-se sobre a superfície da liga de Al, a formação de um filme poroso, constituído por estruturas com morfologia de plaquetas, distribuídas por toda a superfície e de pétalas aglomeradas, formando estruturas semelhantes a flores.

A ampliação de 2500x da Figura 11b permite observar com mais facilidade a morfologia em escala micrométrica das flores, cujas pétalas estão em escala nanométrica. Essa observação indica que a formação da estrutura binária hierárquica micro-nanométrica foi alcançada. A morfologia obtida após tratamento com nitrato de zinco é favorável ao aumento da adsorção de ar, bem como de moléculas hidrofóbicas com ácido esteárico, deixando claro a importância da presente etapa para a obtenção de SSHF.

A Figura 12 exibe as imagens obtidas através do MEV, do substrato do corpo de prova após imersão em ácido esteárico, com aumentos respectivos de 1800x e 2500x.

**Figura 12 - Imagens obtidas através do MEV das superfícies da liga 5052 após tratamento com ácido esteárico: (a) 1800x ; (b) 2500x**




Após formar e depositar ZnO e sais precursores com estrutura de plaquetas, ambos obtidos através do tratamento com nitrato de zinco na presença de amônia, seguiu-se a etapa de redução de energia de superfície através do tratamento com ácido esteárico.

Em comparação com surfactantes convencionais, o ácido esteárico é uma boa opção no campo das SSHF devido ao baixo custo, biocompatibilidade e baixa toxicidade. O ácido tem baixa energia de superfície e sua inserção sobre superfícies rugosas, pode promover a obtenção de propriedades SHF (REZAYI; ENTEZARI; MOOSAVI, 2017).

O ácido esteárico é um ácido graxo, no qual o grupo carboxila atua como uma espécie de âncora, reagindo com a superfície modificada pelo nitrato de zinco. A formação de óxido de zinco e compostos HDL, os quais possuem caráter alcalino, favorece a ocorrência de uma reação ácido-base com o grupo carboxila do ácido esteárico. Já o radical alquila é hidrofóbico, por isso, fica responsável pela repelência em relação ao meio aquoso e redução da energia de superfície.

Após a finalização de todas as etapas do procedimento de obtenção de SSHF adotado nesse trabalho, constatou-se a obtenção de um revestimento com morfologia uniforme e com a presença de finas estruturas hexagonais, espalhadas de maneira randômica e conectadas entre si.

Guo, Wang e Wang (2011) afirmaram que superfícies com propriedades repelentes à água podem geralmente ser alcançadas através da formação de uma estrutura binária hierárquica micro-nanométrica, somada à modificação química com materiais de baixa energia. As estruturas binárias em micro-nanoescala podem adsorver uma grande quantidade de ar e minimizar a área de contato real entre a superfície e as gotículas de água, gerando propriedades SHF.

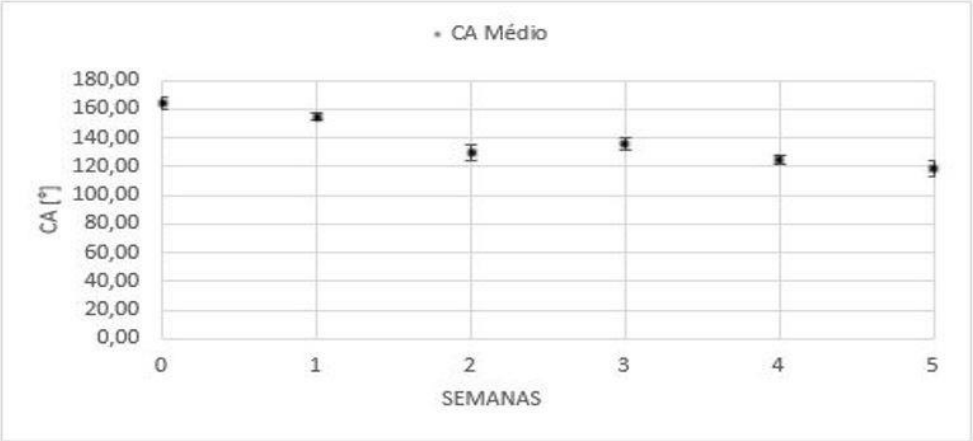
Para validação do efeito SHF, seguiu-se à etapa de medição dos CA das superfícies obtidas, que se encontra descrita no tópico 6.2.

## 6.2 Avaliação dos ensaios de imersão

### 6.2.1 Imersão em água destilada

A Figura 13 ilustra os CA médios ao longo da semana inicial e das 5 semanas de experimento, relativos à imersão em água destilada.

**Figura 13- Sequência de decaimentos dos CA nas superfícies da liga Al5052 durante período de imersão em água destilada, com respectivos CA e desvios-padrões**



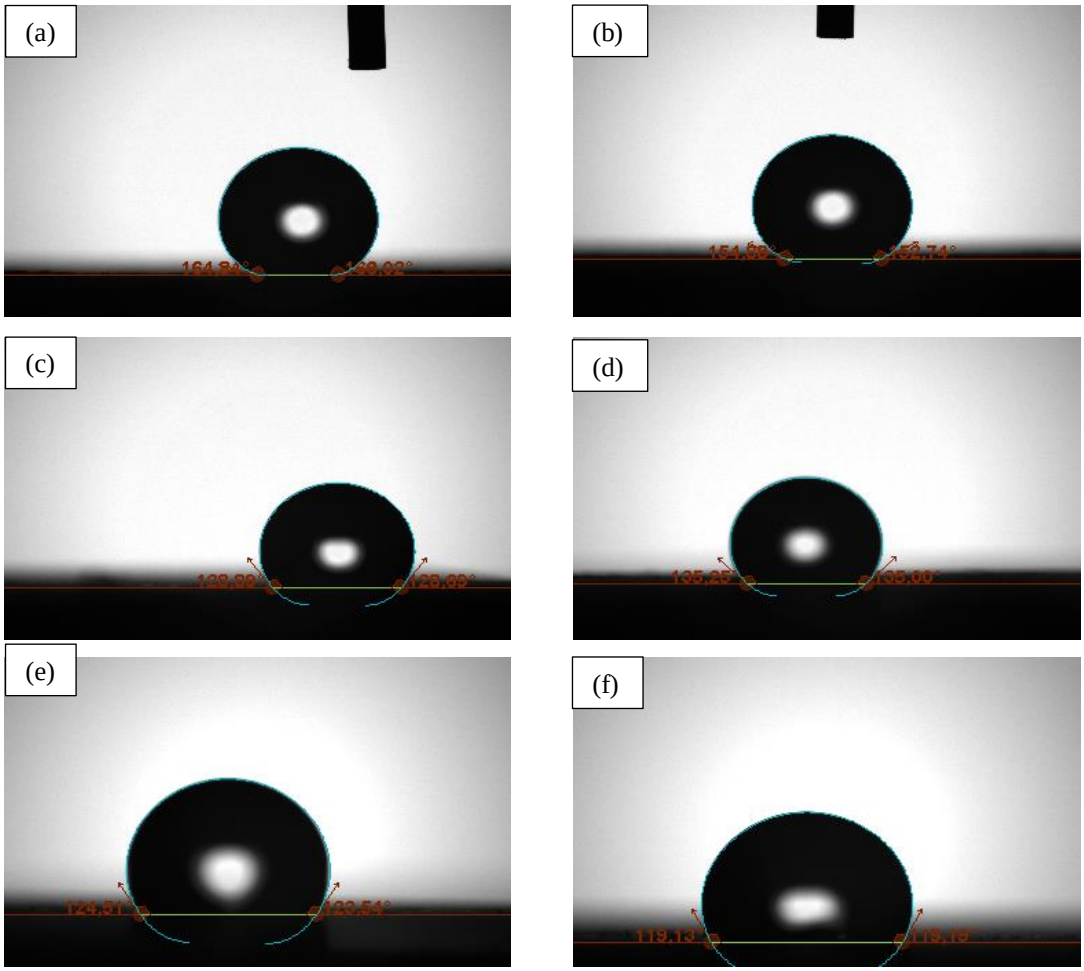

| | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| CA | : | 164,52° | 154,80° | 129,74° | 136,00° | 124,83° | 118,64° |
| Desvio Padrão | : | 4,61° | 2,68° | 5,91° | 4,05° | 3,33° | 5,78° |

O CA médio da semana inicial é da mesma ordem que o do experimento com a solução de NaCl, pois os revestimentos foram produzidos juntos. A queda dos CA médios da semana inicial para a semana 1 é muito suave, passando incialmente de 164,52º para 154,80º. Assim, mantendo-se acima de 150º, as peças continuaram apresentando propriedades SHF.

Na segunda semana, alterações no comportamento das propriedades SHF foram observadas. As amostras apresentaram valor de CA médio de 129,74º, passando de um comportamento SHF para hidrofóbico, o qual se manteve até o final do ensaio, observando-se na quinta semana, um valor de CA de 118,64º.

A Figura 14 mostra imagens das gotas com os respectivos CA médios, obtidas através do OneAttension 3.0, software do tensiômetro óptico.

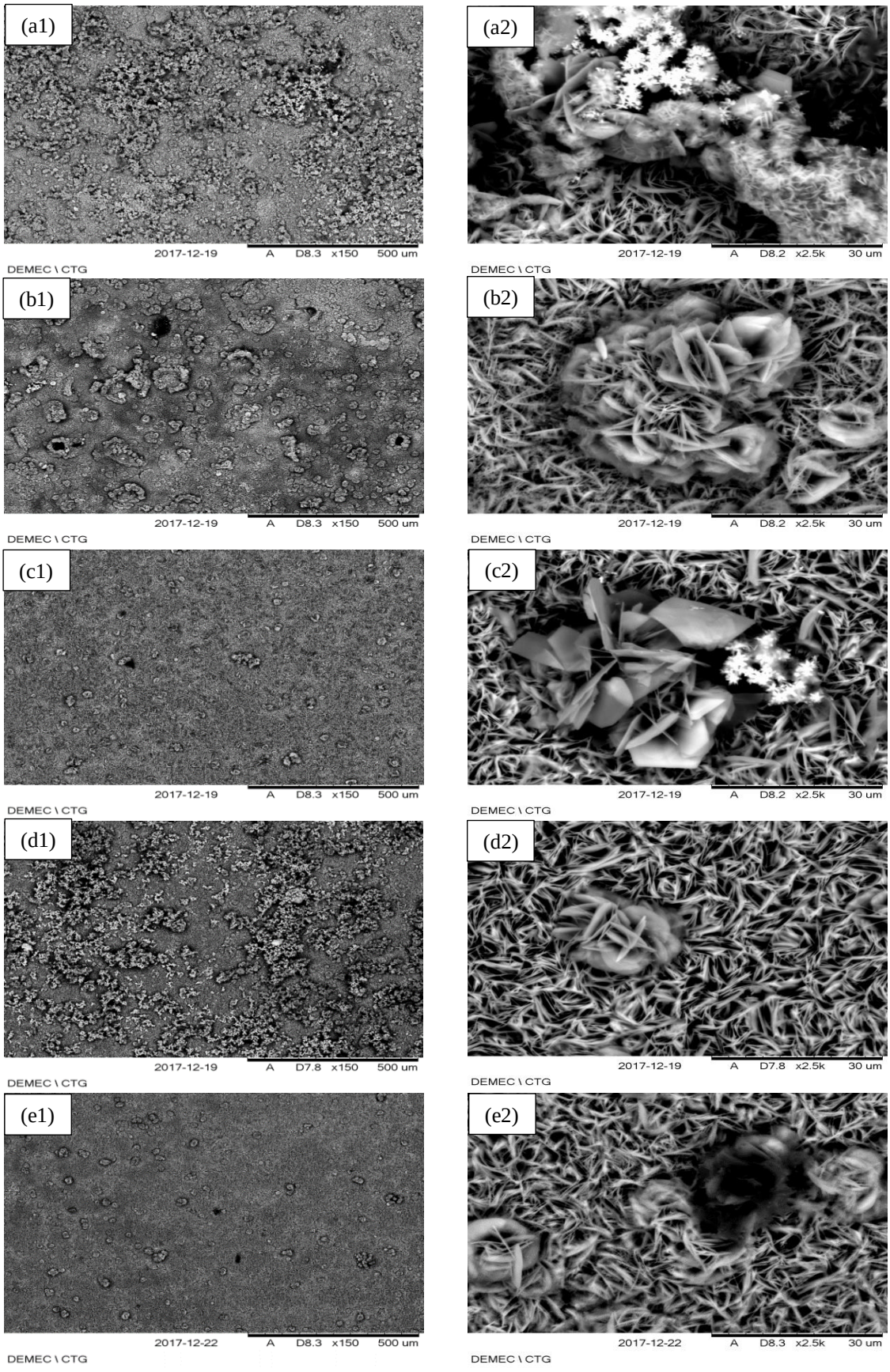
**Figura 14- Imagens de uma gota de água destilada sobre a superfície da liga AA5052 com respectivos CA médios após (a) pré imersão; (b) 1ª semana de imersão; (c) 2ª semana de imersão; (d) 3ª semana de imersão; (e) 4ª semana de imersão e (f) 5ª semana de imersão.**




É válido observar que as gotas mantiveram o formato arredondado, explicado pelo comportamento hidrofóbico ou SHF obtido pelas superfícies nos diferentes intervalos de imersão. Esse efeito de arredondamento está associado à repelência do substrato revestido à gota, dificultando o espalhamento e molhamento da superfície.

A Figura 15 ilustra a condição superficial das amostras ao longo das 5 semanas de experimento, relativa à imersão em água destilada.

**Figura 15- Imagens obtidas através do MEV da superfície da liga AA5052 após imersão em água destilada durante (a) 1 semana; (b) 2 semanas; (c) 3 semanas; (d) 4 semanas; (e) 5 semanas : (1) 150x e (2) 2500x.**



Após a primeira semana (Figuras 15 (a1) e (a2)), o revestimento super-hidrofóbico começou a sofrer efeitos da imersão em água destilada, sendo dissolvido e fragilizado ao longo da superfície, de maneira aleatória. As porosidades na barreira ficaram mais espaçadas, o que nas próximas semanas, possivelmente resultaria em cavidades. Conforme observado na Figura 13, após uma semana de imersão, a superfície ainda apresentava CA > 150º, configurando ainda, comportamento super-hidrofóbico.

Na segunda semana (Figuras 15 (b1) e (b2)), observou-se o surgimento de cavidades expressivas na barreira protetora, permitindo o contato da solução com o substrato e consequentemente, a possibilidade de ocorrência do processo de corrosão por pites. A dissolução da barreira protetora foi agravada, como observado nas regiões mais escuras da Figura 15 (b1), indicando perda de espessura em relação aos locais mais claros. Na Figura 15 (b2), tanto as pétalas presentes nas estruturas com morfologia de flores quanto as plaquetas, passaram a ter um aspecto mais frágil e com maior espaçamento entre si. O revestimento também perdeu as propriedades super-hidrofóbicas, pois o CA passou a ser 129,74º.

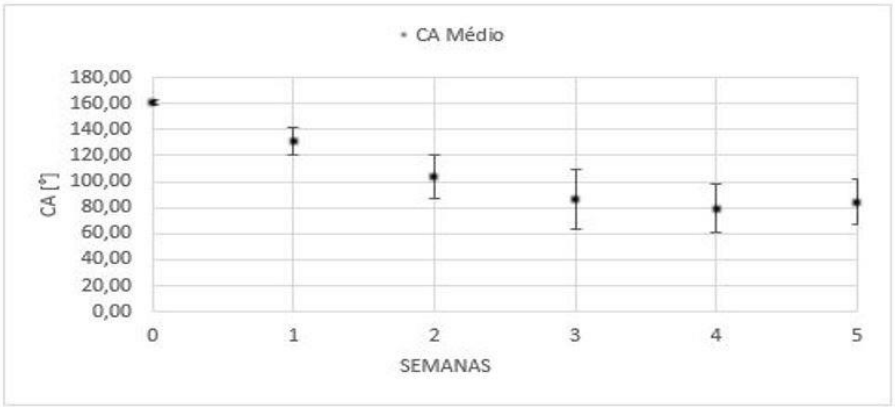
Na terceira semana (Figuras 15 (c1) e (c2)), o CA médio manteve-se na faixa da semana anterior e o número de cavidades, juntamente com o espaçamento das porosidades, nas regiões observadas pelo MEV, não sofreram grandes variações. Na Figura 15 (c2), observou-se que tanto as estruturas de flores quanto as de pequenas placas, adquiriram formatos pontiagudos e retorcidos, mantendo o aspecto quebradiço.

A quarta semana (Figuras 15 (d1) e (d2)) ficou marcada pela distribuição quase uniforme de cavidades e completa dissolução das pétalas mais externas das estruturas floriformes. Por fim, a quinta semana (Figuras 15 (e1) e (e2)) apresenta aparente diminuição da espessura do revestimento ao longo da superfície, identificada pelas regiões escurecidas, juntamente com a continuação da dissolução das plaquetas, ocasionadas pelo tempo de imersão.

### 6.2.2 Imersão em solução de NaCl (3,5%)

De maneira semelhante à Figura 13, a Figura 16 também representa os CA médios ao longo da semana inicial e das 5 semanas de experimento, mas agora relativos à imersão em solução de NaCl (3,5%).

**Figura 16- Sequência de decaimentos dos CA nas superfícies da liga Al5052 durante período de imersão em solução de NaCl (3,5%), com respectivos CA e desvios-padrões**




| | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| CA | : | 160,73° | 131,26° | 104,10° | 86,61° | 79,38° | 84,01° |
| Desvio Padrão | : | 2,34° | 10,86° | 16,58° | 23,35° | 18,85° | 17,30° |

O CA médio da semana inicial, antes da imersão, foi de 160,73º, confirmando desta maneira, o caráter super-hidrofóbico dos corpos de prova, obtido através do procedimento relatado no tópico 5.3. O efeito do NaCl no revestimento, em comparação com a água destilada, foi bem mais severo. Após a primeira semana de imersão em NaCl, ocorreu uma queda considerável no CA médio, avaliado em 131,26º. Como ficou abaixo de 150º, as propriedades antes super-hidrofóbicas, passaram a ser hidrofóbicas.

A dissolução do revestimento agravou-se da semana 1 para a semana 2, diminuindo ainda mais o CA médio para 104,10º, na iminência de adentrar a região hidrofílica. Na semana 3 o CA médio foi de 86,61º, o revestimento não resistiu e as peças passaram a apresentar propriedades hidrofílicas. A proteção apresentou várias cavidades em sua camada, permitindo de maneira intensa o contato do substrato com o eletrólito e consequente corrosão localizada.

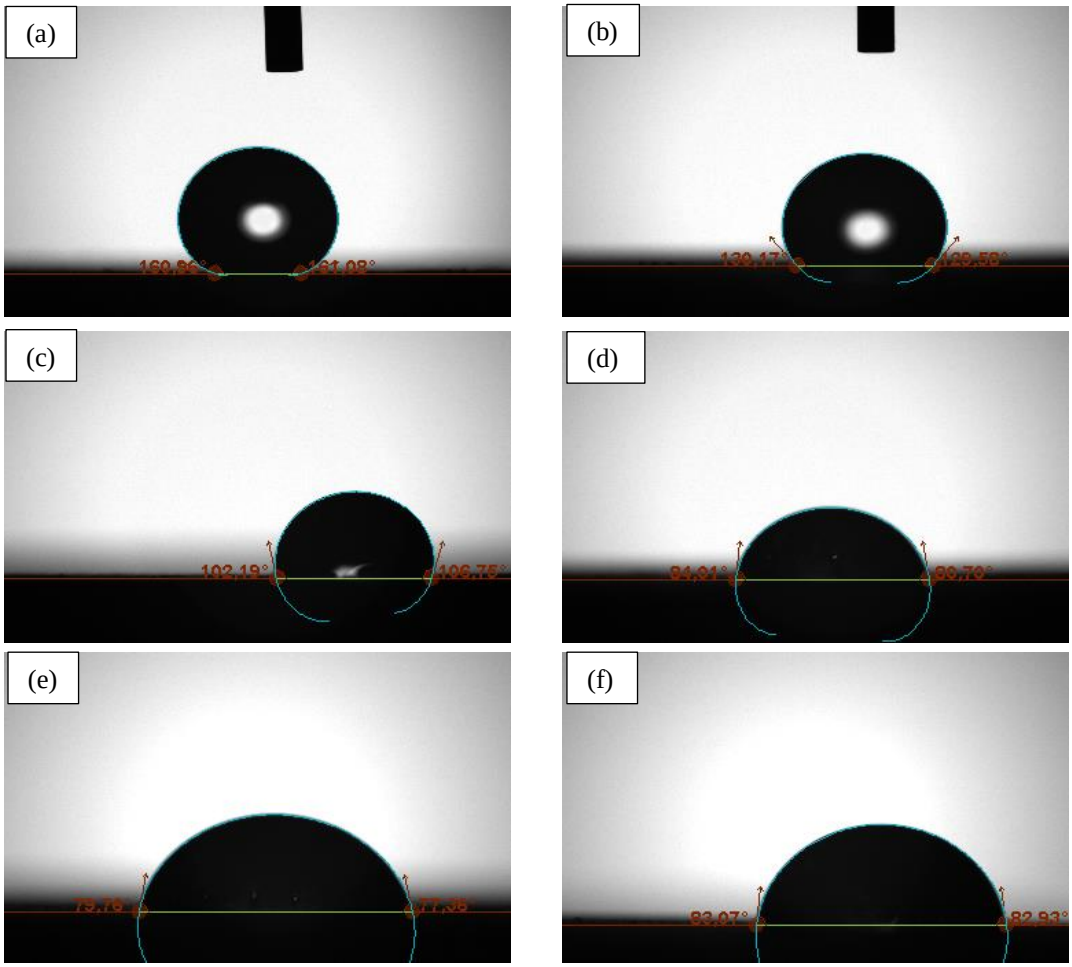
Da semana 3 até a semana 5, os CA médios estabilizaram-se. Os ângulos medidos das semanas 3 a 5, foram respectivamente 86,61º, 79,38º e 84,01º , indicando que uma espécie de equilíbrio foi alcançado.

É válido observar que os desvios-padrões presentes na Figura 16 são bem maiores que os da Figura 13. Isso ocorre pois foram utilizadas 5 medições de CA para calcular o CA médio semanal, e o revestimento imerso em solução de NaCl (3,5%) sofreu uma dissolução bem mais severa e dispersa aleatoriamente. O CA médio no caso da imersão em água destilada é bem mais representativo, pois o valor se

assemelha aos CA dos 5 pontos, devido à dissolução mais uniforme, implicando em baixos desvios-padrões.

As imagens da Figura 17 foram retiradas do mesmo software utilizado na Figura 14 e também mostram o comportamento semanal do revestimento, através da escolha dos CA mais próximos possíveis do valor médio para a determinada semana.

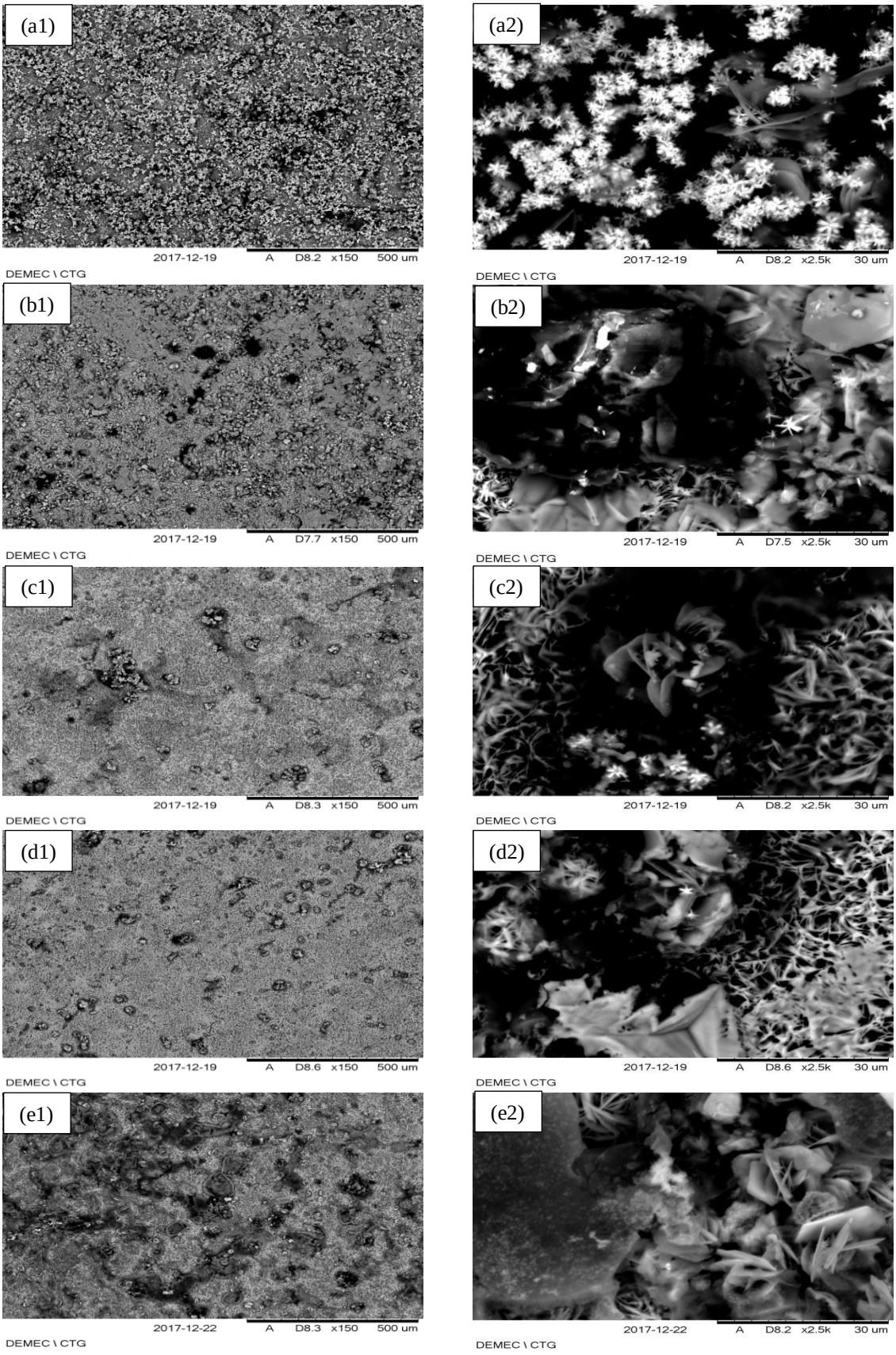
**Figura 17- Imagens de uma gota de água destilada sobre a superfície da liga AA5052 com respectivos CA após (a) pré imersão; (b) 1ª semana de imersão; (c) 2ª semana de imersão; (d) 3ª semana de imersão; (e) 4ª semana de imersão e (f) 5ª semana de imersão.**




Na Figura 17, para cada quadro, foi escolhida uma gota com CA mais próximo possível do valor médio daquela semana, de forma que o comportamento do revestimento pudesse ser ilustrado da maneira mais representativa possível. É pertinente citar que da semana 2 para a semana 3, a gota passa a ter cada vez menos o formato arredondado. Ao ficar com CA abaixo de 90º, a gota deixa de ser repelida e passa a se espalhar na superfície do corpo de prova, pois entrou na zona hidrofílica.

A Figura 18 permite observar a condição superficial das amostras ao longo das 5 semanas de experimento, relativa à imersão em solução de NaCl.

**Figura 18- Imagens obtidas através do MEV da superfície da liga AA5052 após imersão em solução de NaCl (3,5%) durante (a) 1 semana; (b) 2 semanas; (c) 3 semanas; (d) 4 semanas; (e) 5 semanas : (1) 150x e (2) 2500x.**



Comparando-se as Figuras 15 e 18, observa-se que o processo de degradação do revestimento foi mais acentuado para o ensaio realizado em solução NaCl (3,5%), quando comparado ao ensaio em água destilada.

Já na primeira semana de imersão (Figuras 18 (a1) e (a2)), a dissolução da barreira foi intensa o suficiente, fazendo com que o revestimento deixasse de apresentar as propriedades SHF, com CA médio avaliado em 131,26º. É possível observar o crescente aumento do espaçamento das porosidades superficiais, que passaram a apresentar um aspecto grosseiro, e também o início de algumas cavidades em regiões específicas da barreira.

Na segunda semana (Figuras 18 (b1) e (b2)), os danos foram ainda mais severos. O revestimento agora apresenta grandes cavidades ao longo de toda superfície, somados à perda de espessura em várias regiões. O aumento de 2500x mostra que as estruturas floriformes e em formato de placas, sofreram grandes alterações. As pétalas tornaram-se quebradiças e as estruturas ficaram fragilizadas de forma bem mais rápida que a imersão em água destilada.

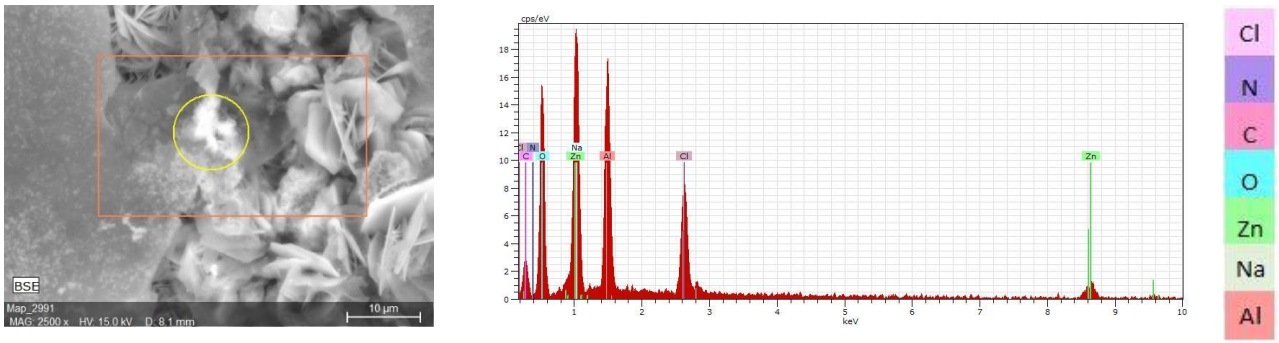
A terceira semana fica marcada pela perda das propriedades hidrofóbicas (Figuras 18 (c1) e (c2)), com CA avaliado em 86,61º. As cavidades estão maiores e mais distribuídos, assim como a perda de revestimento passa a ser mais visível, diferenciando as regiões mais escuras das mais claras. As estruturas floriformes continuam sendo deterioradas, ao passo que as estruturas de placas revelam-se retorcidas de maneira intensa.

A quarta semana não varia tanto (Figuras 18 (d1) e (d2)) em relação à anterior, pois como pode ser observado na Figura 16, o dano causado pela imersão em solução de NaCl (3,5%) à camada protetora durante a semana 3 à semana 5, não reflete tanto nos valores de CA e sim, na propagação da dissolução por toda superfície.

Após 5 semanas de ensaio (Figuras 18 (e1) e (e2)), foi possível observar a intensa dissolução do revestimento SHF. Na região visualizada pelo MEV, houve uma redução significativa da quantidade de estruturas de plaquetas e floriformes, o que reforça a redução significativa do CA observado, quando comparado aos CA do experimento de imersão em água destilada.

A Figura 19 ilustra o resultado de EDS para a superfície revestida, após 5 semanas de imersão em solução de NaCl (3,5%) .

**Figura 19- Análise de EDS das superfícies da liga após quinta semana de imersão em solução de NaCl (3,5%).**




Foi possível detectar a presença dos elementos sódio e cloro na região dissolvida da barreira SHF, o que indica a fragilidade do revestimento nesse meio e demonstra que o eletrólito conseguiu atacar o revestimento.

A Tabela 2 possibilita a comparação dos CA médios durante as 5 semanas de experimento em água destilada e NaCl, juntamente com as respectivas classificações.

**Tabela 2 – CA médios e respectivas classificações, durante as semanas de imersão em água destilada e solução de NaCl (3,5%).**

| Semana | Água Destilada | | NaCl (3,5%) | |
|---|---|---|---|---|
| | CA | Classificação | CA | Classificação |
| Inicial | 164,52° | SHF | 160,73° | SHF |
| 1 | 154,80° | SHF | 131,26° | Hidrofóbico |
| 2 | 129,74° | Hidrofóbico | 104,10° | Hidrofóbico |
| 3 | 136,00° | Hidrofóbico | 86,61° | Hidrofílico |
| 4 | 124,83° | Hidrofóbico | 79,38° | Hidrofílico |
| 5 | 118,64° | Hidrofóbico | 84,01° | Hidrofílico |

O revestimento deixou de ser SHF na segunda semana de imersão em água destilada, tornando-se hidrofóbico e mantendo-se assim até o final do experimento. No caso da imersão em solução de NaCl (3,5%), as propriedades SHF do revestimento foram perdidas já na primeira semana, ocorrendo a transição para hidrofóbico e ficando assim até a terceira semana, na qual tornou-se hidrofílico e terminou o experimento nessa classificação.

# 7 CONCLUSÃO

- O ataque com HCl (2M) gerou uma perda de massa inferior a 1,5% e promoveu um aumento na rugosidade da superfície, com estruturas côncava-convexo , gerando uma micro-rugosidade distribuída uniformemente ao longo da superfície.

- A utilização do nitrato de zinco em meio alcalino possibilitou a formação de um filme de sal precursor, constituído por óxidos e hidróxidos duplos lamelares, com morfologia de placas e flores, constituído uma estrutura de escala hierárquica micro-nanométrica distribuída por toda área superficial.

- O procedimento utilizado para a fabricação de revestimentos super-hidrofóbicos possibilitou a obtenção de superfícies com ângulo de contato médio superiores a 160º.

- A estabilidade química do revestimento foi afetada ao longo do tempo tanto no ensaio de imersão em água destilada, quanto em solução de NaCl (3,5%). Em ambos os sistemas observou-se uma redução no valor do ângulo de contato com o aumento do tempo de imersão.

- O efeito da solução de NaCl (3,5%) foi bem mais agressivo quando comparado à água destilada. A perda de super-hidrofobicidade (CA <150ºC), foi alcançada, na 1ª e 3ª semana de imersão, respectivamente.

- A redução do ângulo de contato foi acompanhada por alterações morfológicas na superfície do revestimento, caracterizada pela dissolução do material, aumento do número de cavidades e corrosão localizada.

- A dissolução do revestimento e formação de corrosão localizada foi mais acentuada para o meio contendo NaCl (3,5%), sendo observada a presença de corrosão localizada já na primeira semana, demonstrando baixa estabilidade química do revestimento nesse meio, mesmo em tempos curtos de imersão.

# 8 PERSPECTIVAS

- Realização de um estudo sobre a viabilidade econômica do processo de criação do revestimento super-hidrofóbico em uma escala industrial.

- Avaliação do comportamento da resistência à corrosão das amostras através da utilização de curvas de polarização linear e espectroscopia de impedância eletroquímica ( EIE).

- Monitoramento do ângulo de deslizamento nos meios investigados.

## REFERÊNCIAS

BERG, J. C. Wettability. Surfactant Science series, v. 49, 1993.

BHUSHAN, B.; JUNG, Y. C.; KOCH, K. Micro-, nano- and hierarchical structures for superhydrophobicity, self-cleaning and low adhesion. Philosophical Transactions of the Royal Society, v. 367, n. 1894, p. 1631–1672, 2009.

BHUSHAN, B. Biomimetics inspired surfaces for drag reduction and oleophobicity/philicity. Beilstein Journal of Nanotechnology, v. 2, p. 66-84, 2011.

BRYUZGIN, E. V.; KLIMOV, V. V.; REPIN, S. A.; NAVROTSKIY, A. V.; NOVAKOV, I. A. Aluminum surface modification with fluoroalkyl methacrylate-based copolymers to attain superhydrophobic properties. Applied Surface Science, v. 419, p. 454–459, 2017.

CARRÉ, A.; MITTAL, K. L. Superhydrophobic surfaces. VSP, 2009.

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

DU, P.; WEN, J.; ZHANG, Z.; SONG, D.; OUAHSINE, A.; HU, H. Maintenance of air layer and drag reduction on superhydrophobic surface. Ocean Engineering, v. 130, p. 328-335, 2017.

EJENSTAM, L.; OVASKAINEN, L.; MEIZOSO, I. R.; WAGBERG, L.; PAN, J.; SWERIN, A.; CLAESSON, P. M. The effect of superhydrophobic wetting state on corrosion protection – The AKD example. Journal of Colloid and Interface Science, v. 412, p. 56-64, 2013.

FONTANA, M. G. Corrosion engineering. 3 ed. New York: McGraw-Hill, 1986.

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, v. 72, n. 16, 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, Bristol, v. 17, n. 4, p. 309-324, 1962.

GENTIL, V. Corrosão. 6 ed. Rio de Janeiro: LTC - Livros Técnicos e Científicos, 2011.

GREWAL, H.; CHO I. J.; OH, J. E.; YOON, E. S. Effect of topography on the wetting of nanoscale patterns: Experimental and modeling studies. Nanoscale, v. 6, n. 24, 2014.

GRUNDKE, K.; PÖSCHEL, K.; SYNYTSKA, A.; FRENZEL, R.; DRECHSLER, A.; NITSCHKE, M.; CORDEIRO, A. L.; UHLMANN, P.; WELZEL, P. B. Experimental studies of contact angle hysteresis phenomena on polymer surfaces — Toward the understanding and control of wettability for different applications. Advances in Colloid and Interface Science, v. 222, p. 350-376, 2015.

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

JEONG, H. E.; KWAK, M. K.; PARK, C. I.; SUH, K. Y. Wettability of nanoengineered dual-roughness surfaces fabricated by UV-assisted capillary force lithography. Journal of Colloid and Interface Science, v. 339, n. 1, p. 202-207, 2009.

JIANG, L.; FENG, L. Bioinspired intelligent nanostructured interfacial materials. World Scientific, 2010.

KIM, S. H. Fabrication of Superhydrophobic Surfaces. Journal of Adhesion Science and Technology, v. 22, n. 3, p. 235-250, 2008.

KOCH, G. H.; BRONGERS, M. P. H.; THOMPSON, N. G. Corrosion cost and preventive strategies in the united states. NACE international, Washington, n. FHWA-RD-01-156, 2002.

KRASOWSKA, M.; ZAWALA, J.; MALYSA, K. Air at hydrophobic surfaces and kinetics of three phase contact formation. Advances in Colloid and Interface Science, v. 147, p. 155-169, 2009.

LOMGA, J.; VARSHNEY, P.; NANDA, D.; SATAPATHY, M.; MOHAPATRA, S. S.; KUMAR, A. Fabrication of durable and regenerable superhydrophobic coatings with excellent selfcleaning and anti-fogging properties for aluminium surfaces. Journal of Alloys and Compounds, v. 702, p. 161–170, 2017.

MARMUR, A. Super-hydrophobicity fundamentals: implications to biofouling prevention. Biofouling: The Journal of Bioadhesion and Biofilm Research, Israel, v. 22, n. 2, p. 107-115, 2016.

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, v. 16, n. 13, p. 5754–5760, 2000.

MOKHTARI, S.; KARIMZADEH, F.; ABBASI, M. H.; RAEISSI, K. Development of super-hydrophobic surface on Al 6061 by anodizing and the evaluation of its corrosion behavior. Surface & Coatings Technology, v. 324, p. 99–105, 2017.

REZAYI, T.; ENTEZARI, M. H.; MOOSAVI, F. The variation of surface free energy of Al during superhydrophobicity processing. Chemical Engineering Journal, v. 322, p. 181-187, 2017.

RIBEIRO, D. V.; SALES, A.; CALDAS, C. A.; ALMEIDA, F. C. R.; CUNHA, M. P. T.; LOURENÇO, M. Z.; HELENE, P. Corrosão em estruturas de concreto armado: Teoria, Controle e Métodos de Análise. Rio de Janeiro: Elsevier, 2014.

ROACH, P.; SHIRTCLIFFE, N. J.; NEWTON, M. I. Progess in superhydrophobic surface development. Soft Matter, v. 4, n. 2, p. 224-240, 2008.

SHARMA, R. K.; KUMAR, V. Elementary chemistry. New Delhi: Discovery Publishing House, 2007.

SU, F.; YAO, K. Facile Fabrication of Superhydrophobic Surface with Excellent Mechanical Abrasion and Corrosion Resistance on Copper Substrate by a Novel Method. Applied Materials & Interfaces, China, v. 6, p. 8762−8770, 2014.

TRAVERSO, P.; CANEPA, E. A review of studies on corrosion of metals and alloys in deep-sea environment. Ocean Engineering, v. 87, p. 10-15, 2014.

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

ZHANG, H.; LI, W.; CUI, D.; HU, Z.; XU, L. Design of lotus-simulating surfaces: Thermodynamic analysis based on a new methodology. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, v. 413, p. 314-327, 2012.

ZHANG, H.; LAMB, R.; LEWIS, J. Engineering nanoscale roughness on hydrophobic surface preliminary assessment of fouling behaviour. Science and Technology of Advanced Materials, v. 6, n. 3, 2005.

ZHANG, X.; MO, J.; SI, Y.; GUO, Z. How does substrate roughness affect the service life of a superhydrophobic coating?. Applied Surface Science, p. 1-34, 2018.

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

ZHENG, Q. S.; YU, Y.; ZHAO, Z. H. Effects of Hydraulic Pressure on the Stability and Transition of Wetting Modes of Superhydrophobic Surfaces. Langmuir, v. 21, n. 26, p. 12207–12212, 2005.