



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

JEDAÍAS JANUÁRIO DA SILVA

**DESENVOLVIMENTO DE REVESTIMENTOS SUPER-HIDROFÓBICOS
ELETRODEPOSITADOS DE NÍQUEL SOBRE LIGA DE ALUMÍNIO 7050 PARA
MELHORIA DA RESISTÊNCIA À CORROSÃO, AO DESGASTE E À FORMAÇÃO
DE GELO**

Recife

2024

JEDAÍAS JANUÁRIO DA SILVA

**DESENVOLVIMENTO DE REVESTIMENTOS SUPER-HIDROFÓBICOS
ELETRODEPOSITADOS DE NÍQUEL SOBRE LIGA DE ALUMÍNIO 7050 PARA
MELHORIA DA RESISTÊNCIA À CORROSÃO, AO DESGASTE E À FORMAÇÃO
DE GELO**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Aeroespacial da Universidade Federal de Pernambuco, como requisito parcial para obtenção do título de Mestre em Engenharia e Ciências Aeroespaciais.

Área de concentração: Ciências e Tecnologias Aeroespaciais.

Orientador: Prof. Dr. Severino Leopoldino Urtiga Filho.

Coorientadora: Prof. Dra. Magda Rosângela Santos Vieira.

Recife

2024

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

S586d	<p>Silva, Jedaías Januário da. Desenvolvimento de revestimentos super-hidrofóbicos eletrodepositados de níquel sobre liga de alumínio 7050 para melhoria da resistência à corrosão, ao desgaste e à formação de gelo / Jedaías Januário da Silva – 2024. 152 f.: il., figs., tabs., abrev. e siglas.</p> <p>Orientador: Prof. Dr. Severino Leopoldino Urtiga Filho. Coorientadora: Profa. Dra. Magda Rosângela Santos Vieira. Dissertação (Mestrado) – Universidade Federal de Pernambuco. CTG. Programa de Pós-Graduação em Engenharia Aeroespacial, 2024. Inclui Referências.</p> <p>1. Engenharia Aeroespacial. 2. Eletrodeposição. 3. Super-hidrofobicidade. 4. Nanotubos de carbono multiparedes. 5. Níquel. 6. Ligas de alumínio aeronáutico. 7. AA7050. 8. Resistência a formação de gelo. 9. Resistência à corrosão. 10. Efeito do desgaste. I. Urtiga Filho, Severino Leopoldino (Orientador). II. Vieira, Magda Rosângela Santos (Coorientadora). III. Título.</p> <p>UFPE</p> <p>629.1 CDD (22. ed.)</p> <p>BCTG/2024-46</p>
-------	---

JEDAÍAS JANUÁRIO DA SILVA

**DESENVOLVIMENTO DE REVESTIMENTOS SUPER-HIDROFÓBICOS
ELETRODEPOSITADOS DE NÍQUEL SOBRE LIGA DE ALUMÍNIO 7050 PARA
MELHORIA DA RESISTÊNCIA À CORROSÃO, AO DESGASTE E À FORMAÇÃO
DE GELO**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Aeroespacial da Universidade Federal de Pernambuco, Centro de Tecnologia e Geociências, como requisito parcial para a obtenção do título de Mestre em Engenharia e Ciências Aeroespaciais. Área de concentração: Ciências e Tecnologias Aeroespaciais.

Aprovada em: 25/01/2024.

BANCA EXAMINADORA

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

Prof. Dr. Tiago Felipe De Abreu Santos (Examinador Interno)
Universidade Federal de Pernambuco

Profa. Dra. Magda Rosângela Santos Vieira (Examinadora Externa)
Universidade Federal de Pernambuco

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

A Deus, que tem me dado graça para suportar as adversidades encontradas ao longo da formação.

A minha querida esposa, que esteve ao meu lado em cada etapa deste percurso, oferecendo paciência, compreensão e incentivo.

Aos meus pais, pelo amor, atenção, e investimento dedicados a mim durante todos estes anos.

AGRADECIMENTOS

A Deus, que me deu graça, sabedoria e inteligência ao longo desses anos para enfrentar as todas as dificuldades durante a vida acadêmica.

Ao meu orientador Prof. Severino Urtiga, meus sinceros agradecimentos pelos conselhos, conhecimento transmitido, oportunidades de crescimento profissional e disponibilidade para as demandas.

Agradeço a Prof. Magda Vieira pelos conselhos, oportunidades, conhecimento e acolhimento durante todo este período de graduação e mestrado, e também por aceitar a coorientação deste trabalho.

Aos meus pais Jozadaque e Ana, pelo apoio, força e compreensão pelas ausências em casa, e por acreditar no meu esforço, todos os dias, desde o ensino fundamental, médio, técnico, pré-vestibular, graduação e mestrado. Cada conquista minha é um reflexo do investimento que fizeram em minha educação.

Agradeço a minha esposa, Rubiaíris, sua paciência, encorajamento constante e apoio emocional foram a âncora que me sustentou nos momentos desafiadores. Gratidão por sempre acreditar em mim e por estar ao meu lado, oferecendo palavras de incentivo e de razão nos momentos de dúvida.

A esta Universidade, pela infraestrutura oferecida para realização do curso. Ao i-LITPEG em especial ao COMPOLAB-LBC, laboratório onde comecei a trilhar o caminho da pesquisa, ao Instituto Nacional de Tecnologia em União e Revestimento de Materiais (INTM), ao Departamento de Energia Nuclear (DEN) e ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Aeroespacial (PPGEA).

Em especial agradeço a Ana Guimarães, que ao longo deste tempo me ajudou no laboratório, desejo muito sucesso em sua trajetória. Aos colegas Walter, Rafael, Isabel, Janaína, Guilherme, Giuliana, Rubens e Ivaldo, e também ao Prof. Tiago Felipe, que compartilharam experiências, boas conversas e apoio. Também agradeço a Prof. Dayanne Morais, Dr^a. Ivanilda Ramos e a Dr^a Renata Santos por ceder recursos para o desenvolvimento da pesquisa.

Por fim, agradeço aos órgãos de fomento financeiro FACEPE, CNPq, CAPES e FINEP.

RESUMO

Uma superfície metálica pode apresentar baixa molhabilidade através da formação de uma estrutura rugosa com dimensões micro/nanométricas combinada com um agente redutor de energia de superfície. Quando o ângulo de contato e de deslizamento são $\geq 150^\circ$ e $\leq 10^\circ$, respectivamente, a superfície é classificada como super-hidrofóbica (SHF). Por repelirem fortemente a água, essas superfícies apresentam característica autolimpante e protegem o substrato contra eletrólitos corrosivos, além disso, possuem o potencial de impedir ou mitigar a formação de gelo sobre a parte externa da aeronave, aumentando a segurança do voo e contribuindo também para o aumento da sua eficiência energética. Entre as formas de revestir um material, a eletrodeposição é um método de fabricação de revestimentos versátil, de baixo custo e amplamente utilizado na produção de materiais nanocompósitos. Dentre os vários materiais utilizados na indústria aeroespacial a liga de alumínio aeronáutico AA7050 apresenta grande destaque devido a sua baixa densidade, boas propriedades mecânicas e resistência à corrosão. Apesar disso, o alumínio quando exposto às condições extremas como meios corrosivos e submetidas a solicitações mecânicas intensas, bem como processos de desgaste, podem reduzir o tempo de vida útil das peças. Consequentemente, custos associados com manutenção e reposição de peças aumentam, além de agravar o risco associado a possíveis acidentes. Neste trabalho foram aplicados revestimentos à base de níquel contendo nanotubos de carbono de paredes múltiplas (NTCPM) por eletrodeposição em solução aquosa e alcoólica na liga de alumínio AA7050. Os revestimentos com partículas de NTCPM apresentaram os maiores ângulos de contato de até $158,35^\circ$ e ângulos de deslizamento de aproximadamente 1° , evidenciando o comportamento super-hidrofóbico. Além disso, os testes de adesão, rolamento e autolimpeza demonstraram eficiência na repelência de água. A partir do teste de resistência à formação de gelo, o revestimento com partículas de NTCPM apresentou melhor desempenho, retardando a formação de gelo em até 720 segundos. As análises por microscopia eletrônica de varredura e espectroscopia de energia dispersiva confirmaram a presença de uma estrutura de rugosidade hierárquica semelhante a um couve-flor, também obtida por outros autores, composta pelos elementos Ni, Cl, C e O, que foram os elementos presentes nas moléculas dos banhos eletroquímicos. As análises de DRX e FTIR comprovaram a presença de fases de níquel nos revestimentos, e o grupo funcional carboxilato do

agente redutor de energia de superfície utilizado durante o processo de eletrodeposição, respectivamente. Foi realizado um estudo da influência do fenômeno de desgaste na molhabilidade das superfícies e a condição duplamente revestida, com o revestimento contendo NTCPM, apresentando maior durabilidade, preservando a super-hidrofobicidade, sendo cinco vezes mais resistente à abrasão. Os ensaios eletroquímicos de curvas de polarização potenciodinâmica linear apresentaram boas características protetivas do revestimento em algumas das condições analisadas.

Palavras-chave: eletrodeposição; super-hidrofobicidade; nanotubos de carbono multiparedes; níquel; ligas de alumínio aeronáutico; AA7050; resistência a formação de gelo; resistência à corrosão; efeito do desgaste.

ABSTRACT

A metal surface can exhibit low wettability through the formation of a hierarchical roughness structure in the micro/nanometer dimensions in association with a surface energy-reducing agent. When the contact and slip angles are $\geq 150^\circ$ and $\leq 10^\circ$, respectively, the surface is characterized as superhydrophobic (SHF). By strongly repelling water, these surfaces have a self-cleaning characteristic and protect the substrate against corrosive electrolytes, in addition, they have the potential to prevent or mitigate the formation of ice on the outside of the aircraft, increasing flight safety and its energy efficiency. Among the ways to coat a material, electrodeposition is a versatile, low-cost and widely used coating manufacturing method in the production of nanocomposite materials. Among the various materials used in the aerospace industry, the aeronautical aluminum alloy AA7050 presents great prominence due to its low density, good mechanical properties and corrosion resistance. Despite this, aluminum when exposed to extreme conditions such as corrosive media and subjected to intense mechanical stresses, as well as wear processes, can reduce the life span of parts. Consequently, costs associated with maintenance and replacement of parts increase, in addition to aggravating the risk associated with possible accidents. In this work, nickel-based coatings containing multi-walled carbon nanotubes (MWCNT) were applied by electrodeposition in aqueous and alcoholic solution on the surface of 7050 aluminum alloy. The coatings with MWCNT particles presented the highest contact angles of up to 158.35° and sliding angles of approximately 1° , evidencing the superhydrophobic behavior. Additionally, adhesion, rolling, and self-cleaning tests showed efficiency in water repellency. In the ice formation resistance test, the coating with NTCPM particles exhibited superior performance, delaying ice formation by up to 720 seconds. The analysis by scanning electron microscopy and energy dispersive spectroscopy confirmed the presence of a hierarchical roughness structure similar to a cauliflower, also obtained by other authors, composed of the elements Ni, Cl, C and O, which were the elements present in the molecules of the electrochemical baths. The XRD and FTIR analyses proved the presence of nickel phases in the coatings, and the carboxylate functional group of the surface energy reducing agent used during the electrodeposition process, respectively. A study of the influence of the wear phenomenon on the wettability of the surfaces was carried out and the doubly coated condition, with the second coating containing MWCNT, presented better durability,

preserving the super-hydrophobicity, being five times more resistant to abrasion. The electrochemical tests of linear potentiodynamic polarization curves showed good protective characteristics of the coating in some of the analyzed conditions.

Keywords: electrodeposition; super-hydrophobicity; multi-walled carbon nanotubes; nickel; aeronautical aluminum alloys; AA7050; ice formation resistance; corrosion resistance; wear effect.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1 – Distribuição de materiais em aeronaves (a) civil e (b) militar	25
Figura 2 - Aviões civis (a) B-777 e (b) A-380, e militares (c) F-16 e (d) Su-27	25
Figura 3 - Componentes estruturais de avião e seus respectivos materiais	26
Figura 4 - Quadros de fuselagem (a) desenho e (b) parte interna	29
Figura 5 - Bulkheads dos aviões (a) A380 e (b) E195	29
Figura 6 – Aplicação de ligas de alumínio em asa de um avião.....	30
Figura 7 - Aviões comerciais (a) avião anfíbio AG600 da China e (b) E190 pousando no aeroporto de Fernando de Noronha	31
Figura 8 - Corrosão intergranular em alumínio	32
Figura 9 - Esfoliação em liga de alumínio da série 7000	32
Figura 10 - Demonstração do efeito lótus	33
Figura 11 - Microscopia eletrônica de varredura de uma folha de lótus	34
Figura 12 - Borboletas (a) Papilio maackii, (b) Papilio machaon e (c) Everes argiades	35
Figura 13 - Pena de uma ave	36
Figura 14 - Pássaro Martin-pescador (a) em uma chuva sem se molhar e (b) repelência da água sobre uma pena desta ave	36
Figura 15 - Gotas de água em material com energia de superfície (a) baixa/ apolar e (b) alta/ polar.....	38
Figura 16 - Classificação da superfície quanto ao ângulo de contato	39
Figura 17 - Deformação de uma gota sobre uma superfície	39
Figura 18 - Representação gráfica das variáveis	40
Figura 19 - Modelo de molhabilidade proposto por Young	41
Figura 20 - Representação do modelo de Wenzel	42
Figura 21 - Representação do modelo de Cassie-Baxter.....	43
Figura 22 - Formação de gelo em aeronave durante voo	46
Figura 23 – Representação molecular dos ácidos (a) esteárico, (b) mirístico e (c) láurico, (d) Octadeciltrióxissilano (ODTES) e (e) Tridecafluorooctilsilano (FOTS).....	48
Figura 24 – Fases de fabricação de superfícies SHF	50
Figura 25 – Representação de uma (a) célula genérica de eletrodeposição e (b) fluxograma de eletrodeposição	51

Figura 26 - Ilustração de (a) linhas de corrente em locais preferenciais e (b) variação de espessura resultante de uma distribuição não uniforme de corrente	53
Figura 27 - MEV das estruturas.....	56
Figura 28 - Curvas de polarização das diferentes condições	56
Figura 29 - Topografia após adição de modificador cristalográfico	57
Figura 30 - Ensaio de potenciodinâmica	57
Figura 31 - Estrutura obtida com o processo de eletrodeposição	58
Figura 32 - Variação do AC com o comprimento de abrasão	59
Figura 33 - Estrutura molecular do dodecil sulfato de sódio (DSS)	61
Figura 34 - NTCs incorporados ao revestimento.....	62
Figura 35 - Nanotubos de carbono de (a) parede simples e (b) parede múltipla.....	64
Figura 36 - Quiralidade dos nanotubos de carbono	64
Figura 37 - Estrutura micro-nanométrica e ângulo de contato	66
Figura 38 - Representação do (a) ensaio de abrasão utilizando uma lixa com peso de 100g e (b) variação do ângulo de contato com os ciclos	67
Figura 39 - Plano preferencial dos revestimentos: (a) Ni-Co e (b) Ni-Co-NTCPM	68
Figura 40 - Fluxograma das etapas experimentais	69
Figura 41 - Representação do corpo de prova confeccionado	70
Figura 42 - Sequência utilizada para limpeza e ativação superficial das amostras...	71
Figura 43 - Suporte utilizado nas eletrodeposições.....	75
Figura 44 - Representação da Célula de eletrodeposição empregada	75
Figura 45 - Célula de ensaio eletroquímico	78
Figura 46 - Pino do tribômetro (a) representação tridimensional e (b) pino impresso e acoplado ao braço do tribômetro	79
Figura 47 - Registro fotográfico das superfícies	81
Figura 48– Imagens de MEV das superfícies.....	84
Figura 49 - Imagens de Microscopia confocal das superfícies	87
Figura 50 – Composição química das condições Al e Ni	90
Figura 51 - Espectros de EDS das superfícies.....	92
Figura 52 - Padrões de DRX das condições	94
Figura 53 – Espectro de FT-IR das amostras analisadas	95
Figura 54 - Estrutura molecular do estearato de níquel	97

Figura 55 - Representação gráfica das reações que ocorrem durante a eletrodeposição do níquel	98
Figura 56 - Ângulos de contato das superfícies	100
Figura 57 – Testes de autolimpeza superfícies	102
Figura 58 – Testes de adesão superficial de gota.....	104
Figura 59 – Teste de rolamento das condições.....	106
Figura 60 – Teste de resistência ao congelamento das condições	107
Figura 61 – Efeito do desgaste no ângulo de contato dos revestimentos	109
Figura 62 – Revestimentos (a) Al/Ni-Ae, (b) Al/Ni-Ae-NTC, (c) Ni/Ni-Ae e (d) Ni/Ni-Ae-NTC antes e depois da abrasão	110
Figura 63 - Curvas de polarização das condições.....	112

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Porcentagem em peso. (%peso).....	27
Tabela 2 - Propriedades físicas da liga 7050.	28
Tabela 3 - Composição química (%peso) da liga AA7050.	70
Tabela 4 - Banhos utilizados nos processos de eletrodeposição.	72
Tabela 5 - Valores dos parâmetros utilizados para aplicação dos revestimentos.	74
Tabela 6 - Resultado dos parâmetros de rugosidade superficial.....	88
Tabela 7 - Características hidrofóbicas das superfícies.	99
Tabela 8 - Tempos de congelamento das gotas.	108
Tabela 9 - Resultados do potencial de corrosão e da corrente de corrosão.	113

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

A	Ampere
AC _h	Histerese do ângulo de contato
ARS	Agente Redutor de Energia de Superfície
DRX	Difração de Raios-X
E _{corr}	Potencial de Corrosão
EDS	Energia Dispersiva de Raios-X
EDXRF	Fluorescência de raios-x por energia dispersiva
EIE	Espectroscopia de Impedância Eletroquímica
FTIR	Espectroscopia de Infravermelho por Transformada de Fourier
g	gravidade
γ_{LV}	Tensão superficial líquido-vapor
γ_{SL}	Tensão superficial sólido-líquido
γ_{SV}	Tensão superficial sólido-vapor
I _{corr}	Corrente de Corrosão
M	Massa
MEV	Microscopia Eletrônica de Varredura
NTC	Nanotubos de carbono
NTCPS	Nanotubos de carbono parede simples
NTCPM	Nanotubos de carbono parede múltipla
Θ_w	Ângulo de contato segundo Wenzel
PL	Polarização Linear
SHF	Super-Hidrofóbico(a)
V	Volt
W	largura da gota
γ	Tensão superficial do líquido
Θ	Ângulo de Contato
$\Theta_{avanço}$	Ângulo de Avanço
Θ_{CB}	Ângulo de contato segundo Cassie-Baxter
Θ_{recuo}	Ângulo de Recuo
α	Ângulo de inclinação

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	17
2	JUSTIFICATIVA	19
3	OBJETIVOS	22
3.1	GERAL.....	22
4	FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA	24
4.1	ALUMÍNIO AERONÁUTICO.....	24
4.2	BIOMIMETISMO E A SUPER-HIDROFOBICIDADE	33
4.3	MOLHABILIDADE	37
4.3.1.	Morfologia.....	37
4.3.2.	Energia de superfície.....	38
4.3.3.	Ângulo de contato	38
4.3.4.	Histerese do ângulo de contato.....	39
4.4	MODELOS DE MOLHABILIDADE.....	41
4.4.1	Modelo de Young	41
4.4.2	Modelos empíricos	42
4.5	APLICAÇÕES DE SUPERFÍCIES SUPER-HIDROFÓBICAS (SHF)	43
4.5.1	Gerais.....	43
4.5.2	Aeronáutica	44
4.6	MÉTODOS DE OBTENÇÃO	48
4.7	ELETRODEPOSIÇÃO	50
4.7.1	Fatores que Influenciam na Eletrodeposição	52
4.7.2	Eletrodepósitos à base de Níquel	54
4.7.3	Propriedades dos Eletrodepósitos de Níquel	55
4.7.4	Principais componentes dos banhos para deposição de níquel.....	59
4.8	NANOTUBOS DE CARBONO E ELETRODEPOSIÇÃO.....	63
4.8.1	Conceitos Iniciais: Características e Propriedades	63
4.8.2	Utilização no Processo de Eletrodeposição	66
5	METODOLOGIA	69
5.1	PREPARAÇÃO DOS CORPOS DE PROVA.....	70
5.2	PREPARAÇÃO SUPERFICIAL	70
5.3.	BANHOS ELETROLÍTICOS.....	72

5.4	CONDIÇÕES E IDENTIFICADORES DOS SISTEMAS DE REVESTIMENTOS.....	73
5.5	PROCESSO DE ELETRODEPOSIÇÃO.....	74
5.6	CARACTERIZAÇÃO DOS REVESTIMENTOS	75
5.6.1	Ensaio de molhabilidade, autolimpeza e adesão superficial	76
5.6.2	Ensaio visual	76
5.6.3	MEV e EDS	76
5.6.4	Análise por microscopia confocal.....	76
5.6.5	Difração de Raios-X	77
5.6.6	Espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier (FTIR)	77
5.6.7	Ensaio Eletroquímicos.....	77
5.6.8	Estudo do congelamento.....	78
5.6.9	Variação do Ângulo de contato em função do Desgaste.....	79
6	RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	80
6.1	CARACTERIZAÇÃO MORFOLÓGICA E COMPOSICIONAL	80
6.1.1	Fotografias dos revestimentos	80
6.1.2	Microscopia eletrônica de varredura (MEV)	82
6.1.3	Análise da rugosidade superficial.....	85
6.1.4	Análise composicional via EDS/EDX.....	90
6.1.5	Determinação da composição cristalina por difração de raios-X (DRX).....	93
6.1.6	Análise de espectroscopia de infravermelho por FTIR.....	95
6.2	MECANISMO DE FORMAÇÃO DAS SHF COM NTCPM	96
6.3	AVALIAÇÃO DA MOLHABILIDADE DAS SUPERFÍCIES	98
6.4	COMPORTAMENTO EM RELAÇÃO A CORROSÃO	111
7	CONCLUSÕES	115
8	PERSPECTIVAS FUTURAS.....	117
	REFERÊNCIAS.....	119

1 INTRODUÇÃO

A indústria aeroespacial tem trazido para a humanidade uma série de inovações tecnológicas com benefícios que podem também ser aplicados em diversas áreas como eletrônica, materiais, química, meteorologia e indústria automotiva (DAWSON, 2018). Recentemente, muitos estudos têm voltado a atenção para o desenvolvimento e obtenção de revestimentos compósitos capazes de melhorar as propriedades dos materiais já existentes, fornecendo proteção contra corrosão, melhores propriedades tribológicas, mecânicas, condutividade eletrônica, de resistência à fadiga, autolimpeza, anticongelamento, entre outras (MEADOR, 2015).

As demandas tecnológicas da indústria aeroespacial estão fundamentadas em três fatores críticos, que são: massa, desempenho e durabilidade. A redução da massa de uma aeronave possui relação direta com a redução de combustível, emissão de gases nocivos, poluição sonora, aumento da capacidade de transporte de carga útil na aeronave e redução do custo de uma missão. Estima-se que o custo para envio de um satélite ou envio de suprimentos para a estação espacial internacional, seja de USD\$ 22.000,00 US/kg. O aumento do desempenho também é crítico para uma missão e pode impactar tanto na massa quanto na durabilidade de um componente (MEADOR, 2015).

Alguns meios para o aumento do desempenho de uma aeronave são sistemas que reduzam a potência para diminuir consumo de combustível, o desenvolvimento de materiais multifuncionais que possam simultaneamente oferecer redução da massa, resistência mecânica considerável e proteção contra a radiação. Já a durabilidade de uma aeronave está diretamente ligada à segurança da missão, da tripulação e aos custos envolvidos na manutenção de um equipamento. Estima-se que a cada hora que uma aeronave permanece em solo por uma falha prematura de um componente crítico, é gerado à empresa aérea um custo de USD\$10.000,00 (MEADOR, 2015).

Entre os diversos motivos para aplicação de um revestimento, podem ser destacadas a proteção contra corrosão e aumento da resistência ao desgaste. Revestimentos de níquel reforçados com nanotubos de carbono têm se tornado alvo de estudos para alcançar esse tipo de aplicação (LOPES, et al., 2022; JYOTHEENDER, GUPTA e SRIVASTAVA, 2020; SHATHISHKUMAR e JEGAN, 2020; CARPENTER, SHIPWAY e ZHU, 2011).

Diversas pesquisas vêm sendo realizadas com a utilização de nanotubos de carbono, por causa de suas boas propriedades mecânicas, (WONG *et al.*, 1997; DEMCZYK *et al.*, 2002) condutividade elétrica (COLLINS *et al.*, 2000) e térmica (KIM, 2012; PETTES, 2009; PRASHER *et al.*, 2009) , além de possuir área superficial e dureza elevadas, e resistência ao desgaste (MILLER *et al.*, 2021).

Existem várias maneiras de revestir um material, cada uma delas irá conferir propriedades distintas. A eletrodeposição é um método de deposição de revestimentos que apresenta boa versatilidade, baixo custo e aplicação industrial relativamente simples (LI *et al.*, 2013).

O processo de eletrodeposição consiste em um método de modificação de superfície de grande interesse industrial, pois produz revestimentos protetivos e funcionais com baixo custo e fácil controle de parâmetros. Esta técnica consiste basicamente na deposição de um revestimento sobre uma superfície através da aplicação de uma corrente elétrica, e tem demonstrado ser uma técnica emergente para produção de revestimentos de nanocompósitos. (CARNEIRO, 2021; ARAÚJO *et al.*, 2020; GARCIA, *et al.*, 2021; JAYAKRISHNAN, 2012).

2 JUSTIFICATIVA

O setor aeroespacial tem demonstrado, ao longo da história, ser um protagonista do desenvolvimento social e econômico, isto se deve ao grande nível de investimentos financeiro e pesquisas empregados, que geram produtos capazes de serem aplicados em diversas áreas na sociedade, como transporte, comunicação, transmissão de dados, soluções energéticas, entre outras (DAWSON, 2018). Uma maneira de aumentar a segurança e eficiência de voo é através da aplicação de revestimentos que protejam a superfície das aeronaves, por meio tecnologias que promovam o aumento da resistência ao desgaste e alta repelência à água, visando ao aumento da resistência à corrosão (LIN, 2018; VARANASI, 2010).

O desgaste é o processo pelo qual um material perde parte de sua massa devido à interação com uma superfície ou meio ao qual está sendo exposto. Este fenômeno é evidenciado em diversos setores da indústria, principalmente quando os materiais estão submetidos a ambientes agressivos (DAVIS, 2001). Uma aeronave em operação enfrenta condições extremas como temperatura, abrasão, velocidade elevadas, variação de pressão e vibrações, estes fatores podem acelerar o desgaste de elementos estruturais importantes. Alguns dos componentes que podem ser afetados por este processo são os motores, turbinas, fuselagem, trem de pouso e peças de transmissão, que se desgastados excessivamente, podem falhar e apresentar risco para a segurança dos passageiros e da aeronave (GAUTIER, 2019).

Portanto, a resistência ao desgaste é um fator crítico para as peças aeroespaciais. A eletrodeposição surge como uma técnica amplamente utilizada para aprimorar essa propriedade. No setor aeroespacial, o processo de eletrodeposição é frequentemente empregado para revestir peças com níquel, cromo e outros materiais que conferem resistência tanto à corrosão quanto ao desgaste. Estudos científicos comprovam que essa técnica é capaz de aumentar de forma significativa a vida útil das peças. Além disso, a aplicação da eletrodeposição auxilia na redução dos custos relacionados à manutenção e substituição de componentes aeronáuticos (SILVA, LAGO e SENNA, 2019, CHEN, 2004).

A corrosão é um tipo de deterioração do material, que pode ocorrer por meio de mecanismos de natureza química ou eletroquímica, causada pela ação do meio,

podendo ser acelerada por solicitações mecânicas, como o por exemplo, o efeito de desgaste, causado pelos fenômenos de atrito e erosão (LIMA, 2022; GENTIL, 2022).

O processo de corrosão eletroquímica está associado à formação de pilhas eletroquímicas, que são constituídas por 4 elementos: anodo, catodo, circuito metálico e eletrólito. A aplicação de revestimentos tem como objetivo principal dificultar o acesso direto do eletrólito ao substrato, retardando assim, a formação de pilhas eletroquímicas (MATLAKHOV e MATLAKHOVA, 2021).

Dentre as classes de revestimentos avançados, tem sido crescente os estudos voltados ao desenvolvimento de revestimentos super-hidrofóbicos, que são caracterizados por apresentar elevada repelência à água (YAO et al, 2020; CASTELLI, 2019).

Esse tipo de revestimento é configurado por apresentarem ângulo de contato acima de 150° e de deslizamento menor que 10° , proporcionando que a gota do líquido deslize sobre a superfície, reduzindo a ação corrosiva do eletrólito sobre o material. Além disso, o baixo ângulo de deslizamento encontrado nesse tipo de superfície, também gera propriedades interessantes para o setor aeroespacial, como a autolimpeza, no qual a gota tende a deslizar sobre a superfície com maior facilidade e arrastar consigo as impurezas presentes (NYANKSON et al., 2022; YANG et al., 2022; JEEVAHAN, 2018; OTITOJU, 2017; LIN, 2018).

O caráter super-hidrofóbico se apresenta sobre uma superfície, devido à formação de uma estrutura hierárquica que contém simultaneamente as dimensões micrométrica e nanométrica. Essas superfícies possuem grande potencial de aplicações no setor aeroespacial, pelo fato de apresentarem propriedade de elevada repelência à água. Desse modo, além das aplicações anteriormente mencionadas, são capazes de impedir ou mitigar a formação de gelo sobre a parte externa da aeronave, aumentando a segurança do voo e contribuindo também para o aumento da sua eficiência energética (TONG, 2019).

Dentre os vários materiais utilizados na indústria aeroespacial as ligas de alumínio aeronáutico, pertencentes à série 7000, apresentam grande destaque devido à baixa densidade, boas propriedades mecânicas e resistência à corrosão. Em especial, a liga AA7050 tem sido aplicada em componentes aeronáuticos como asas, fuselagens, longarinas e partes do trem de pouso (AIRCRAFT MATERIALS, 2022; MIANDI GROUP, 2021; BARTER e MOLENT, 2014).

Apesar do alumínio e suas ligas apresentarem boa resistência à corrosão, estas, quando expostas a meios corrosivos e submetidas a solicitações mecânicas, como fenômenos de desgaste, podem ter seu tempo de vida útil comprometido, ocasionando custos de substituição de peças e riscos de acidentes.

Diante do exposto, o presente trabalho propõe o desenvolvimento de revestimentos nanocompósitos de níquel reforçados com nanotubos de carbono com características super-hidrofóbicas, visando melhorar as propriedades de resistência à corrosão e ao desgaste da liga de alumínio aeronáutico 7050, com foco em contribuir com novas tecnologias de revestimento para a indústria aeroespacial, que garantam a ampliação do tempo de vida útil dos componentes e promovam maior segurança nas operações.

3 OBJETIVOS

3.1 GERAL

O presente trabalho tem como objetivo desenvolver e obter revestimentos super-hidrofóbicos à base de níquel com adição de nanotubos de carbono com ou sem associação de agentes redutores de energia, via processo de eletrodeposição, sobre superfícies de liga de alumínio AA7050, e avaliar a resistência à corrosão e ao desgaste, visando potencial de aplicação no setor aeroespacial.

3.2 ESPECÍFICOS

- Obter revestimento de níquel sobre a liga AA 7050 via processo de eletrodeposição;
- Avaliar o efeito da adição de nanotubos de carbono e/ou ácido esteárico nas propriedades de resistência à corrosão e ao desgaste na liga AA 7050;
- Caracterizar a morfologia dos revestimentos obtidos através de análises de microscopia eletrônica de varredura;
- Analisar a composição e cristalografia dos sistemas de revestimento obtidos através de Difração de Raios-X;
- Avaliar qualitativamente a composição elementar dos revestimentos com nanotubos de carbono através Espectroscopia de Energia Dispersiva (EDS);
- Avaliar a incorporação do ácido esteárico aos revestimentos através de análise de espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier (FTIR);
- Investigar a molhabilidade, autolimpeza e adesão dos sistemas de revestimentos obtidos, a partir da análise de ângulo de contato e de deslizamento.
- Investigar as características de resistência a formação de gelo sobre a superfície por meio de testes de congelamento em baixa temperatura.
- Estudar a influência do fenômeno de desgaste, sob condições controladas, na molhabilidade das superfícies, por meio do ensaio de ângulo de contato, após os diferentes ciclos de desgaste.

- Avaliar a resistência à corrosão dos sistemas de revestimentos obtidos através de ensaios eletroquímicos de curvas de polarização potenciodinâmica.

4 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

Este tópico foi desenvolvido para guiar o leitor pelos principais pontos sobre os quais a pesquisa se apoia.

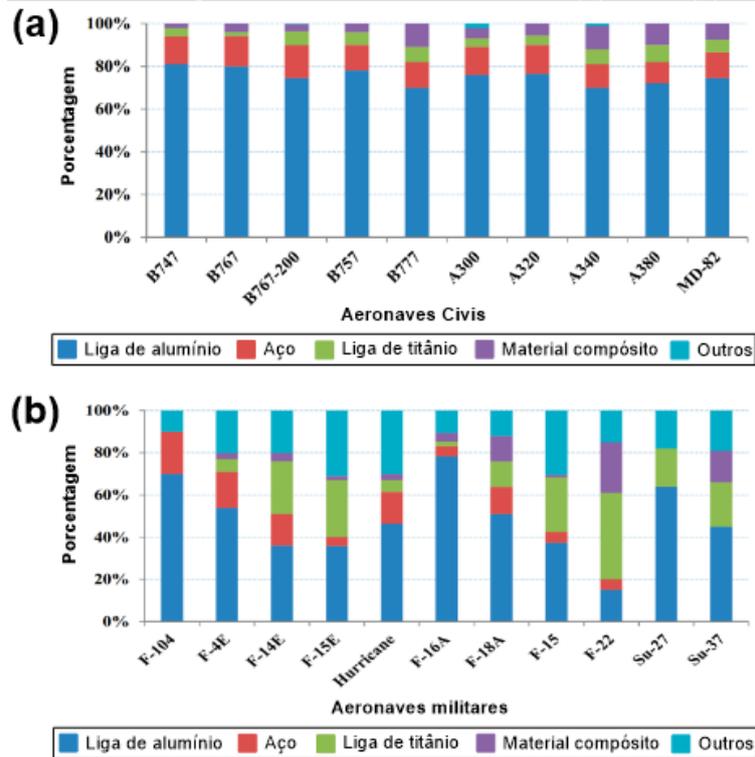
4.1 ALUMÍNIO AERONÁUTICO

Por muitos anos, ligas de alumínio têm sido utilizadas como materiais aeronáuticos. O desenvolvimento tecnológico atual tem direcionado o foco das pesquisas para materiais cada vez mais leves, com melhor trabalhabilidade, estáveis mecanicamente e resistentes à corrosão, principalmente na indústria aeroespacial. Nesse contexto, se destacam as ligas de alumínio aeronáuticas das séries 2000 e 7000.

A pandemia de COVID-19 fez o tráfego aéreo reduzir, porém o último relatório da BOEING realizado em 2022, prevê um crescimento anual de 4% na quantidade de novas aeronaves nos próximos 20 anos, este aumento percentual representa um crescimento na frota de cargueiros de 2.270 para 3.745 unidades e de novos 42.595 aviões até o ano de 2042 (BOEING, 2022). O rápido desenvolvimento da indústria aeronáutica contribui para a utilização do alumínio de alta resistência como insumo na fabricação de novas aeronaves (CNFA, 2017).

A figura 1 ilustra o emprego de alguns materiais em aeronaves utilizadas em linhas aéreas e por forças armadas. Entre as aeronaves comerciais o emprego de ligas de alumínio ultrapassa os 70%, ainda que os modelos mais recentes da BOEING (B-777) e da AIRBUS (A-380), apresentem redução destas ligas, o alumínio compreende o maior volume percentual dos materiais utilizados. Os materiais compósitos apresentaram aumento percentual, esta classe de materiais tem sido promissora para empregos aeronáuticos, figura 1 (a). A utilização de ligas de alumínio em aviões militares varia bastante, mas ainda assim o alumínio tem participação considerável na composição destes modelos, com exceção do F-22, que apresenta menos de 20% de alumínio em sua estrutura, figura 1 (b).

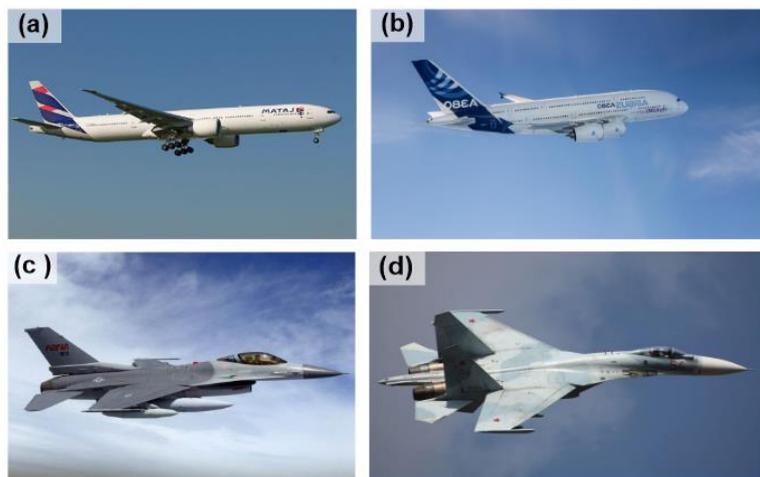
Figura 1 – Distribuição de materiais em aeronaves (a) civil e (b) militar



Fonte: Zhou; Liu; Zhang (2021).

A seguir, são apresentadas imagens de alguns dos aviões comerciais e militares mencionados anteriormente e fabricados com ligas de alumínio aeronáutico. As figuras 2(a) e 2(b) referem-se a aviões comerciais da Boeing e Airbus, respectivamente, e as figuras 2(c) e 2(d) correspondem a aviões militares o F-16 Fighting Falcon, de fabricação estadunidense, e o Sukhoi 27, de fabricação russa.

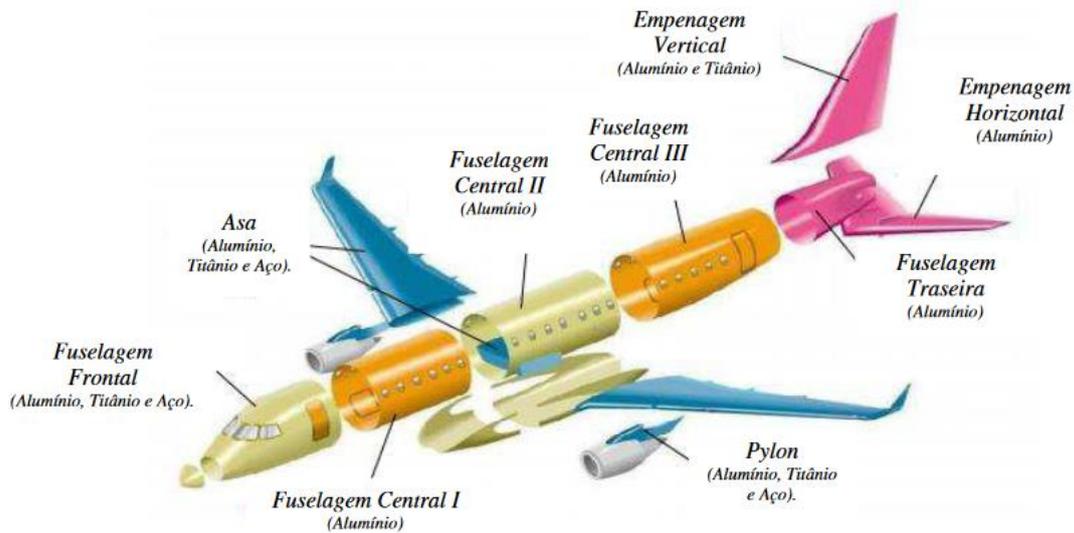
Figura 2 - Aviões civis (a) B-777 e (b) A-380, e militares (c) F-16 e (d) Su-27



Fonte: Flight Aware. 2023.

Esse volume expressivo de alumínio empregado nos aviões, distribuem-se em estruturas importantes, como fuselagem, asas e empenagem, conforme apresentado na figura 3.

Figura 3 - Componentes estruturais de avião e seus respectivos materiais



Fonte: SALES (2016).

Além disso, as ligas de alumínio aeronáutico utilizadas nestas estruturas, são classificadas conforme apresentado no quadro 1.

Quadro 1 – Ligas de alumínio utilizados nas estruturas do avião

Ligas	Aplicações
7050, 7475, 7175	Revestimento de asa, longarinas, molduras de janelas, quadros de fuselagem.
2524, 2024	Revestimento de fuselagem, bordos de ataque e pilone, estruturas secundárias.
2219, 2124	Utilização em altas temperaturas, cavernas do pilone.

Fonte: SALES (2016).

Estatísticas informam que as ligas de alumínio aeronáutico compreendem cerca de 70% dos componentes estruturais de uma aeronave, entre elas a série 7XXX (ZHOU, LIU e ZHANG, 2021; RAJ, SELVAM e PUGHALENDI, 2021). No presente trabalho foi utilizada a liga de alumínio 7050, cuja composição será discutida a seguir.

- **Composição e propriedades da Liga AA7050**

A liga de alumínio 7050 pertence a série 7xxx, conhecida por ser uma série de com boa resistência mecânica e apresentar como elementos de liga o zinco, o magnésio e o cobre. A composição em massa encontra-se descrita na tabela 1 (LEI et al., 2017).

Tabela 1 - Porcentagem em massa (%massa)

Límites	Zn	Mg	Cu	Cr	Fe	Si	Mn	Ti	Zr
Min.	5,7	1,9	2,0	-	-	-	-	-	0,08
Máx.	6,7	2,6	2,6	≤0,04	≤0,15	≤0,12	≤0,10	≤0,06	0,15

Fonte: Vargel (2021) e Dursun (2014).

As ligas de alumínio geralmente contêm pequenas quantidades de zinco como um dos elementos de liga para melhorar certas propriedades mecânicas e características específicas, a série 7000 é conhecida por ter teores de zinco mais expressivos em relação às demais. Tang et al. (2021) estudaram o efeito da variação do zinco em ligas de alumínio de Al-Zn-Mg-Cu e concluíram que o aumento de zinco nestas ligas aumentou a resistência mecânica, no entanto, observou-se a redução na ductilidade. Em contrapartida, o zinco é responsável por reduzir a resistência à corrosão do alumínio (VARGEL, 2021).

O magnésio contribui para melhorar a resistência mecânica, a tenacidade, a resistência à corrosão e outras propriedades importantes da liga 7050, tornando-a uma escolha ideal para aplicações em ambientes críticos, como na indústria aeroespacial e estruturas críticas (RANA, PUROHIT e DAS, 2012). Este elemento de liga também contribui para a soldabilidade e maior sensibilidade a tratamentos térmicos (VARGEL, 2021; GANGIL et al., 2019). Wang et al. estudaram o envelhecimento desta liga e constataram a formação de precipitados nanométricos ricos em magnésio ($MgZn_2$) denominados zonas de *Guinier-Preston* (GP), e conseguiram obter o aumento da tensão de ruptura de 623 MPa para 680 MPa. As zonas GP também foram estudadas por Carvalho et al. (2022) que concluíram que estes precipitados contribuem para o aumento da resistência ao cisalhamento da liga.

A presença do cobre nas ligas de alumínio fundido da série 7000 tende a afetar a resistência e dureza, tanto tratadas termicamente quanto não tratadas. Mehdi et al. (2015) investigaram a influência da variação do cobre nas propriedades mecânicas de

ligas de alumínio e observaram que houve um aumento substancial na resistência à tração e à dureza. O cobre melhora a usinabilidade e aumenta a dureza da matriz, contudo, este elemento reduz a resistência à corrosão do alumínio podendo aumentar a susceptibilidade à corrosão sob tensão, além de diminuir a condutividade elétrica (VARGEL, 2020; RANA, PUROHIT e DAS, 2012). Essa liga apresenta bom equilíbrio entre as propriedades de resistência mecânica, resistência à corrosão por trincas e tenacidade. Quando comparada a outras ligas da série 7000, a liga 7050 apresenta grande destaque (RODRIGUES et al., 2015). Além disso, preserva bem suas propriedades em chapas com espessura entre 76 e 152 mm e também apresenta alta resistência a temperaturas abaixo de zero (RAJ e SELVAM, 2021; CSTC). A tabela 2 mostra algumas das principais propriedades da liga 7050.

Tabela 2 - Propriedades físicas da liga 7050

Densidade [g/cm³]	2,83
Módulo de elasticidade [GPa]	70,3
Tensão de escoamento [MPa]	450
Tensão máxima de tração [MPa]	500- 550
Ponto de fusão [°C]	490 – 635
Coefficiente de expansão linear [µm.m⁻¹. K⁻¹]	23,5
Capacidade térmica mássica [J.kg. C⁻¹]	860

Fonte: RAJ; SELVAM, (2021); ASTM B209-14, (2014).

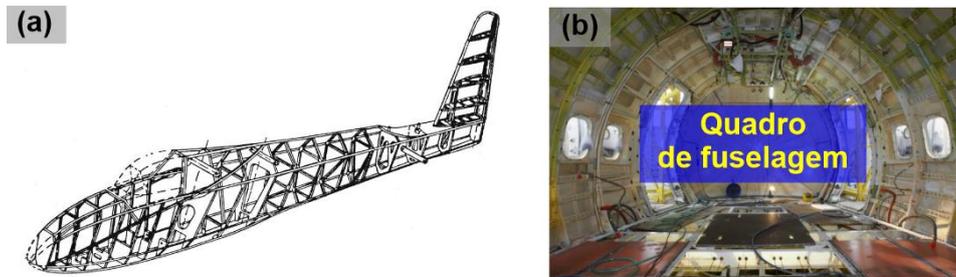
O alumínio aeronáutico 7050 tem sido amplamente utilizado tanto em aeronaves comerciais quanto militares devido às suas propriedades excepcionais que proporcionam benefícios significativos. Composto principalmente por alumínio, zinco e magnésio, a liga 7050 oferece uma combinação única de alta resistência, excelente resistência à fadiga e elevada tenacidade, conforme mencionado anteriormente. Essas características permitem a fabricação de estruturas aeronáuticas mais leves e resistentes, contribuindo para a redução do peso da aeronave e aumentando sua eficiência energética. A seguir serão mostradas algumas aplicações no meio civil e militar.

- **Aplicações em Aeronaves**

Aplicações típicas para chapas de liga 7050 incluem quadros de fuselagem e anteparos onde as espessuras das seções variam de 50 a 152 mm, também podem ser utilizadas em revestimentos de asas e em elementos estruturais das asas, como *stringers* e longarinas (ZHOU, LIU e ZHANG, 2021; WANG, 2020; MEGSON, 2016).

O quadro de fuselagem é a estrutura que forma o esqueleto da fuselagem da aeronave, figura 4(a) e (b). São produzidos em diferentes formas e tamanhos para fornecer suporte e rigidez à fuselagem, e permitir a montagem de componentes internos e externos.

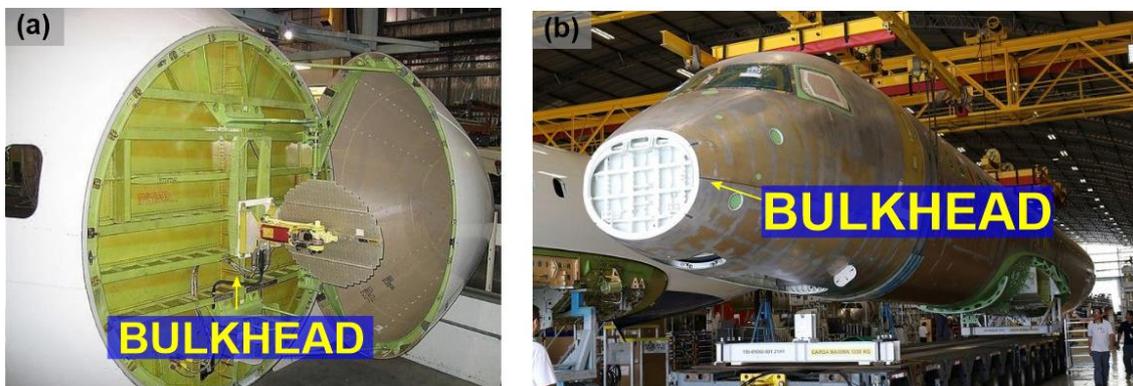
Figura 4 - Quadros de fuselagem (a) desenho e (b) parte interna



Fonte: Engenharia aeronáutica. 2023.

Os anteparos (*bulkheads*) são estruturas rígidas localizados no interior da fuselagem em seções transversais, figuras 5(a) e (b), são utilizadas para dividir a estrutura em diferentes compartimentos além de fornecer suporte e rigidez a fuselagem e distribuir cargas ao longo da estrutura.

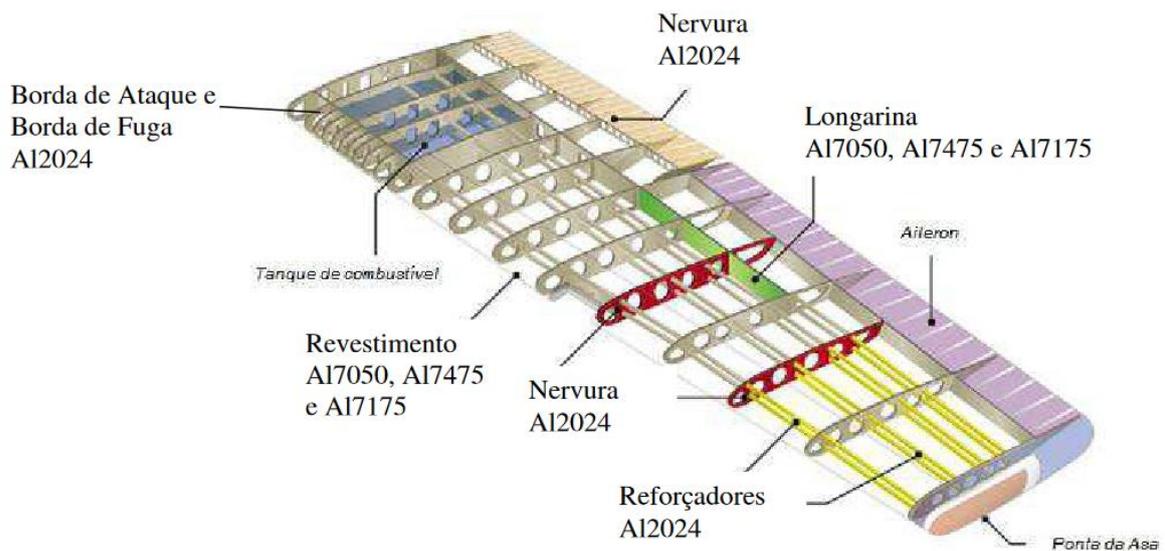
Figura 5 - Bulkheads dos aviões (a) A380 e (b) E195



Fonte: Aviation. 2023.

Os reforçadores (*stringers*), nervuras (*ribs*) e longarinas (*spar*) são elementos finos encontrados na fuselagem e nas estruturas das asas. Os reforçadores transmitem os esforços para as nervuras. As nervuras dão o formato aerodinâmico à asa e transmitem os esforços do revestimento para a longarina. Por sua vez, a longarina é o principal componente estrutural da asa, projetado para suportar esforços de cisalhamento, flexão e torção das cargas aerodinâmicas durante o voo (SALES, 2016), localização destes elementos está apresentada na figura 6.

Figura 6 – Aplicação de ligas de alumínio em asa de um avião



Fonte: SALES (2016).

- **Comportamento quanto à corrosão**

A corrosão da liga de alumínio 7050 é uma preocupação relevante, pois as aeronaves são sujeitas à condições severas de uso. Embora esta liga seja altamente recomendada em estruturas de aeronaves por serem resistentes e leves, a liga apresenta susceptibilidade à corrosão em determinadas condições.

Aeronaves que operam em rotas costeiras ou são armazenadas em lugares próximos ao mar, figura 7 (a) e (b), estão sujeitas a condições de elevada salinidade, que pode ser crítico para alguns componentes, como rebites, que podem reter umidade e desencadear processo corrosivo.

Figura 7 - Aviões comerciais (a) avião anfíbio AG600 da China e (b) E190 pousando no aeroporto de Fernando de Noronha



Fonte: CAVOK; TRANSPORTAL. 2023.

Os aviões também operam em diversas altitudes, que expõem o material a variações bruscas de temperaturas, desde temperaturas quentes em solo até valores negativos, que podem chegar a -60°C em grandes altitudes, condição que amplifica a fadiga térmica e pode levar à fragilização estrutural. Outro fator crítico para a liga de alumínio são os processos de soldagem que podem afetar a microestrutura do material, resultando em tensões residuais e formação de precipitados que tornam o alumínio 7050 mais suscetível à corrosão sob tensão em determinadas condições. Além disso, o design estrutural da aeronave pode gerar frestas e reentrâncias na estrutura criando condições propícias para corrosão localizada e a variação de pH do ambiente podem acelerar o processo corrosivo.

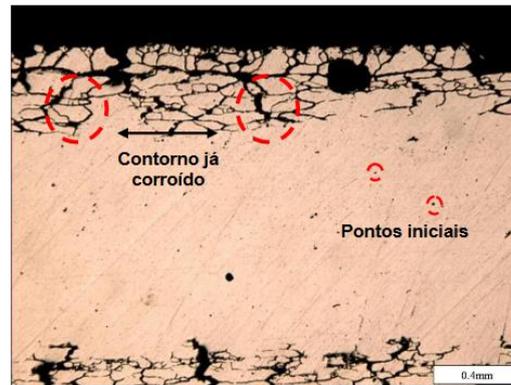
Ao se estudar a liga de alumínio 7050 deve ser compreendida a função de cada um de seus elementos de liga. A partir da tabela 1 apresentada anteriormente, observa-se que a liga é constituída de 12,5% de elementos de liga, que são os elementos que irão conferir propriedades específicas ao material.

A liga de alumínio apresenta precipitados de zinco e magnésio (MgZn_2) nos contornos do grão. De acordo com alguns autores, a presença desses elementos nestas regiões, está intimamente relacionada ao processo corrosivo de diferentes formas (intergranular, por pites, por esfoliação e sob tensão) (SANTOS, 2022; SANTOS, 2014; WANG, 2021; CHEN et al., 2016; LIANG et al., 2008).

A diferença de potencial entre os contornos de grão e as áreas adjacentes é responsável por induzir a corrosão nos arredores dos contornos de grão, devido à formação de par galvânico. A presença de fases de magnésio e zinco nos contornos de grão aumenta ainda mais essa diferença de potencial, agravando a corrosão intergranular. Por outro lado, o cobre presente entre os precipitados reduz a diferença de potencial devido ao seu maior potencial, porém, estes precipitados conectam as

cavidades formadas pela corrosão, o que pode intensificar a corrosão intergranular, figura 8, e facilitar a formação de trincas (QIU et al., 2022; WANG et al., 2015).

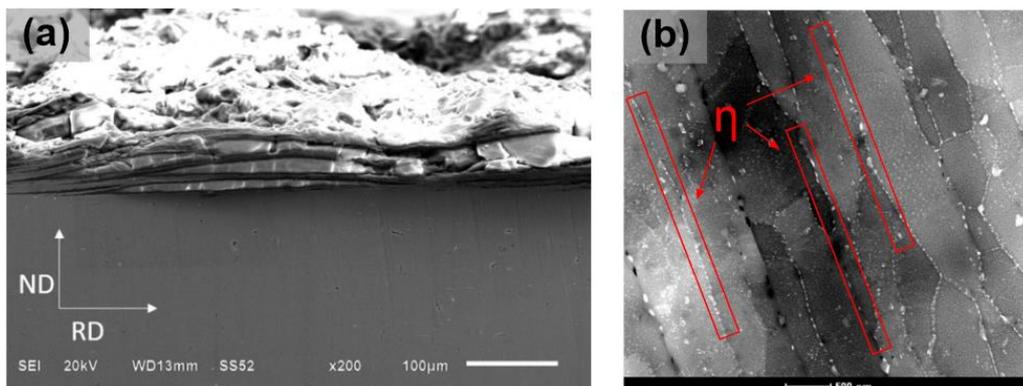
Figura 8- Corrosão intergranular em alumínio



Fonte: Santos (2014).

Um estudo feito por Lu e outros avaliou a influência da microestrutura na resistência à corrosão por exfoliação em ligas de alumínio, zinco e magnésio. Foi notado que a presença de grande quantidade de fase η ($MgZn_2$) no contorno de grão reduziu a resistência à corrosão por esfoliação, figura 9.

Figura 9 - Esfoliação em liga de alumínio da série 7000



Fonte: Lu et al. (2018).

Uma maneira de aumentar a resistência à corrosão do alumínio é através da aplicação de revestimentos super-hidrofóbicos, que podem impedir o acesso do eletrólito ao material, reduzindo os efeitos da corrosão (QIU e WANG, 2023; HAN et al., 2023; DARBAND, 2020).

Nos últimos anos, tem sido crescente o desenvolvimento de novos materiais com superfícies altamente repelentes à água, conhecidos como superfícies super-hidrofóbicas, as quais apresentam grande aplicabilidade para a indústria aeroespacial, destacando-se propriedades como: anticongelamento, autolimpeza, anticorrosão, anti-embaçamento e antiarrasto.

A seguir, serão detalhados os fundamentos dos materiais super-hidrofóbicos e sua potencialidade de aplicação em aeronaves.

4.2 BIOMIMETISMO E A SUPER-HIDROFOBICIDADE

A natureza oferece um vasto laboratório de pesquisa, disponível para todos explorarem e desfrutarem de seus inúmeros benefícios. Um aspecto importante deste grande laboratório é sua interdisciplinaridade que compreende diversas áreas, entre elas podemos destacar: biologia, física, química, matemática, ciência dos materiais, etc (LI e GUO, 2023; GE-ZHANG et al., 2022; KHAN et al., 2022).

A estrutura da folha de lótus e sua capacidade de repelir a água, por exemplo, têm sido amplamente estudadas. O efeito associado à capacidade de repelência da água pela superfície da folha de lótus é chamado de “Efeito Lótus”, ele resulta na propriedade de autolimpeza, possibilitando a folha manter-se limpa mesmo em meio a ambientes poluídos que podem prejudicar o metabolismo da planta, conforme pode ser visto na figura 10.

Figura 10- Demonstração do efeito lótus

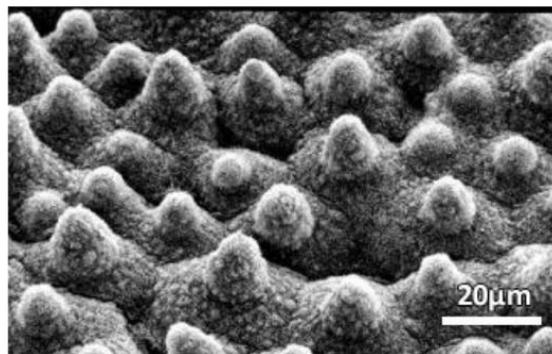


Fonte: Darmanin; Guittard (2015).

Em 1997, Barthlott e Christoph Neinhuis estudaram a morfologia de aproximadamente 340 espécies de plantas. Entre elas, a espécie *Nelumbo nucifera*, planta de lótus, se destacou, resultando em um estudo mais detalhado sobre a sua microestrutura e sua relação com a molhabilidade, autolimpeza e super-hidrofobicidade. Esse estudo foi fundamental para a compreensão e o desenvolvimento de revestimentos super-hidrofóbicos biomiméticos. Suas descobertas inspiraram inúmeros estudos subsequentes e abriram caminho para aplicações práticas em diversas áreas, como materiais autolimpantes, tecidos repelentes de água, revestimentos anticorrosivos e muito mais.

A estrutura microscópica da folha de lótus consiste em pequenas saliências ou protuberâncias, que conferem à superfície uma textura rugosa, figura 11. Associado a essa textura, há a presença de ceras hidrofóbicas na superfície das folhas, que ajudam a reduzir ainda mais a aderência da água.

Figura 11 - Microscopia eletrônica de varredura de uma folha de lótus

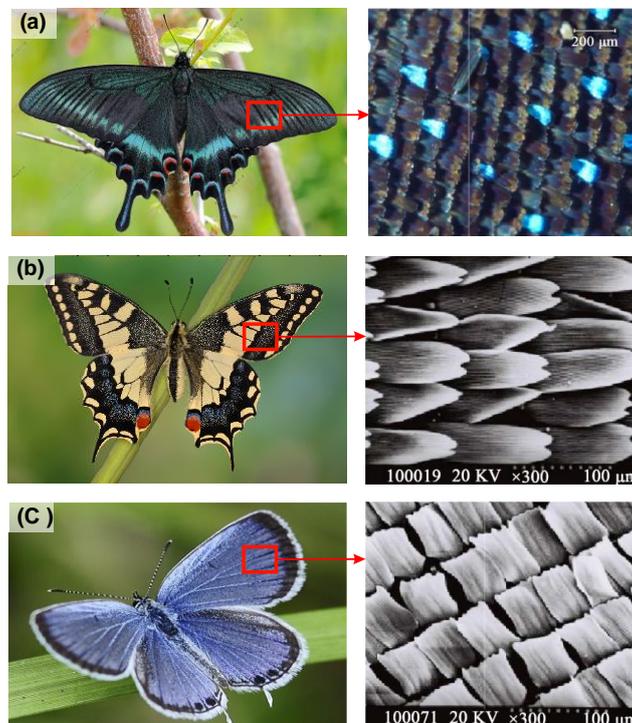


Fonte: Garg (2017).

O estudo do efeito de lótus têm contribuído para o desenvolvimento de materiais e tecnologias com propriedades super-hidrofóbicas, autolimpantes (DALAWAI et al., 2020), bem como, a obtenção de materiais resistentes a manchas (PANDIT et al., 2020) e à corrosão (YAO et al., 2020). Esses avanços têm potencial para impactar áreas como a indústria aeroespacial, têxtil, construção civil (LIU et al., 2019), medicina (WU et al., 2021), eletrônica (YANG et al., 2021) e muitas outras, oferecendo soluções inovadoras e sustentáveis.

As asas de borboletas são exemplos de superfícies SHF, estes insetos possuem em suas asas estruturas que direcionam gota de água para longe de seu corpo, facilitando o voo. A estrutura destas asas está disposta em camadas direcionadas preferencialmente, e apresentam ângulos de contato elevados, iguais ou superiores a 150° (JIN et al., 2020). Além disso, esta estrutura possui protuberâncias com dimensões micro e nanométricas, que contribuem para o efeito de repelência a água (ZHU, DENG e SU, 2023; YU et al., 2020). A figura 12 ilustra 3 espécies de borboletas e a estrutura de suas asas.

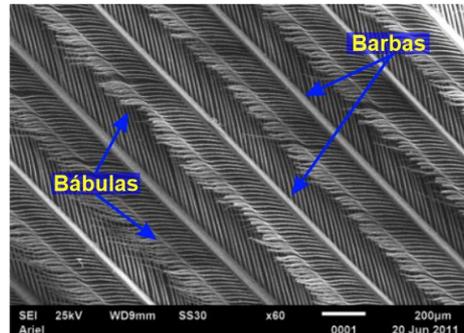
Figura 12 - Borboletas (a) *Papilio maackii*, (b) *Papilio machaon* e (c) *Everes argiades*



Fonte: Jin (2020).

O fenômeno de repelência de água também pode ser encontrado nas penas de aves. O efeito sinérgico entre a estrutura presente nas penas e a presença de cera promove a super-hidrofobicidade. As penas possuem uma estrutura aerada e hierárquica com dimensões micro e nanométricas, compostas por barbas e bárbulas, figura 13 (YU et al., 2020; ZHANG et al., 2019; BORMASHENKO et al., 2007).

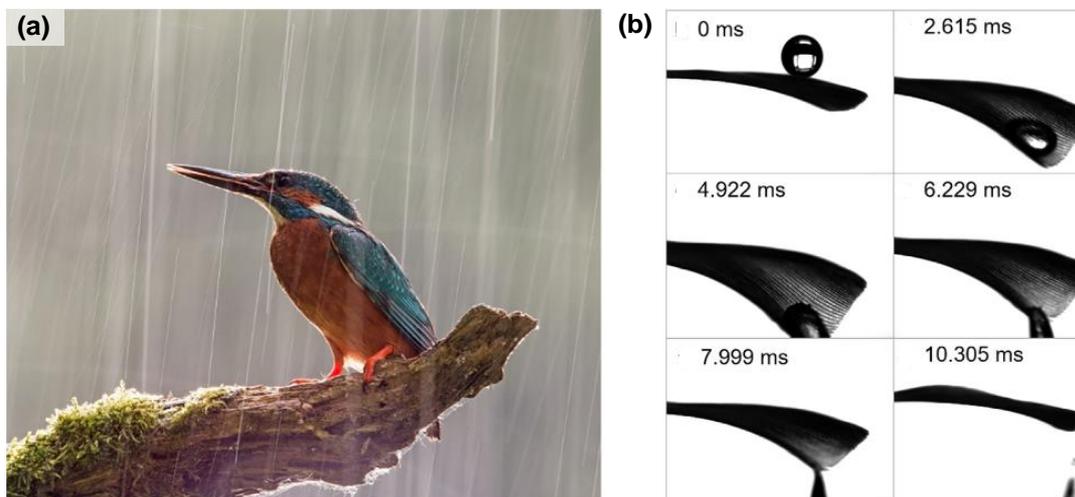
Figura 13 - Pena de uma ave



Fonte: Bormashenko et al. (2007).

Associado a isso, as penas são revestidas por uma substância lipídica com baixa tensão superficial. Quando uma gota de água cai em uma pena, a baixa tensão superficial permite a formação de uma gota quase esférica, minimizando a área de contato entre a água e a superfície da pena, facilitando o escoamento da gotícula da pena, figura 14(a) e (b) (YU et al., 2020; ZHANG et al., 2019). Esta característica contribui para voos em meio a chuvas e para o nado.

Figura 14 - Pássaro Martin-pescador (a) em uma chuva sem se molhar e (b) repelência da água sobre uma pena desta ave



Fonte: Zhang et al. (2019).

A super-hidrofobicidade é uma propriedade de repelência à água observada em certos materiais, em geral é caracterizada pela capacidade de fazer com que as gotas de água rolem mais facilmente sobre uma superfície (XU, *et. al.*, 2016). Esse fenômeno é resultado da combinação de dois fatores, que são a baixa tensão superficial da água e a estrutura da superfície do material, uma estrutura hierárquica

simultânea micrométrica e nanométrica presente na superfície do material (MILLER *et. al*, 2021).

A baixa tensão superficial da água permite que as gotas formem uma forma esférica com alta coesão, reduzindo a área de contato com a superfície. Associado a baixa tensão superficial, a estrutura da superfície, que contém simultaneamente as dimensões micrométricas e nanométricas, impede que a gota se espalhe ou molhe completamente a superfície, fazendo com que esta role sobre a superfície (HOODA, 2020; CRAWFORD e IVANOVA, 2015).

Esta propriedade tem sido extensivamente estudada e aplicada em vários campos, como engenharia de materiais, ciência dos materiais, química e física de superfícies. A pesquisa sobre super-hidrofobicidade levou ao desenvolvimento de novos materiais e revestimentos com propriedades de autolimpeza, resistência à umidade, proteção contra a corrosão e a formação de gelo, entre outras aplicações específicas (DARBAND, 2020; TONG *et. Al.*, 2019; GENZER e EFIMENKO, 2007).

Para compreender o comportamento de materiais super-hidrofóbicos, faz-se necessário entender o conceito de molhabilidade e os fatores que a influenciam.

4.3 MOLHABILIDADE

A molhabilidade é uma propriedade física que descreve a capacidade de uma substância se espalhar ou aderir a uma superfície (DARBAND, *et. al.*, 2018). Alguns fatores relacionados à molhabilidade são a morfologia da superfície, a energia de superfície, o ângulo de contato e os ângulos de histerese e de deslizamento (LI *et. al.*, 2022 e MILLER *et. al*, 2021).

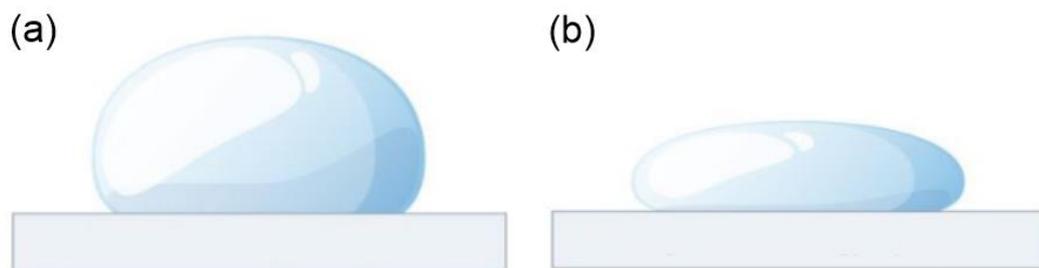
4.3.1. Morfologia

A morfologia descreve as características físicas e estruturais da superfície, incluindo sua rugosidade, porosidade e textura. A morfologia da superfície desempenha um papel significativo na molhabilidade, pois influencia na área de contato entre o líquido e a superfície, afetando assim o ângulo de contato (LI *et al.*, 2023, ZHANG *et al.*, 2023).

4.3.2. Energia de superfície

Energia de superfície está relacionada à quantidade de energia necessária para alterar a configuração de um líquido em uma superfície sólida. Superfícies mais molhantes são aquelas com alta energia de superfície, (DONG, et al., 2023) e as menos molhantes são as que têm baixa energia de superfície (ANTINATE SHILPA et al., 2023; LI et al., 2023). Este fator é influenciado pela composição química da superfície e pela presença de moléculas polares ou apolares. Por exemplo, em uma superfície sólida polar, as moléculas do líquido polar podem interagir fortemente com esta superfície por meio de interações intermoleculares, figura 15.

Figura 15 - Gotas de água em material com energia de superfície (a) baixa/ apolar e (b) alta/ polar



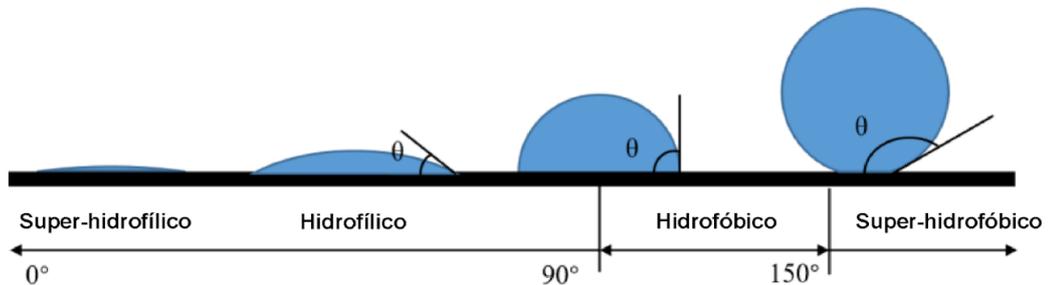
Fonte: BYJU'S. 2023.

4.3.3. Ângulo de contato

A compreensão da molhabilidade é um importante aspecto da ciência dos materiais e da engenharia de superfícies e está também relacionada ao ângulo de contato, que é a medida do ângulo formado entre uma gota de líquido e a superfície sólida em que ela está depositada. É uma medida da interação entre a substância e a superfície em termos de forças intermoleculares (SAM *et. al.*, 2019). Quando o líquido possui uma alta afinidade pela superfície, o ângulo de contato é baixo (próximo de zero) e a gota se espalha facilmente sobre a superfície (molhabilidade completa). Por outro lado, quando o líquido tem baixa afinidade pela superfície, o ângulo de contato é alto (próximo de 180°) e a gota tende a formar uma forma mais arredondada (não molhabilidade). Superfícies super-hidrofóbicas apresentam ângulos de contato acima

de 150° (ERBIL, 2021). A figura 16 ilustra a classificação da hidrofobicidade baseada no ângulo de contato (θ) formado entre uma gota e a superfície.

Figura 16 - Classificação da superfície quanto ao ângulo de contato

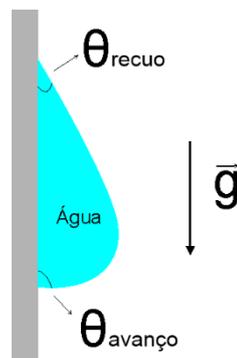


Fonte: Zhang et al. (2022).

4.3.4. Histerese do ângulo de contato

Em uma superfície não ideal, alguns aspectos como rugosidade, heterogeneidades na composição química e presença de contaminantes afetam o ângulo de contato, fazendo-o apresentar certa histerese (LI et al, 2022). Ao se espalhar, uma gota aumenta a área de contato com o substrato, provocando uma diminuição do ângulo de contato, este ângulo é denominado de ângulo de avanço ($\Theta_{\text{avanço}}$). Quando uma gota retrai, a área de contato diminui e o ângulo de contato aumenta, este fenômeno é denominado e ângulo de recuo (Θ_{recuo}) (ERAL, 2013). Um exemplo encontrado na natureza que demonstra bem este efeito é quando uma gota de chuva cai em uma em uma superfície inclinada ou vertical, a gravidade puxa para baixo a gota deformando-a, gerando os ângulos de avanço e de recuo. Conforme mostrado na figura 17, a seguir (FERREIRA, 2018).

Figura 17 - Deformação de uma gota sobre uma superfície



Fonte: O Autor (2023).

A histerese do ângulo de contato (AC_H) é medida pela diferença entre o ângulo de avanço e de recuo, conforme equação 1 (LI et al, 2022).

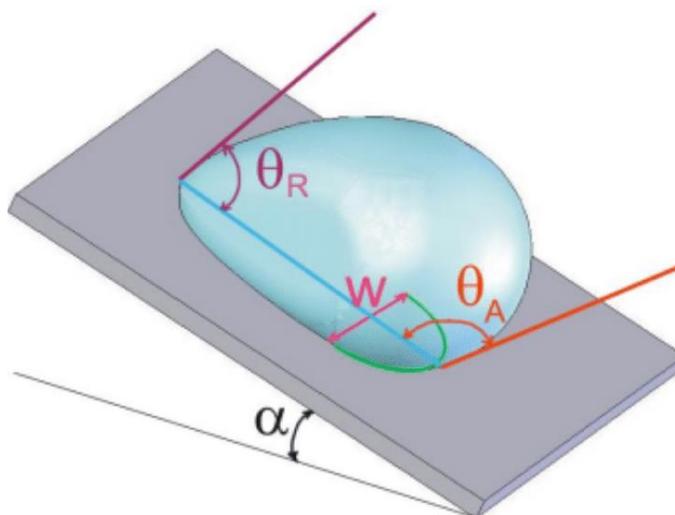
$$AC_H = \theta_{avanço} - \theta_{recuo} \quad (1)$$

Muitos autores definem que as superfícies super-hidrofóbicas apresentam um ângulo de histerese abaixo de 10° , e este ângulo baixo torna mais fácil o escoamento da gota sobre uma superfície. Essa característica está associada à propriedade de autolimpeza. A tendência da capacidade de escoamento também é medida pelo ângulo de deslizamento. A histerese do ângulo de contato e o ângulo de deslizamento se relacionam por meio da equação 2, proposta por *Furmidge*.

$$\frac{(m \cdot g \cdot \text{sen} \alpha)}{w} = \gamma (\cos \theta_{recuo} - \cos \theta_{avanço}) \quad (2)$$

Onde m é a massa da gota, g a gravidade, w a largura da gota, α o ângulo de inclinação necessário para produzir o deslizamento da gota e γ a tensão superficial do líquido, figura 18 (FURMIDGE, 1962).

Figura 18 - Representação gráfica das variáveis



Fonte: Michels (2015).

Portanto, superfícies super-hidrofóbicas que apresentam ângulos de deslizamento de até 10° são consideradas autolimpantes (LI et al., 2022; LIU, Shuming et al., 2022; DU, Yu et al., 2022; KIM, et al., 2022).

4.4 MODELOS DE MOLHABILIDADE

Alguns modelos surgiram para explicar o comportamento de uma gota líquida sobre uma superfície, que foram os modelos de Young (YOUNG, 1805), Wenzel e Cassie-Baxter. Cada modelo aborda uma situação específica e oferece uma perspectiva diferente sobre as propriedades de molhabilidade, sendo os modelos de Wenzel e Cassie-Baxter classificados como modelos empíricos e associam a morfologia da superfície à molhabilidade de um líquido (ZHANG, WANG e WANG, 2019).

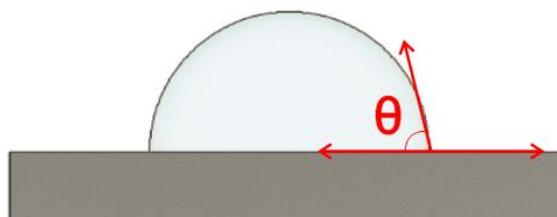
4.4.1 Modelo de Young

O modelo proposto pelo cientista britânico Thomas Young, descreve a interação entre um líquido e uma superfície sólida ideal através da equação 3, onde " θ " é o ângulo de contato do líquido γ_{sv} , γ_{sl} e γ_{lv} são as tensões superficiais das interfaces sólido-vapor, sólido-líquido e líquido-vapor, respectivamente.

$$\cos \theta_y = \frac{(\gamma_{sv} - \gamma_{sl})}{\gamma_{lv}} \quad (3)$$

O modelo deve levar em consideração certas suposições, tais como uma gota líquida estável, uma superfície perfeitamente inelástica, uniforme, lisa e passiva (HOODA, 2020). A figura 19, apresenta o modelo proposto por Thomas Young.

Figura 19 - Modelo de molhabilidade proposto por Young

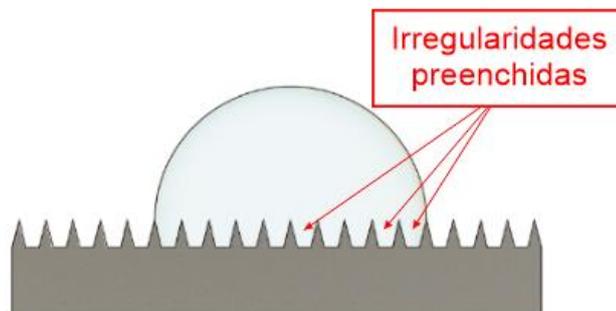


Fonte: O Autor (2023).

4.4.2 Modelos empíricos

A microestrutura e rugosidade superficial influenciam a hidrofobicidade através de mecanismos diferentes como os propostos Wenzel (1936) e pelos cientistas Cassie e Baxter (1944). De acordo com o modelo de Wenzel, quando um líquido entra em contato com uma superfície rugosa, ele preenche completamente as irregularidades da superfície aumentando a área de contato efetiva entre o líquido e a superfície, figura 20.

Figura 20 - Representação do modelo de Wenzel



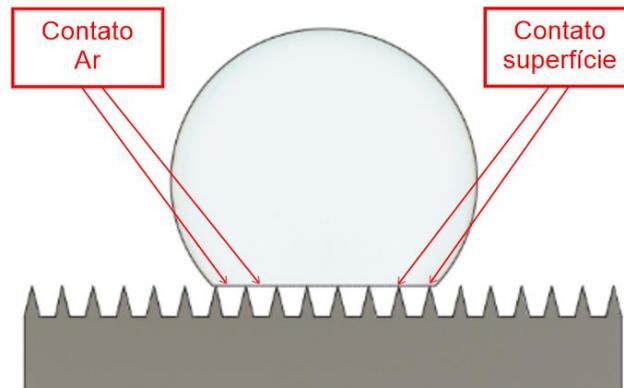
Fonte: O Autor (2023).

A equação 4 de Wenzel, onde w é o ângulo de contato de Wenzel, insere a equação de Young um fator de rugosidade (r), que é um valor adimensional e indica como a rugosidade afeta a molhabilidade da superfície. Se a superfície é completamente plana, " r " será igual a 1 e a equação de Wenzel se reduzirá à equação do ângulo de contato de Young.

$$\cos \theta_w = \frac{r(\gamma_{sv} - \gamma_{sl})}{\gamma_{lv}} \therefore \cos \theta_w = r \cos \theta_y \quad (4)$$

O modelo proposto por Cassie-Baxter considera que a molhabilidade de uma superfície é afetada tanto pelas características do material sólido quanto pela presença de bolsões de ar, cuja formação é facilitada pela estrutura hierárquica binária micro-nanométrica. Portanto, há a presença de um estado heterogêneo de molhabilidade, onde a gota toca a superfície sólida e o ar represado na estrutura, figura 21.

Figura 21 - Representação do modelo de Cassie-Baxter



Fonte: O Autor (2023).

A equação 5 descreve a relação entre o ângulo de contato e para este tipo de comportamento.

$$\cos\theta_r^{CB} = f_1 \cos\theta_1 + f_2 \cos\theta_2 \quad (5)$$

Onde, CB é o ângulo de contato a ser medido, f_1 ; f_2 e θ_1 ; θ_2 são as frações de contato e os ângulos de contato entre as fases o líquido-sólido e líquido-ar, respectivamente (JUNG, 2019; AZADI TABAR et al., 2019; ERBIL e CANSOY, 2009) e $f_1 + f_2 = 1$.

4.5 APLICAÇÕES DE SUPERFÍCIES SUPER-HIDROFÓBICAS (SHF)

As superfícies SHF apresentam um alto grau de repelência à água, e esta propriedade possui várias aplicações práticas e industriais. Algumas destas aplicações serão apresentadas a seguir.

4.5.1 Gerais

Há um campo vasto de aplicações de SHF, que incluem:

- **Autolimpeza:** A superfície SHF permite que as gotas de água rolem sobre a superfície carregando sujidades, como poeira, que podem induzir um processo corrosivo ou até mesmo reduzir a eficiência energética de um painel solar (WANG et al., 2022; JIN et al., 2021; JEEVAHAN et al., 2018).

- **Repelência à água:** se uma superfície é repelente a água, ela possui afinidade a óleos, esta característica pode ser usada para separação de poluentes da água como petróleo bruto ou gasolina (WANG et al., 2022; YOON et al., 2020).
- **Proteção contra corrosão:** muitos metais aplicados na indústria possuem excelentes propriedades mecânicas, mas baixa resistência à corrosão, frente a isto o cromo é um elemento utilizado para recobrir ou como elemento de liga para melhorar a resistência à corrosão ou conferir propriedades SHF (SHI et al., 2022; GUPTA et al., 2022; JIN et al., 2021; SHARMA et al., 2020).
- **Antibiofouling:** O termo *biofouling* refere-se ao acúmulo de micro-organismos, algas, crustáceos e outros organismos marinhos em superfícies submersas. O acúmulo de micro-organismos é um desafio para a indústria marítima, pois o crescimento descontrolado desses organismos pode resultar em problemas, como aumento do consumo de energia, redução da eficiência de equipamentos, danos estruturais, aumento da resistência hidrodinâmica e propagação de espécies invasoras. Superfícies SHF por repelirem, a água pode impedir ou minimizar a formação de *biofouling* (SAHIN, 2022; JEEVAHAN et al., 2018; LI et al., 2014).

4.5.2 Aeronáutica

Entre as aplicações de SHF mencionadas anteriormente, as que apresentam maior potencial de serem utilizadas na indústria aeronáutica são as de repelência a água, autolimpeza e proteção contra corrosão.

- **Repelência a água e antiembaçamento**

A propriedade de repelência a água pode ser aplicada em para-brisas e janelas de aeronaves, sensores e câmeras para evitar o embaçamento e a formação de gotículas de água durante o voo (YOON et al., 2020). O embaçamento é formado quando uma fina camada de água em estado gasoso condensa devido a uma mudança temporária da temperatura ou umidade. A superfície embaçada espalha a luz e reduz as propriedades óticas de superfícies transparentes. As SHF reduzem o

embaçamento aumentando a taxa de evaporação (NYANKSON et al., 2022; BAI et al., 2021; JEEVAHAN et al., 2018).

Chen et al. (2012) desenvolveram SHF em vidro e constataram que o embaçamento desapareceu em 10 segundos e mais nenhum filme fino de água voltou a se condensar na região. As SHF podem garantir uma operação clara e sem interferências, mesmo em condições de umidade elevada ou precipitação.

- **Anticorrosivas**

A corrosão é um desafio significativo no setor aeronáutico, pois as aeronaves estão constantemente expostas a ambientes agressivos, como umidade e diferentes substâncias químicas presentes na atmosfera. A estrutura hierárquica das SHF minimiza o contato do meio com o substrato, e reduz significativamente a ação de líquidos ou umidade (SHI et al., 2022; GUPTA et al., 2022; JIN et al., 2021).

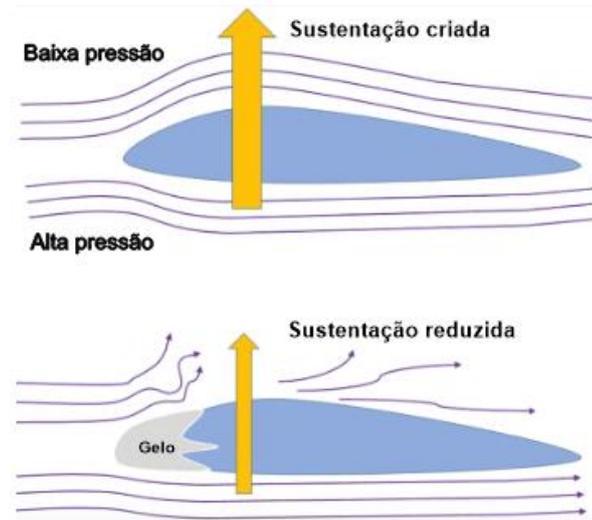
LV et al. produziram um revestimento SHF de óxido de cobre sobre a liga de alumínio AA6061, e obtiveram ângulos de contato e de deslizamento de 156,7° e 3,6°, respectivamente. Este revestimentos apresentou maior potencial e menor corrente de corrosão ($E_{corr} = -0,66 \text{ V}$ e $I_{corr} = 0,77 \times 10^{-7} \text{ A/cm}^2$), do que o substrato de alumínio ($E_{corr} = -0,55 \text{ V}$ e $I_{corr} = 7,18 \times 10^{-7} \text{ A/cm}^2$), comprovando melhores propriedades corrosivas e com potencial de aplicação no setor aeronáutico.

- **Anticongelamento**

Um dos problemas enfrentados pelo setor aeronáutico é a formação de gelo nas aeronaves. Ela ocorre quando gotículas de água, presentes nas nuvens ou super-resfriadas, entram em contato com a superfície da aeronave e congelam (HU, 2023, LIN et al., 2018).

O acúmulo de gelo nas aeronaves destrói o fluxo laminar de ar nas superfícies aumentando o arrasto, reduzindo a capacidade de controle e de sustentação, além de aumentar o peso, figura 22 (LI, CHEN, JAKOBUS, 2022). À medida que mais potência é adicionada para compensar o arrasto promovido pela formação do gelo, o ângulo de ataque, que é o ângulo formado entre a direção do vento relativo e a linha de referência da asa, aumenta, fomentando a formação de mais gelo na parte inferior da fuselagem.

Figura 22 - Formação de gelo em aeronave durante voo



Fonte: Shi (2018).

O gelo se forma em todas as partes expostas da aeronave, não apenas nas asas, para-brisas, ou turbinas, mas também em lugares onde o sistema de aquecimento não chega, gerando mais problemas. Nas antenas, por exemplo, o gelo pode fazer com que elas vibrem excessivamente até quebrarem (LI, CHEN, JAKOBUS, 2022).

As aeronaves leves podem ter seu voo seriamente prejudicado, tornando-o por vezes até impossível de ser realizado. Isso ocorre porque a formação de gelo pode alterar o centro de gravidade e induzir erros nas indicações de alguns instrumentos como o tubo de *Pitot* (HU, 2023, LIN et al., 2018; BAARS, STEARMAN, TINNEY, 2010).

A aeronave pode sofrer queda na sustentação em velocidades elevadas e em ângulos de ataque mais baixos que o normal, além de poder rolar e arfar de maneira descontrolada e tornar uma recuperação impossível.

A adesão do gelo em superfícies aerodinâmicas é um perigo potencial para a segurança do voo, desta forma, foram desenvolvidos sistemas de proteção ativa contra gelo, como a utilização de resistência elétrica no para-brisas, folhas metálicas dispostas sobre a superfícies das asas e empenamento que ao serem energizadas derretem o gelo por efeito Joule, ou *boots* de borracha que são inflados e quebram o

gelo da superfície. Os sistemas de proteção ativa aumentam o consumo de combustível e a complexidade das aeronaves, portanto, a substituição destes sistemas de proteção ativos por passivos, poderiam contribuir para a redução de consumo energético aumentando a eficiência de voo (LIN et al., 2018; HEINRICH et al., 1991).

Diante dos grandes problemas que podem ser gerados pelo processo de congelamento em superfícies aerodinâmicas, tem sido de grande interesse investigar novas tecnologias que impeçam ou retardem esse tipo de processo.

Ruan et al. (2017) prepararam revestimentos SHF sobre alumínio, através da técnica de *spin-coating* e os revestimentos apresentaram redução da temperatura de formação do gelo de $-0,5^{\circ}\text{C}$ para $-3,6^{\circ}\text{C}$. O revestimento foi submetido a 34 ciclos de congelamento/descongelamento e foi observado que o AC passou de $163,6^{\circ}$ para 140° , segundo o autor houveram pequenas variações na superfície e que o revestimento atendeu requisitos para aplicações práticas.

Liu et al. (2016) relataram um revestimento SHF à base de nano-SiO₂ com AC de 163° , obtidas por meio de *spin-coating* e deposição química de vapor. Ensaio de congelamento foram realizados e houve atraso no tempo de congelamento das superfícies revestidas. A formação de gelo nas superfícies revestidas ocorreu em 289 segundos, que é um tempo maior do que os produtos encontrados no mercado (204 segundos), e para o material não revestido o tempo de congelamento da água foi de apenas 24 segundos.

Além disso, Xing et al. (2019) construíram estruturas hierárquicas por meio de *laser*, sem quaisquer modificações químicas. A topografia produzida reduziu a área de contato líquido-sólido obtendo-se um AC de 160° , durante os ensaios de congelamento as gotas começaram a apresentar indícios de mudança de fase (líquida para sólida) a uma temperatura de -16° para o substrato de alumínio sem tratamento, e para as condições de superfície modificada, -23°C , comprovando o caráter anticongelamento da superfície.

4.6 METÓDOS DE OBTENÇÃO

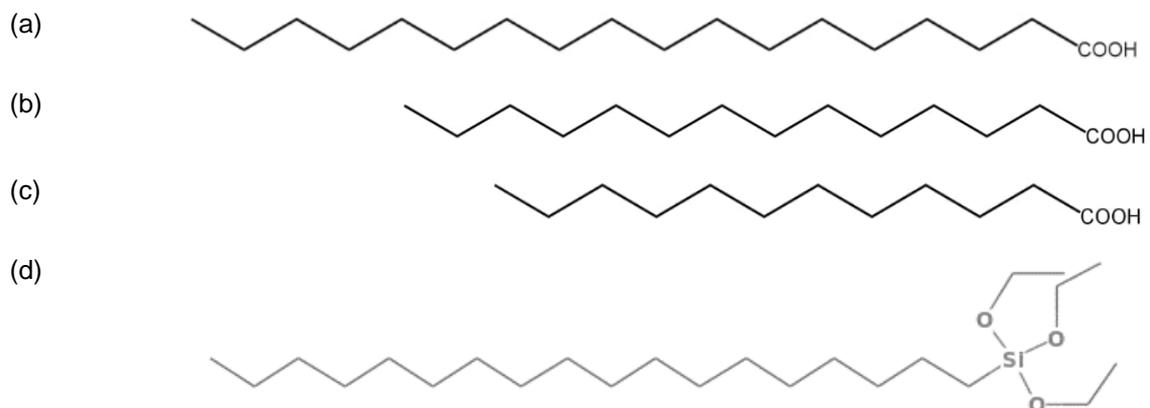
A super-hidrofobicidade é alcançada a partir da associação entre estruturas hierárquicas superficiais de dimensões micro-nanométrica e uma baixa energia de superfície. Em metais, a alta energia superficial é inerente, sendo necessária a modificação com um agente redutor de energia de superfície (ARS) (KHAN et al., 2022).

Esse agente redutor é geralmente constituído por uma cadeia de caráter hidrofóbico, destacando-se os ácidos orgânicos de cadeia longa e silanos (TORUN et al., 2021; NGUYEN-TRI et al., 2019; ZHANG et al., 2008). Eles interagem com a superfície, formando uma camada ou revestimento que altera a energia superficial, criando uma barreira para o molhamento da superfície pela água (GUO et al., 2023; RABBANI et al., 2022; XU et al., 2016).

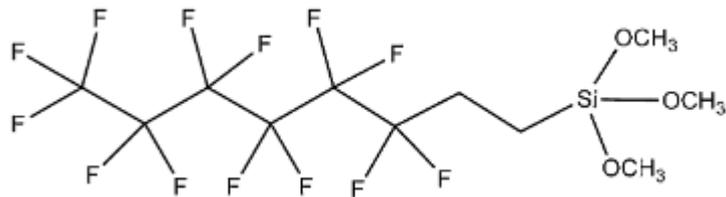
Os ácidos carboxílicos de cadeia longa são utilizados para fabricação de superfícies super-hidrofóbicas devido à estrutura da cadeia e à vantagem econômica quando comparado aos silanos. O grupo funcional carboxílico apresenta características polares, e a cadeia carbônica é de natureza apolar, sendo responsável pela hidrofobicidade da molécula. Alguns ácidos carboxílicos comumente utilizados para produção de superfícies super-hidrofóbicas são: o ácido esteárico, mirístico e láurico (LI et al., 2022; MOHAMED et al., 2022; DA SILVA et al., 2019; AHMAD et al., 2023; LING et al., 2023; LI et al., 2023; HUANG et al., 2021).

A figura 23, apresenta a estrutura molecular dos ácidos gordos e silanos mais utilizados em estudos de obtenção de superfícies super-hidrofóbicas,

Figura 23 – Representação molecular dos ácidos (a) esteárico, (b) mirístico e (c) láurico, (d) Octadeciltrióxissilano (ODTES) e (e) Tridecafluorooctilsilano (FOTS)



(e)



Fonte: O Autor (2023).

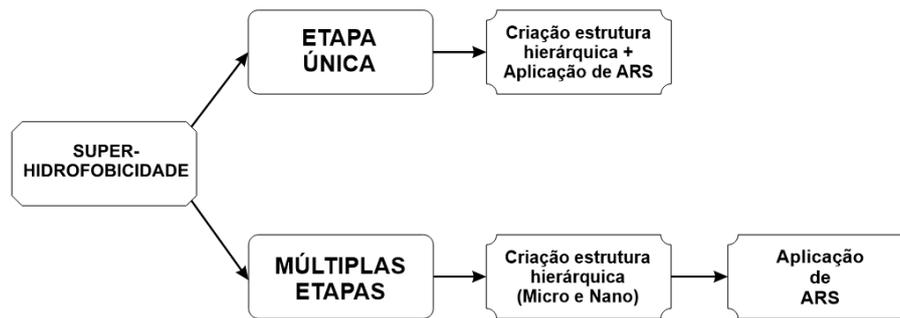
A texturização, nos materiais metálicos, pode ser realizada a partir de duas abordagens: *top-down* e *bottom-up*, que consistem na remoção ou adição de material à superfície, respectivamente. (KHAN et al., 2022; BAIG, 2021; BISWAS et. al., 2012)

Entre os tipos de processamento do tipo *top-down*, podem ser destacados *templating*, (WANG, ZHANG e HE, 2023; BAXEVANI et al., 2023), litografia (ZHANG, et. al., 2023; BAJI et. al., 2022 e YANG et al., 2019) e técnicas a plasma (DARBAND et. al., 2020; WOODWARD. et al., 2003).

Alguns tipos de processamento pela abordagem *bottom-up* são deposição química de vapor (FU et al., 2022, SIDDIQUI et al., 2020), deposição camada por camada (DING et. al., 2023; MOSLEHI, M., 2022), sol-gel (SINGH et. al., 2017) e eletrodeposição (WANG et. al., 2023; ZHANG, 2016).

Com base nessas considerações, ao vincular a estrutura hierárquica com o ARS, é possível alcançar uma superfície SHF. As formas típicas para obtenção de uma superfície SHF são em uma única etapa ou em múltiplas etapas. No processo de etapa única a estrutura hierárquica e a redução de energia de superfície são adquiridas de uma só vez. O processo de múltiplas etapas, geralmente, conforme descrito por diversos autores, envolve três fases: criação de uma estrutura micrométrica, adição de uma estrutura nanométrica e a redução de energia de superfície (KHAN et al., 2022; YANG, LIU, TIAN, 2019; DA SILVA *et al.*, 2019). Uma forma direta de ilustrar o processo de criação dessa superfície é apresentada na figura 24, a seguir.

Figura 24 – Fases de fabricação de superfícies SHF



Fonte: O Autor (2023).

Por se tratar da técnica utilizada neste projeto, a seguir será realizada uma abordagem detalhada sobre o processo de eletrodeposição e os fatores que influenciam no processo de obtenção de revestimentos eletrodepositados super-hidrofóbicos, em especial, à base de níquel.

4.7 ELETRODEPOSIÇÃO

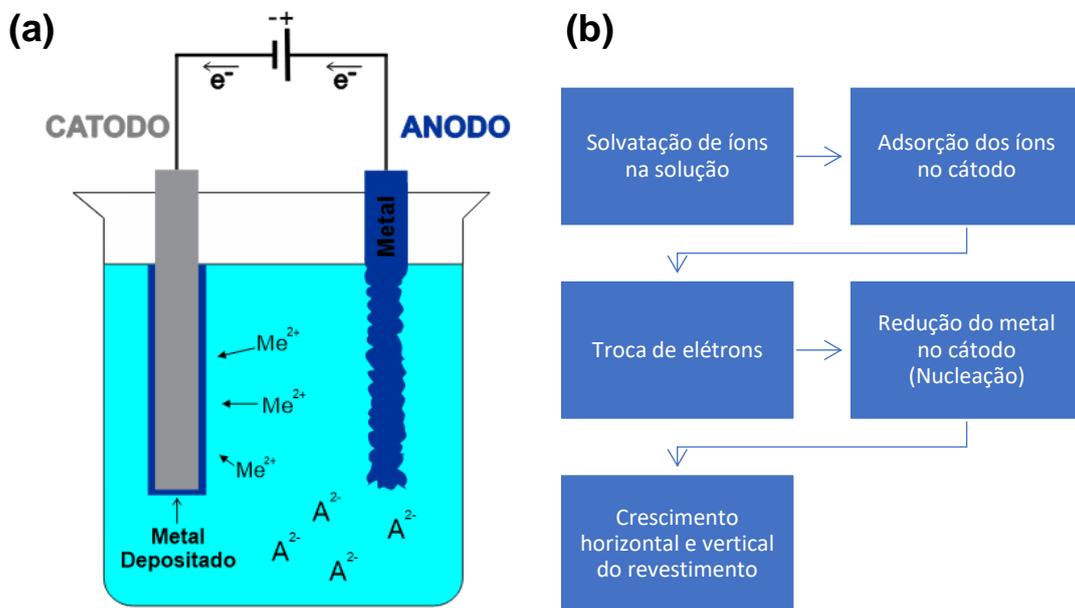
A deposição eletroquímica, ou eletrodeposição, é um processo de fabricação que começou no início do século XIX, quando a primeira fonte de corrente contínua, a pilha de Volta, foi inventada. Os primeiros relatos históricos de deposição metálica foram do ano de 1803, quando Brugnatelli depositou ouro em duas medalhas grandes de prata.

Em 1836 com o advento da célula de Daniel, uma fonte de corrente mais aprimorada, foi possível produzir revestimentos contínuos e finos. Por volta de 1840, o processo de douramento foi desenvolvido por George R. Elkingtons na Grã-Bretanha. Outras descobertas também ocorreram em paralelo na Rússia, fórmulas mais práticas de eletrólitos para deposição de níquel, zinco e estanho foram aprimoradas, abrindo margem para aplicações em engenharia, através de revestimentos para fins decorativos e protetivos (ZANGARI, 2018; ELKINGTON, 1840).

O processo de eletrodeposição consiste essencialmente na passagem de corrente elétrica entre dois terminais conhecidos como catodo, carregado positivamente, e anodo, carregado negativamente. O eletrólito é um meio que contém partículas carregadas ou íons solvatados, e quando uma corrente elétrica é aplicada entre o catodo e o anodo, estes íons migram pelo eletrólito para os terminais de cargas

opostas, são adsorvidos e em seguida reduzidos para a sua forma metálica. (BARD, A.; FAULKNER, L.; WHITE, H., 2022; NICKEL INSTITUTE, 2014). A figura 25 (a) ilustra um exemplo genérico da deposição de um íon metálico (Me^{2+}) sobre a superfície de um cátodo, e a figura 25 (b) um fluxograma do mecanismo de eletrodeposição.

Figura 25 – Representação de uma (a) célula genérica de eletrodeposição e (b) fluxograma de eletrodeposição



Fonte: O Autor (2023).

O processo de eletrodeposição é bastante utilizado na indústria por ser um processo rápido, simples e apresentar uma boa relação custo-benefício. Os eletrólitos utilizados podem variar e dependem do que se deseja depositar, sendo assim, para depositar cobre pode ser utilizado sulfato de cobre (CuSO_4), a deposição do cromo pode ser realizada por meio do trióxido de cromo (CrO_3), o zinco pode ser depositado através do sulfato de zinco (ZnSO_4), na deposição de níquel podem ser utilizados cloreto de níquel (NiCl_2) e sulfato de níquel (NiSO_4). Muitos outros metais podem ser depositados como ouro, prata, platina, estanho, dentre outros, a escolha do metal e seu precursor vai depender das propriedades requeridas (PU et al., 2022; SATPATHY et al., 2022).

4.7.1 Fatores que Influenciam na Eletrodeposição

Os processos de eletrodeposição estão sujeitos a alguns parâmetros que impactam na qualidade do revestimento, alguns destes fatores são o pH da solução, temperatura, agitação e concentração iônica (VALANDRO, 2019). A seguir, é feita uma breve descrição da influência destes fatores.

- **Influência do pH**

É um dos parâmetros mais importantes, pois o depósito de níquel é sensível ao pH. Durante a eletrodeposição ocorre a formação do gás hidrogênio (H₂) na região catódica (FONTANA, 1986). O gás hidrogênio promove dois efeitos durante a eletrodeposição, que são:

- A formação de pites: Ocorre devido a aderência das bolhas sobre a superfície da região catódica.
- Aumento do pH na interface: a evolução de hidrogênio torna o pH maior na interface cátodo/banho, do que no meio da solução.

O aumento do pH na interface formam partículas coloidais de hidróxido que se codepositam junto ao níquel e promovem alterações nos revestimentos, como: aumento da aspereza, mudança estrutural e aumento das tensões internas (PANOSSIAN, 1995).

- **Influência da Temperatura**

A variação da temperatura influencia diversos fatores durante a eletrodeposição. A temperatura é diretamente proporcional ao crescimento de grão e a solubilidade, quanto maior a solubilidade, maior será o transporte de massa que por sua vez aumenta a condutividade da solução (CECCONELLO, 2006). A viscosidade da solução é reduzida com o aumento da temperatura, que auxilia na formação da dupla camada elétrica. Altas temperaturas também são responsáveis pela diminuição da adsorção de hidrogênio nos depósitos e reduz a probabilidade de quebras (QUIAN e DJOUANI, 2017).

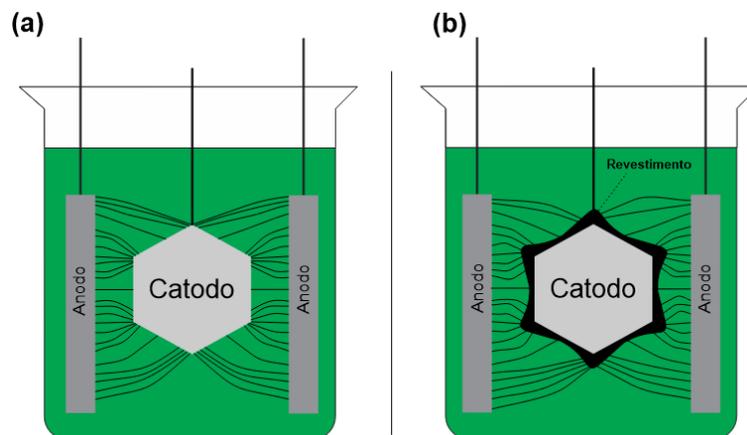
- **Influência da Agitação**

A agitação permite a mistura dos reagentes, reduz a espessura da camada de difusão e reduz a presença de bolhas, que podem causar corrosão por pite. Em contrapartida, a agitação pode ser responsável pela formação de um depósito mais granular, pois impurezas em suspensão no interior da solução podem se depositar sobre a superfície (QUIAN e DJOUANI, 2017).

- **Influência da densidade de Corrente**

A uniformidade de um revestimento depende da distribuição de corrente, os íons possuem posições preferenciais para se depositar, que geram descontinuidades em forma de fissuras, porosidades e outras irregularidades sobre a superfície. A corrente tende a se concentrar nas arestas e cantos da superfície, isto também inclui as bordas dos poros onde a corrente tende a ser mais forte que na base do poro, figura 26(a). Densidades de correntes mais baixas resultam em menor quantidade de revestimento depositado e correntes excessivas nem sempre levarão a melhores resultados, outros problemas poderão surgir como a formação de sucessivas camadas e desprendimento do revestimento. Como a espessura do revestimento naturalmente não será uniforme em todos os pontos, é definido uma espessura mínima local, que permita o desempenho desejado do revestimento, figura 26(b) (NICKEL PLATING HANDBOOK, 2014).

Figura 26 - Ilustração de (a) linhas de corrente em locais preferenciais e (b) variação de espessura resultante de uma distribuição não uniforme de corrente



Fonte: O Autor (2023).

A densidade de corrente também pode influenciar a morfologia, a molhabilidade e a resistência à corrosão dos revestimentos. O aumento na densidade de corrente diminui o tamanho do cristal e aumenta a hidrofobicidade do revestimento. A densidade de corrente elevada aumenta a sobretensão catódica, proporcionando uma taxa de nucleação no cátodo maior do que a taxa de crescimento, isto contribui para a redução do tamanho do grão (MILLER et al., 2021; YANG e CHENG, 2013).

- **Influência da Concentração**

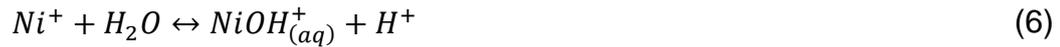
A concentração de íons metálicos na solução eletrolítica é um fator de relevância durante a eletrodeposição. A presença dos íons influencia a formação, energia e o perfil de variação de potencial na dupla camada, conseqüentemente as propriedades do depósito serão impactadas como resistência à corrosão, propriedades mecânicas, uniformidade, porosidade entre outras (DANTAS et al., 2018; TAM, PALUMBO e ERB, 2016).

No exemplo da eletrodeposição do níquel, pode ser notado que o ácido bórico atua como agente tamponante regulando a concentração de íons H^+ na solução. O poder de penetração do banho, a uniformidade da camada de níquel em termos de espessura e a eficiência da corrente catódica aumentam proporcionalmente ao aumento da concentração de cloreto de níquel (PANOSSIAN, 2021).

4.7.2 Eletrodépósitos à base de Níquel

A eletrodeposição de níquel tem sido objeto de estudos por décadas, por causa de suas propriedades mecânicas em numerosas aplicações da indústria. Muitos experimentos e modelos matemáticos foram desenvolvidos para explicar o mecanismo que envolve o processo de eletrodeposição do níquel (DJOUANI e QIAN, 2018, ORIŇÁKOVÁ et al., 2006). Entre os mecanismos, o mais aceito está o de Bockris, que considera a espécie $NiOH^+$ como relevante para a troca de cargas. Este mecanismo é descrito pelos seguintes passos:

- I. Formação do $NiOH_{(aq)}^+$: Cátions de níquel reagem com o meio aquoso gerando cátions de $NiOH_{(aq)}^+$ e H^+ , equação 6:



II. Os íons $NiOH_{(aq)}^{+}$ são adsorvidos na superfície do eletrodo, equação 7:



III. Em seguida, a espécie adsorvida é descarregada formando hidróxido de níquel, equação 8:



IV. Formação de níquel metálico no eletrodo, equação 9:



4.7.3 Propriedades dos Eletrodepósitos de Níquel

Revestimentos têm sido amplamente utilizados na engenharia para proteger, melhorar e prolongar a vida útil de componentes e produtos, porque melhoram as propriedades mecânicas da superfície, como dureza, resistência à corrosão e desgaste, além de apresentar excelente acabamento e uniformidade. A seguir serão apresentadas algumas propriedades dos eletrodepósitos de níquel (VALANDRO et al., 2019; MILLER et al., 2021; CECONELLO, 2006).

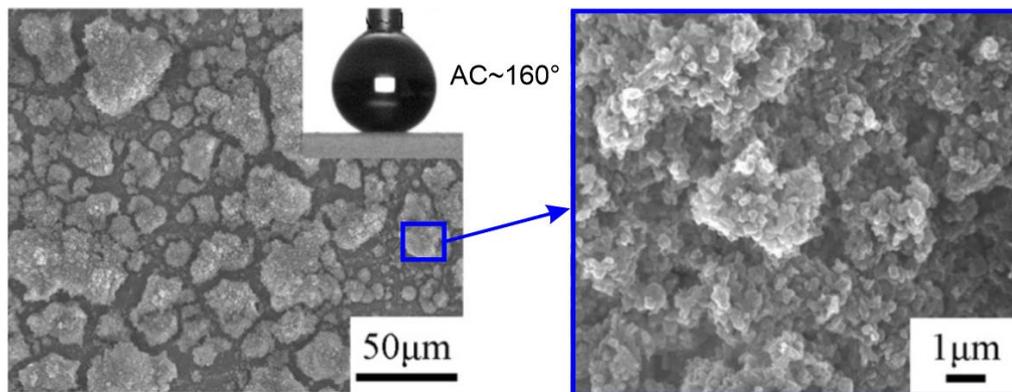
- **Resistência à Corrosão**

Dado a fragilidade do alumínio frente aos tipos de corrosão já citados, vários estudos destacam a propriedade de resistência à corrosão do níquel, devido a sua nobreza (MILLER et al., 2021; VALANDRO et al., 2019; KHORSAND et al., 2014).

Xu *et al* (2016) desenvolveram um revestimento super-hidrofóbico sobre o alumínio AA 6061 em uma única etapa, partindo de uma solução de nitrato de níquel hexahidratado e ácido esteárico. Eles fabricaram revestimentos com AC de 160° e AD de 2,1°, caracterizando um revestimento SHF. As estruturas obtidas na superfície deste revestimento são hierárquicas e contém simultaneamente dimensões micro e

nanométricas, conforme apresentado na figura 27, e é perceptível a semelhança desta estrutura com um couve-flor.

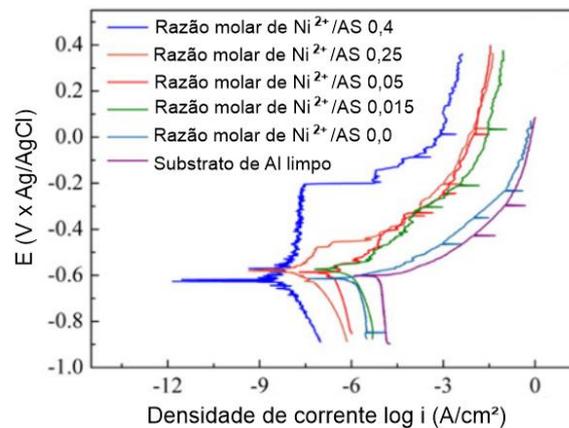
Figura 27 – MEV das estruturas



Fonte: Xu et al. (2016).

Os revestimentos foram produzidos com concentrações distintas de ácido esteárico e em seguida realizados ensaios de curvas de polarização, figura 28, de acordo com os ensaios, a resistência à corrosão do revestimento calculada a partir das curvas de Tafel, foi de pelo menos 280 vezes maior que o substrato de alumínio.

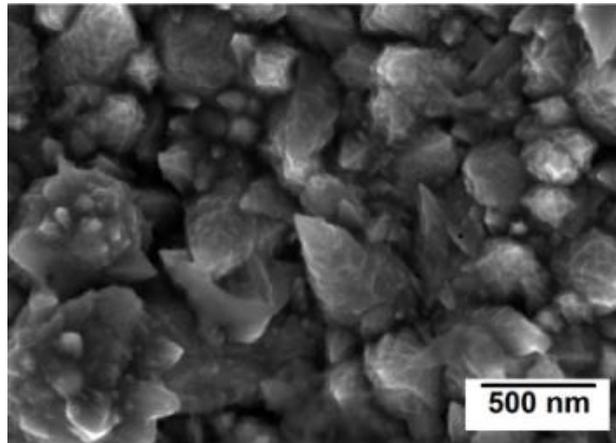
Figura 28 – Curvas de polarização das diferentes condições



Fonte: Xu et al. (2016).

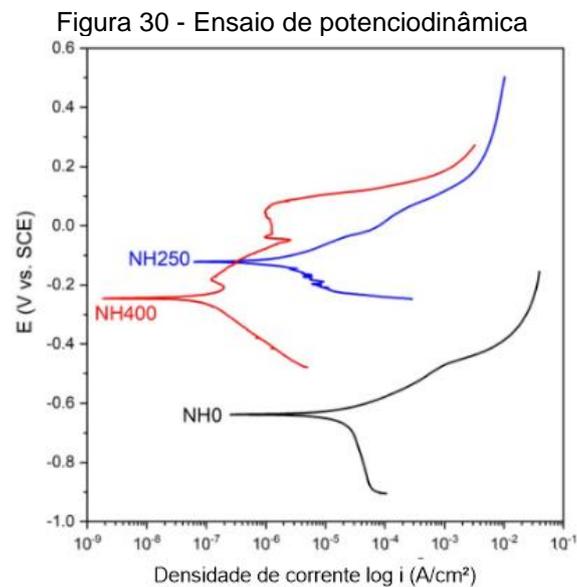
Soleimangoli et al. (2020) prepararam revestimentos super-hidrofóbicos de níquel em duas etapas de eletrodeposição sobre o cobre, após a primeira etapa de eletrodeposição a topografia tornou forma poliédrica, e após a segunda eletrodeposição com o modificador cristalográfico de cloreto de amônio (NH_4Cl), na concentração de 400 g.L^{-1} (NH_4Cl), a estrutura adquiriu estrutura mais cônica e atingiu AC de 155° , figura 29.

Figura 29 - Topografia após adição de modificador cristalográfico



Fonte: Soleimangoli (2020).

A resistência à corrosão para revestimentos com diferentes concentrações 400 g.L⁻¹ e 250 g.L⁻¹, codificados por NH400 e NH250, respectivamente, foi avaliada por ensaios eletroquímicos, e a densidade de corrente reduziu em até três ordens de grandeza em relação ao substrato de cobre (NH0), figura 30.



Fonte: Soleimangoli (2020).

- **Resistência ao Desgaste**

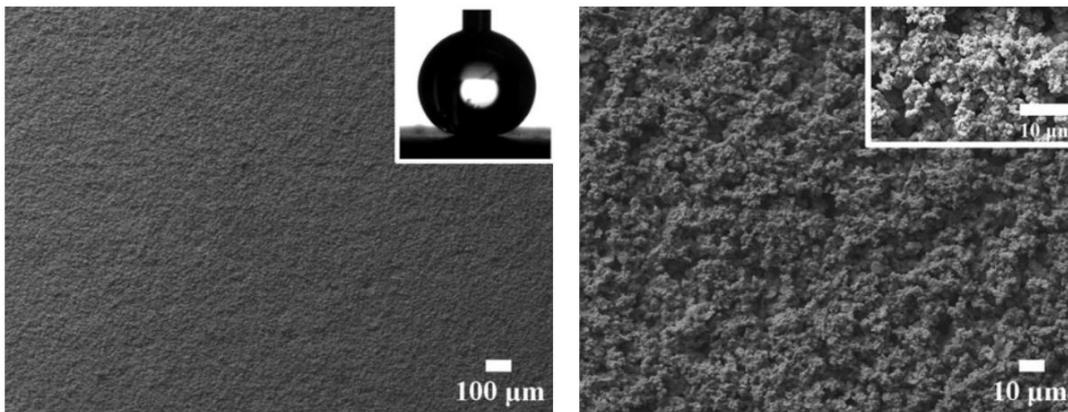
Na literatura, são apresentadas diversas combinações de reagentes e métodos para produção de superfícies SHF. No entanto, como essa característica depende da escala micro-nanométrica, é necessário aprimorar a resistência ao desgaste, a fim de preservar esta escala. Assim, para melhorar a resistência da estrutura foram

desenvolvidos revestimentos compósitos, com partículas que, quando co-depositadas sobre a superfície, melhoram a resistência mecânica. (GUGLIELMI, 1972).

As partículas podem assumir diversas formas como aciculares, esféricas, *wiskers*, fibras, laminares e folheados. Algumas destas partículas são o grafeno e os nanotubos de carbono. Há estudos que apontam bons resultados de desgaste utilizando o grafeno, alguns deles relatam superfícies SHF com AC de $160,4^\circ$ com ângulo de deslizamento de 4° e, após 60 ciclos de desgaste, com uma carga de $0,10 \text{ kgf/cm}^2$ o ângulo de contato permaneceu acima de 150° . (BAI e ZHANG, 2020).

A eletrodeposição de compósitos é bastante flexível e permite a incorporação de várias partículas de uma só vez. Zhou et al. (2019) prepararam um revestimento de níquel contendo nanopartículas de carbeto de tungstênio (WC) e dissulfeto de tungstênio (WS_2). Foi obtido uma superfície SHF, contendo escalas micro-nanométrica, figura 31, apresentando AC máximo de 170° com ângulo de contato próximo a 0° .

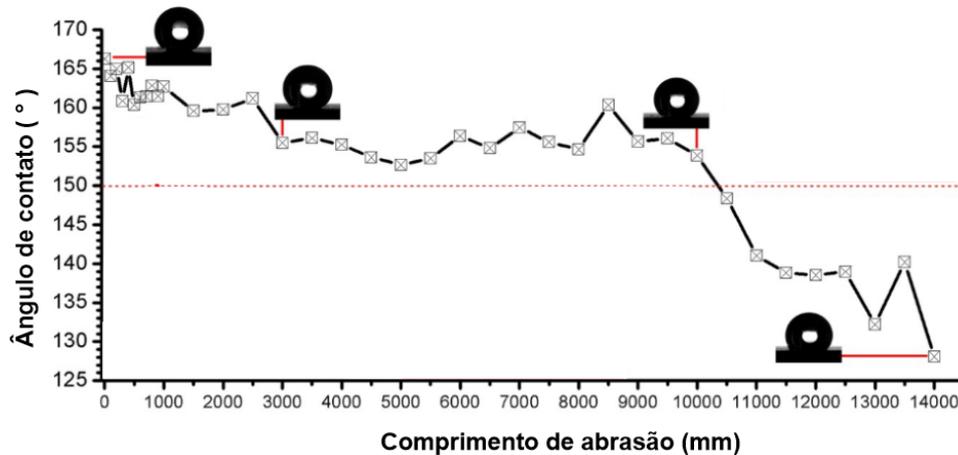
Figura 31 – Estrutura obtida com o processo de eletrodeposição



Fonte: Zhou (2019).

Essas superfícies passaram por um teste abrasivo com lixa de carbeto de silício #360, e o revestimento apresentou uma resistência notável, e a super-hidrofobicidade permaneceu por até 10.000 mm, figura 32.

Figura 32 – Variação do AC com o comprimento de abrasão



Fonte: Zhou (2019).

O nanotubo de carbono também é um material nanoestruturado, que tem sido utilizado amplamente como partícula em compósitos devido a características químicas e físicas como elevada dureza e área superficial (GOYAT, 2019). Nos próximos tópicos serão detalhados a composição dos banhos eletrolíticos e a função dos nanotubos de carbono em um revestimento super-hidrofóbico.

4.7.4 Principais componentes dos banhos para deposição de níquel

Na maioria dos processos de eletrodeposição, 4 componentes integram a composição do banho eletrolítico: fonte de íons metálicos, agente tamponante, agentes surfactantes e aditivos. A seguir, são detalhadas as funções de cada um desses componentes.

- **Fonte de íons**

Em um processo de eletrodeposição, os reagentes são responsáveis por fornecer íons que serão depositados no eletrodo, bem como, manter a concentração de íons metálicos e o controle de velocidade de reação. Também pode afetar a uniformidade e aderência, impactando na qualidade e durabilidade do depósito (PONTE, 1999). No revestimento desenvolvido no presente trabalho, a fonte de íons níquel foi o cloreto de níquel hexahidratado ($\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$).

O cloreto de níquel é a fonte de íons níquel do banho, cada grama deste reagente possui o equivalente a 0,247 g de níquel em composição (KHORSAND, S.; RAEISSI, K.; ASHRAFIZADEH, F., 2014; HANG, 2010). Este reagente melhora o

poder de penetração do banho de níquel, devido a presença dos íons cloreto, como resultado observa-se uma menor diferença de espessura entre as bordas e o centro da amostra. A presença de íons cloreto aumenta a condutividade da solução, portanto é necessário menor potencial para obter o mesmo valor de densidade de corrente. O cloreto também promove o aumento da eficiência da corrente catódica, redução do consumo de energia e aumento do rendimento do processo (PANOSSIAN, 1995).

Todavia, algumas desvantagens precisam ser levantadas, os íons cloreto apresentam maiores tensões internas, a solução torna-se mais corrosiva danificando os componentes elétricos mais rapidamente. O cloreto de níquel também é higroscópico e requer cuidados em seu manuseio e armazenamento.

- **Agentes Tamponantes**

Como mencionado anteriormente, o pH é um fator que influencia na qualidade do revestimento obtido, sendo fundamental o seu controle ao longo do processo, sendo comum o uso de substâncias que atuam como tampão. O ácido bórico é um ácido fraco e atua como agente tamponante, ou seja, se opõe às variações de pH, principalmente na interface cátodo/banho, regulando a acidez da solução, por meio do maior consumo de íons H^+ para formação de hidrogênio gasoso (H_2). O ácido bórico dissocia-se segundo equação 10, a seguir.



O ácido bórico tende a manter o equilíbrio com o borato de di-hidrogênio e o íon de hidrogênio, apresentando o seguinte comportamento: quando há o aumento de íons H^+ na solução (redução do pH), a reação é deslocada no sentido inverso, e quando houver redução dos íons H^+ (aumento do pH) a reação se desloca no sentido direto promovendo a formação de mais íons de hidrogênio. Desta forma, o ácido bórico atua como um reservatório de H^+ , regulando a concentração deste íon e a acidez da solução (JENA, 2020; RAHIMI et al., 2018; ŠUPICOVÁ et al., 2006; TSURU, Y.; NOMURA, M.; FOULKES, F. R., 2002).

- **Agentes Surfactantes**

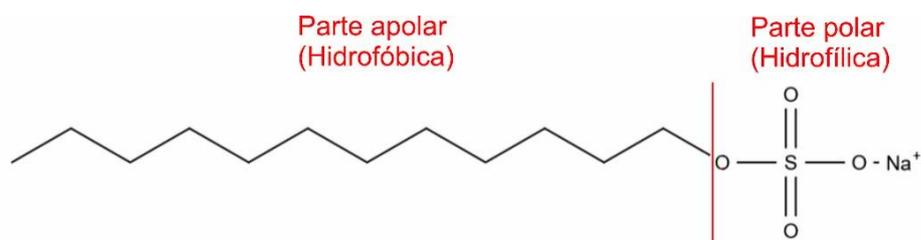
Os surfactantes são moléculas que apresentam ao mesmo tempo características hidrofóbicas e hidrofílicas, também chamadas de moléculas anfipáticas

ou anfífilas. Estas moléculas agem nas interfaces de líquidos e em superfícies sólidas modificando a tensão superficial e interfacial, através da formação de um filme molecular ordenado (NITSCHKE e PASTORE, 2002).

A maioria destes compostos são sintetizados a partir do petróleo e são aplicados na indústria farmacêutica, alimentícia, cosmética e petroquímica, e atuam como dispersantes ou agentes tensoativos reduzindo a tensão superficial e interfacial entre líquidos, sólidos e gases, permitindo a mistura ou imersão imediatamente como emulsões em água. Partículas mais dispersas no banho (eletrólito) são transportadas com maior facilidade para o cátodo e melhor distribuída na matriz metálica (FELIPE e DIAS, 2017; MOROY, 1992; DESAI et al., 1997).

Os surfactantes são constituídos por porções distintas, uma apolar (hidrofóbica) e outra porção polar (hidrofílica), geralmente a composição da porção polar é uma cadeia hidrocarbonada e a porção apolar pode ser catiônica, aniônica ou anfotérica. A incorporação de determinado tipo de partícula em um revestimento eletrodepositado depende muitas vezes da presença de um surfactante (DE OLIVEIRA, 2018). O dodecil sulfato de sódio (DSS) é um surfactante sintético aniônico, representado pela figura 33 a seguir.

Figura 33 - Estrutura molecular do dodecil sulfato de sódio (DSS)

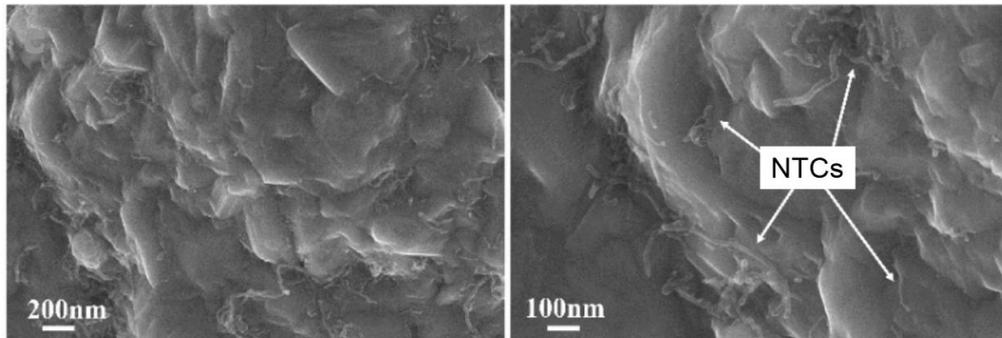


Fonte: O Autor (2023).

Benea et al. (2001) constataram que a adição de DSS melhorou a dispersão, a uniformidade e a quantidade de partículas de SiC (20 nm) em um depósito de níquel.

Ning, Zhang e Wu (2019) variaram a concentração de dodecil sulfato de sódio (DSS) (100 a 500 mg/L) durante a eletrodeposição de cobre e nanotubos de carbono (NTC), para melhorar a incorporação de NTC no revestimento. Constatou-se que, com uma concentração de 300 mg/L de DSS, a porcentagem em massa de NTC incorporado foi de 2,84%, significativamente superior aos valores relatados na literatura para a incorporação de NTC, que variam de 0,42% a 1,05%, figura 34.

Figura 34 - NTCs incorporados ao revestimento



Fonte: Ning; Zhang; Wu (2021).

- **Aditivos**

São componentes utilizados em menor quantidade para garantir propriedades específicas nos revestimentos, como por exemplo: aumento da dureza, repelência à água, condutividade elétrica, resistência à corrosão, dentre outros (PARK, 2023; LOPES et. al., 2022; CARPENTER, SHIPWAY e ZHU, 2011).

No quadro 2 são apresentados alguns aditivos que foram utilizados em revestimentos eletrodepositados à base de níquel, e suas respectivas funções.

Quadro 2 - Correlação entre aditivo e sua função

Aditivo	Função	Artigos de Referência
<i>SiC</i>	Resistência ao desgaste, resistência à corrosão, resistência térmica.	DAWOOD et al., 2020 / YANG, XU e XIN, 2020 / LI et al., 2021 / TATSUMI et al., 2018 / HUANG et al., 2021.
<i>NTC</i>	Resistência ao desgaste, resistência à corrosão, repelência à água.	PRASANNAKUMAR et al., 2020 / ZHOU, 2018 / SHETTY e HEGDE, 2020 / SHENGGUO et al., 2018.
<i>Grafeno</i>	Resistência ao desgaste, aumento de dureza, resistência à corrosão.	XIANG et al., 2019 / VAN HAU et al., 2020 / SIDDAIAH et al., 2019 / JENA et al., 2020/ HE et al., 2022.

<i>Ácidos Orgânicos de Cadeia Longa</i>	Resistência à corrosão, repelência à água,	ZHANG et al., 2021 / JENA et al., 2020 / DANESHNIA, RAEISSI e SALEHIKAHRIZSANGI, 2021 / ZHOU et al., 2023.
<i>Silanos</i>	Resistência à abrasão e corrosão, repelência à água, <i>anti-biofouling</i> .	SU e YAO, 2014 / SALEHI et al., 2020 / HE et al., 2022.

Fonte: O Autor (2023).

No tópico a seguir, será apresentado de forma detalhada os conceitos, propriedades, vantagens e estudos utilizando nanotubos de carbono como reforço em revestimentos obtidos via eletrodeposição, bem como, revestimentos associados ao uso de agentes redutores de energia de superfície à base de ácidos orgânicos de cadeia longa.

4.8 NANOTUBOS DE CARBONO E ELETRODEPOSIÇÃO

Neste tópico serão apresentados alguns conceitos relacionados aos nanotubos de carbono e sua aplicação em revestimentos via eletrodeposição.

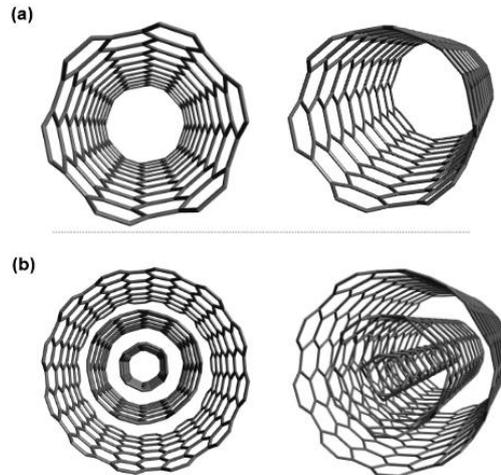
4.8.1 Conceitos Iniciais: Características e Propriedades

A ciência tem conhecimento da existência dos nanotubos de carbono (NTC) desde 1976 (OBERLIN, ENDO e KOYAMA, 1976), porém apenas após a observação desta estrutura por microscopia eletrônica de varredura em 1991 por Sumio Iijima (1991) que o interesse aumentou. Desde então, este novo material tem inspirado muitas pesquisas em diversas áreas, tornando-se um material de aplicação multidisciplinar. Os nanotubos de carbono podem ser entendidos como estruturas cilíndricas longas com espessuras muito finas (ARUNKUMAR, T. et al., 2020).

Existem dois tipos de NTCs, os nanotubos de parede simples (NTCPS) e os de parede múltipla (NTCPM), figuras 35 (a) e (b), respectivamente. Os *NTCPS* podem ser descritos como uma folha de grafeno enrolada em forma cilíndrica com cavidade interna oca, com diâmetro variando de 1 a 2 nm. Os *NTCPM* são cilindros concêntricos de grafeno, com o diâmetro podendo variar de 2 a 50 nm, o espaçamento entre os tubos é de cerca de 0,34 nm, semelhante ao espaçamento interplanar do grafite (0,335

nm). O comprimento dos NTCs geralmente é da ordem de algumas dezenas micrômetros (RAMACHANDRAN, et al., 2022; ANZAR et al., 2020)

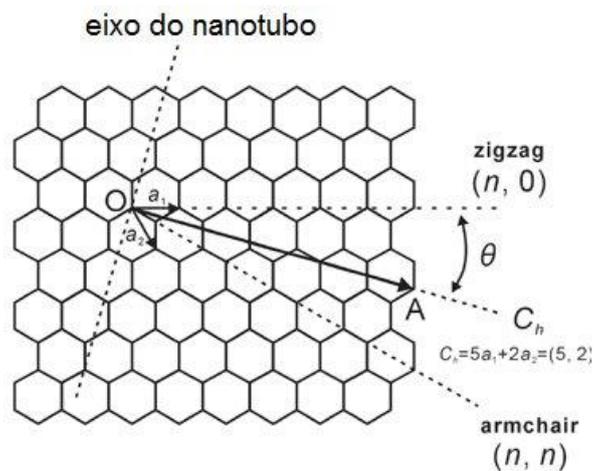
Figura 35 - Nanotubos de carbono de (a) parede simples e (b) parede múltipla



Fonte: O Autor (2023).

A estrutura do NTC é derivada da folha de grafeno, que possui átomos de carbono organizados na forma hexagonal, ligados por uma configuração do tipo sp^2 , estas folhas podem ser enroladas de três formas distintas: *Zigzag*, *Chiral* e *armchair*, estas formas correspondem a quiralidade do NTC, figura 36. A quiralidade afeta as propriedades eletrônicas e mecânicas dos nanotubos, e é determinada pelo vetor *chiral* (C_h), que por sua vez é a combinação de dois índices inteiros “n” e “m”.

Figura 36 - Quiralidade dos nanotubos de carbono



Fonte: Trindade (2011).

O vetor quiral C_h pode ser representado conforme equação 11.

$$\vec{C}_h = n\vec{a}_1 + m\vec{a}_2 \quad (11)$$

Onde a_1 e a_2 são vetores base da célula unitária do grafeno, assim a quadro 3, mostra a estrutura resultante do NTC com relação aos índices inteiros e o ângulo.

Quadro 3 - Estruturas dos NTCs e suas condições

Estrutura	Relação índices inteiros	Ângulo (Θ)
<i>Zigzag</i>	$m = 0$	$0^\circ \leq \Theta \leq 30^\circ$
<i>Chiral</i>	$n \neq m$	$\Theta = 30^\circ$
<i>Armchair</i>	$n = m$	$\Theta = 0^\circ$

Fonte: Trindade (2011).

O diâmetro (d) do tubo depende dos valores de n e m e estão relacionados conforme, equação 12, em que “a” é o parâmetro da rede hexagonal.

$$d = \frac{L}{\pi} = \frac{|\vec{C}_h|}{\pi} = \frac{a \sqrt{(n^2 + m^2 + nm)}}{\pi} \quad (12)$$

O interesse pelos nanotubos de carbono acompanha as suas excelentes propriedades como condutividade elétrica excelente, cerca de 1000 vezes superior ao cobre, resistência a tensão melhor que o aço, transmissão de calor correspondente ao dobro do diamante puro, estrutura estável até os 3000° C, e baixa densidade (JORIO e DRESSELHAUS, 2008). Além disso, os NTC podem ser funcionalizados ou modificados quimicamente para criar propriedades específicas, ou seja, apresentam boa versatilidade química (CORAZZA et al., 2020). Sendo assim, muitos estudos foram realizados ao longo dos anos com os NTC em diversas áreas de aplicação, como aditivos para compósitos no setor aeroespacial (RAMACHANDRAN, 2022), desenvolvimento de sensores (NORIZAN, 2020), engenharia civil (AFZAL, KAUSAR e SIDDIQ, 2020), dessalinização de água, tratamento de água contaminada (ROY et al., 2020) e células solares. (CHEN et al, 2018)

O custo de fabricação de NTCPs torna este material menos atrativo para uso, o grama deste material custa em média US\$ 700,00, não sendo muito desejado o seu uso para a indústria de polímero e fabricação de compósitos, já o custo associado à

produção de NTCPM é de US\$ 30,00 e com potencial de custar entre US\$ 10 e 20 por quilo. Além disso as propriedades dos NTCPM são consideradas boas para aplicações em engenharia (SU et. al., 2022).

Diante do exposto, é notório a multidisciplinaridade deste material e seu potencial de aplicação na engenharia e na ciência dos materiais. Uma das aplicações que tem ganhado destaque é a integração entre nanotubos de carbono e eletrodeposição, com a finalidade de produzir revestimentos nano compósitos com propriedades melhoradas.

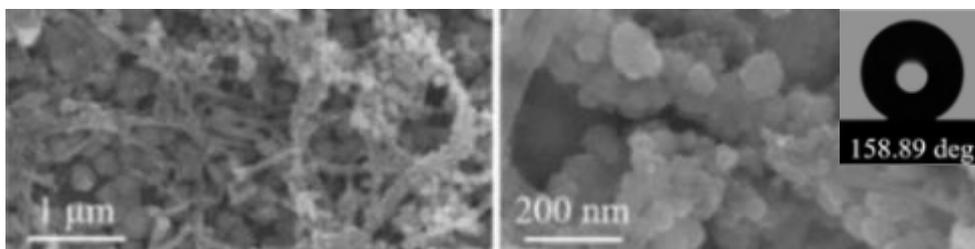
4.8.2 Utilização no Processo de Eletrodeposição

Os nanotubos de carbono podem ser usados como aditivos nos processos de eletrodeposição para melhorar as propriedades de dureza (TU et al., 2004) e resistência ao desgaste dos revestimentos (LOPES et. al., 2022; CARPENTER, SHIPWAY e ZHU, 2011).

Estudos mostraram que a deposição de nanotubos de carbono não modificados em uma matriz de níquel reduziu o coeficiente de atrito da matriz de 0,3 para 0,1 e a taxa de desgaste do eletrodepósito em 42% (DAI, XU, HUANG, 2008).

ZHOU et al. estudaram a eletrodeposição em uma etapa de acetilacetato de níquel (II) e NTCPM sobre substrato de *wafer* de silício. Os resultados indicaram a formação de uma superfície SHF com AC de $158,89^\circ$ e ângulo de deslizamento de $1,99^\circ$, figura 37.

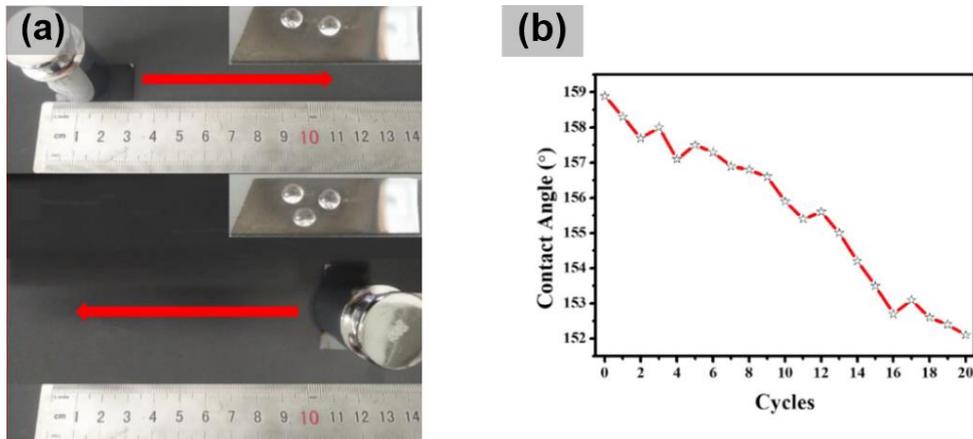
Figura 37 – Estrutura micro-nanométrica e ângulo de contato



Fonte: Zhou (2018).

Após 20 ciclos de abrasão em lixa de carbeto de silício, aplicando uma carga de 100g e amplitude de 10 centímetros, o AC passou para 152° , e a superfície permaneceu repelente a água, figura 38(a) e (b).

Figura 38 - Representação do (a) ensaio de abrasão utilizando uma lixa com peso de 100g e (b) variação do ângulo de contato com os ciclos



Fonte: Zhou (2018).

Também foi relatado que a concentração de nanotubos em solução é diretamente proporcional a quantidade de níquel depositada, portanto os nanotubos também influenciam na espessura do revestimento durante o processo de eletrodeposição (LI, 2015).

Outros estudos indicaram que os nanotubos melhoraram a dureza e resistência ao desgaste, porém em relação às propriedades corrosivas, Sung-kiu e Tae-Sung (2011) relataram valores de potencial de corrosão mais negativos, indicando menor resistência à corrosão. Como a presença de nanotubos em revestimentos de níquel deixou o revestimento mais poroso, o substrato ficou exposto ao meio corrosivo (CARPENTER, SHIPWAY e ZHU, 2011).

- **Influência dos NTCPM no mecanismo de eletrodeposição**

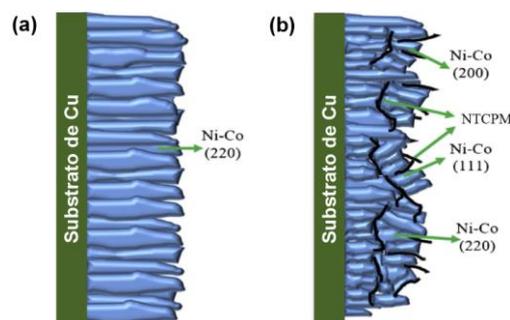
A incorporação de NTC durante o processo de eletrodeposição pode impactar de várias formas o mecanismo e as propriedades do revestimento eletrodepositado. A inserção de NTC pode influenciar na melhoria da adesão e nucleação, modificação das características de crescimento, morfologia e estrutura do revestimento, comportamento eletroquímico e interações interfaciais (PARK, 2023; NASIRPOURI et al. 2020; KARSLIOGLU e AKBULUT, 2015).

A morfologia típica de eletrodepósitos de níquel é descrita por diversos pesquisadores como uma estrutura semelhante a um couve-flor (WANG et al., 2019;

SHEN et al., 2019; PARK, HAGIO e ICHINO, 2023; YANG, LIU e TIAN, 2019). Assim como os floretes do couve-flor, os eletrodepósitos de Ni apresentaram uma estrutura ramificada e tridimensional, os NTCPM se dispersam na matriz de níquel e criam uma estrutura complexa (PARK, 2023).

Karslioglu e Akbulut (2015) estudaram a influência das correntes contínua, pulsada e pulsada reversa na eletrodeposição de revestimento de níquel-cobalto e níquel-cobalto-NTCPM. Os revestimentos com NTCPM obtiveram melhores resultados de resistência ao desgaste e de microdureza. O crescimento de grão também foi modificado, observando-se que o plano preferencial de crescimento do revestimento de Ni-Co é o (220), porém com a incorporação de NTCPM os revestimentos apresentaram maior dureza e os resultados de DRX indicaram alteração deste plano de crescimento para o (111), figura 39(a) e (b).

Figura 39 - Plano preferencial dos revestimentos: (a) Ni-Co e (b) Ni-Co-NTCPM



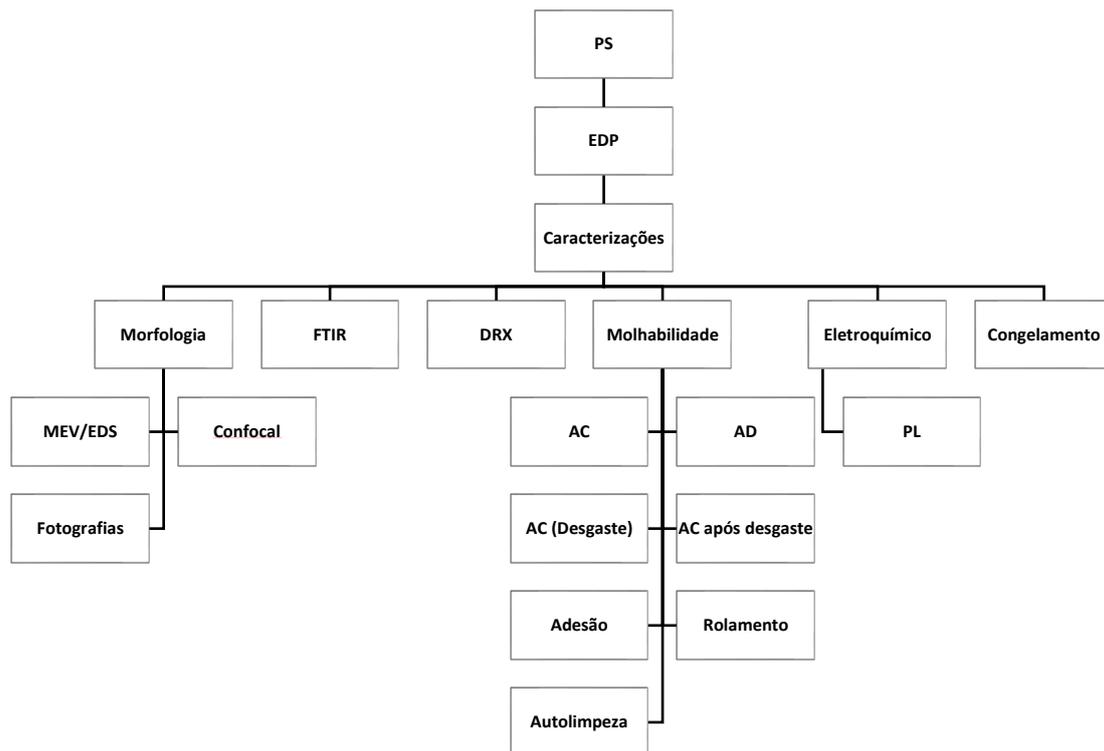
Fonte: Karslioglu; Akbulut (2015).

A eficácia de uma superfície SHF muitas vezes depende da capacidade de redução da energia superficial, para repelência à água. Sendo assim, um aditivo que atua como ARS desempenha papel fundamental na obtenção de hidrofobicidade na superfície. Os ácidos graxos desempenham o papel de ARS por possuírem cadeia longa (ZHU, 2019). Além disso, eles podem ser utilizados em associação com nano particulados como o NCT (PRASANNAKUMAR ET AL., 2020; ZHOU, 2018; NING, ZHANG e WU, 2019).

5 METODOLOGIA

Nesta seção, serão abordados a preparação dos corpos de prova utilizados no trabalho, os precursores aplicados no processo de eletrodeposição e as caracterizações realizadas para avaliar os revestimentos obtidos. A figura 40 apresenta um fluxograma das etapas seguidas durante o trabalho.

Figura 40 - Fluxograma das etapas experimentais



Fonte: O Autor (2023).

LEGENDA:

PS – Preparação superficial

EDP – Eletrodeposição

MEV - Microscopia Eletrônica de Varredura

EDS - Espectroscopia de Energia Dispersiva

FTIR - Espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier

DRX - Difração de Raios-X

AC - Ângulo de Contato

AD – Ângulo de deslizamento

AC (Desgaste) - Ângulo de contato após Desgaste

PL - Polarização Linear

5.1 PREPARAÇÃO DOS CORPOS DE PROVA

Foram confeccionados corpos de prova de liga de alumínio 7050, nas dimensões de 12 x 11 x 8 milímetros. A composição química da liga AA 7050 foi analisada por meio da técnica de fluorescência de raios-x por energia dispersiva (EDXRF), modelo SHIMADZU-8000, e está apresentada na tabela 3, a seguir.

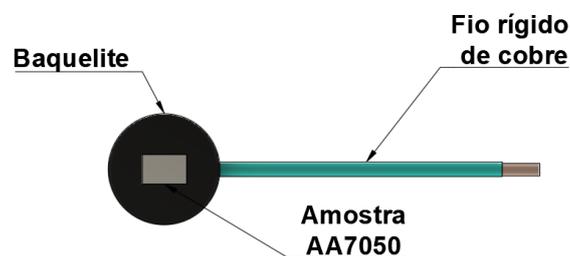
Tabela 3 - Composição química (%peso) da liga AA7050

	Al	Mg	Si	S	Fe	Ni	Cu	Zn	Sn
(%)	92,730	2,328	0,138	0,022	0,084	0,002	1,689	3,005	0,001

Fonte: O Autor (2023).

Em seguida, os corpos de prova foram embutidos a quente com resina baquelite em um molde de 30 milímetros de diâmetro. Posteriormente, para estabelecer contato entre um fio rígido de cobre e o corpo de prova da liga de alumínio previamente embutido, realizou-se a perfuração até o centro do corpo de prova. Para garantir a fixação do fio de cobre na amostra, foi aplicada uma solda estanho-chumbo entre o fio cobre e o corpo de prova. Logo após, foi realizado um teste de continuidade, utilizando o multímetro digital modelo ET-1000 da marca Minipa, em todos os corpos de prova, para verificação da passagem de corrente entre o fio e o corpo de prova. A superfície de trabalho da liga AA7050 exposta, possui dimensões de 12 x 8 mm. A figura 41 mostra uma representação do corpo de prova utilizado.

Figura 41 - Representação do corpo de prova confeccionado



Fonte: O Autor (2023).

5.2 PREPARAÇÃO SUPERFICIAL

A preparação da superfície é uma das etapas mais importantes do processo de eletrodeposição, pois a presença de sujidades ou fases indesejadas podem ser prejudiciais para a adesão do revestimento sobre o substrato (DAVIS, 2001).

Para o presente trabalho a preparação superficial foi composta pelas etapas de lixamento, limpeza e ativação da superfície.

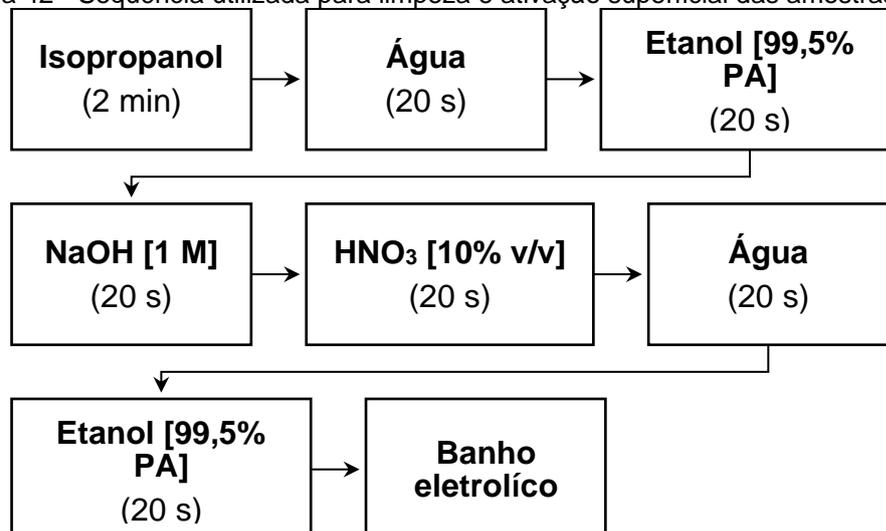
Durante o processo de lixamento foi utilizado uma politriz AROTEC (Aropol 2V) e a sequência de lixas adotadas foram #400, #600, #800 e #1000, em seguida, as amostras seguiram para um banho ultrassônico, para remoção de quaisquer sujidades em álcool isopropílico por 2 minutos.

Por último, para remoção da camada de óxido e ativação superficial foi adotado o seguinte procedimento, utilizado por Xu *et al.* (2016), que se divide em 6 etapas, conforme descrito a seguir:

- Imersão em água de osmose reversa com condutividade de 0,09 $\mu\text{S}/\text{cm}^2$;
- Imersão em álcool etílico (99,5% P.A.);
- Imersão em solução aquosa de NaOH (1,0 M);
- Imersão em solução aquosa de HNO_3 (10% v/v);
- Imersão em água de osmose reversa;
- Imersão final em álcool etílico.

Após o procedimento de limpeza e ativação da superfície, as amostras seguiram diretamente para os banhos eletrolíticos, para que não houvesse tempo da formação da camada de óxido de alumínio. O esquema descrito na figura 42 resume a sequência utilizada para o procedimento de preparação superficial.

Figura 42 - Sequência utilizada para limpeza e ativação superficial das amostras



Fonte: O Autor (2023).

5.3. BANHOS ELETROLÍTICOS

Para deposição dos revestimentos foram utilizados quatro banhos distintos, cuja diferença entre eles foram o tipo de meio (alcoólico ou aquoso) e a ausência de alguns reagentes. O eletrólito aquoso utilizado, denominado Ni, consistiu em um banho de Watts modificado, cuja composição e parâmetros de eletrodeposição foram previamente estudados por outros autores, o solvente utilizado na preparação desta solução foi água purificada pelo tratamento de osmose reversa com condutividade de $0,09 \mu\text{S}/\text{cm}^2$ a temperatura ambiente (CHEN et al., 2012; KIM, 2011; CARPENTER, 2011).

Os nanotubos de carbono de múltiplas paredes utilizados neste estudo foram obtidos pelo fornecedor Advanced 2D Materials CO., e possuem dimensões médias de diâmetro interno entre 3 e 5 nm, diâmetro externo entre 8 e 15 nm, e comprimento variando de 3 a 12 μm . A pureza desses nanotubos é de 95% em massa.

Os eletrólitos alcoólicos foram estudados por Jena (2020) e Chen et al. (2012), sendo o principal responsável pela característica super-hidrofóbica do revestimento, estes foram identificados com as letras **Ni-Ae**, **Ni-NTC** e **Ni-Ae-NTC**. As concentrações de reagentes adotados nos eletrólitos durante a eletrodeposição estão apresentadas na tabela 4.

Tabela 4 - Banhos utilizados nos processos de eletrodeposição

Reagente	Tipos e concentração dos eletrólitos (g/L)			
	Aquoso	Alcoólicos		
	Eletrólito Ni	Eletrólito Ni-Ae	Eletrólito Ni-NTC	Eletrólito Ni-Ae-NTC
NiCl ₂ .6H ₂ O (Cloreto de níquel hexa-hidratado)	200	19	19	19
C ₁₈ H ₃₆ O ₂ (Ácido esteárico)	0	28,4	0	28,4
MWCNT (Nanotubos de carbono multicamada)	0	0	0,1	0,1
H ₃ BO ₃ (Ácido bórico)	30			
KCl (Cloreto de potássio)	30		-	
SDS (Dodecil sulfato de Sódio)	0,1			

Fonte: O Autor (2023).

5.4 CONDIÇÕES E IDENTIFICADORES DOS SISTEMAS DE REVESTIMENTOS

Para obtenção dos revestimentos, foram utilizadas combinações de banhos, que foram divididas em dois sistemas: alumínio não revestido e alumínio revestido com níquel. Para facilitar a identificação de cada sistema, foi criado um código para cada um deles. Os sistemas revestidos com eletrólito aquoso receberam a letra "Ni", enquanto as condições sem esse revestimento foram identificadas como "Al". Os eletrólitos alcoólicos Ni-Ae, Ni-NTC e Ni-Ae-NTC foram compostos pela combinação dos reagentes cloreto de níquel (Ni), ácido esteárico (AE) e nanotubos de carbono (NTC), conforme descrição anteriormente apresentada no quadro 3. As eletrodeposições foram realizadas diretamente sobre o alumínio (Al) e sobre o revestimento obtido do eletrólito aquoso (Ni), além disso outras eletrodeposições foram realizadas sobre a camada de níquel_(aquoso). O quadro 4 apresenta a descrição dos sistemas e dos identificadores utilizados em cada um dos tipos de banhos investigados.

Quadro 4 - Condições de revestimento estudadas.

Sistemas		Identificador
Substrato (Alumínio revestido com 1ª camada de Níquel - Ni)	(Substrato: Al + Ni)	Ni
	Ni + AE	Ni/Ni-Ae
	Ni + NTC	Ni/Ni-NTC
	Ni + AE + NTC	Ni/Ni-Ae-NTC
Substrato (Alumínio NÃO revestido com 1ª camada de Níquel-Al)	(Substrato: Al)	Al
	Ni + AE	Al/Ni-Ae
	Ni + NTC	Al/Ni-NTC
	Ni + AE + NTC	Al/Ni-Ae-NTC

Fonte: O Autor (2023).

5.5 PROCESSO DE ELETRODEPOSIÇÃO

As eletrodeposições de revestimento por meio do eletrólito “Ni” (aquoso) foram realizadas utilizando um potenciostato AUTOLAB PGSTAT 302N e o programa NOVA 2.1.4 para registro de dados e controle de tempo e densidade de corrente, já para revestir com os eletrólitos Ni-Ae, Ni-NTC e Ni-Ae-NTC foi utilizada uma fonte MINIPA – MPL 3303.

A tabela 5 apresenta os parâmetros utilizados durante os experimentos. O banho foi mantido a uma temperatura de 60 ± 5 °C sob agitação magnética de 300 rpm. A tensão aplicada aos eletrólitos Ni-Ae, Ni-NTC e Ni-Ae-NTC foi de 30 v (CHEN *et al.*, 2012).

Tabela 5 - Valores dos parâmetros utilizados para aplicação dos revestimentos

Parâmetro	Eletrólito Ni	Eletrólitos Ni-Ae, Ni-NTC e Ni-Ae-NTC
Temperatura [°C]	60 ± 5 °C	$25^0 \pm 5$
Densidade de corrente [mA/cm ²]	1 mA/cm ²	Variável
Agitação [rpm]	300 rpm	0 rpm
pH	4,5 - 5	3 – 5
Tempo [s]	600 s	300 s
Distância entre eletrodos [mm]	15 mm	15 mm
Tensão (CC) [V]	Variável	30 v

Fonte: O Autor (2023).

O tempo de eletrodeposição variou entre os eletrólitos e a distância de 15 mm (XU *et al.*, 2016) foi mantida constante através da confecção de um suporte feito em polímero ABS via impressão 3D, utilizando uma impressora SETHI3D S3X, conforme modelo representativo mostrado na figura 43.

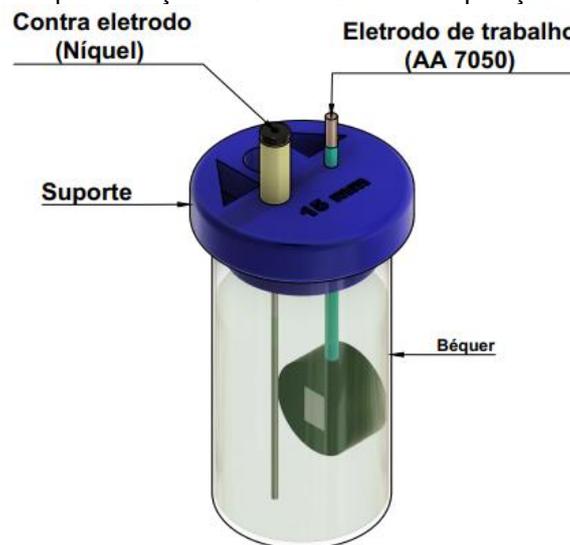
Figura 43 – Suporte utilizado nas eletrodeposições



Fonte: O Autor (2023).

As eletrodeposições dos revestimentos ocorreram em um béquer de 100 mL de vidro dotado do suporte apresentado na figura 42. Os eletrodos utilizados foram o eletrodo de trabalho (AA 7050) e o contra eletrodo de platina, conforme representação apresentada na figura 44.

Figura 44- Representação da Célula de eletrodeposição empregada



Fonte: O Autor (2023).

5.6 CARACTERIZAÇÃO DOS REVESTIMENTOS

A seguir serão apresentadas as caracterizações realizadas nos revestimentos obtidos.

5.6.1 Ensaios de molhabilidade, autolimpeza e adesão superficial

Os ângulos de contato (AC) e de deslizamento (AD) foram medidos utilizando o Tensiômetro Óptico da Biolin Scientific – Attension Theta e a interface utilizada foi o programa OneAttension 3.0. Os valores de AC e AD apresentados neste trabalho são resultados da média de 3 medidas aleatórias sobre a superfície do revestimento. Para a realização deste e dos demais testes foram consideradas temperatura ambiente e o volume da gota de 10 µL (MILLES et al., 2020).

Os ensaios de autolimpeza e de rolamento da gota foram conduzidos , vertendo-se a água a partir de um pipetador posicionado a uma altura de 3 centímetros, sobre uma superfície inclinada a 20°. O teste de adesão superficial foi avaliado aproximando e afastando lentamente uma gota da superfície (DANESHNIA, RAEISSI, SALEHIKAHRIZSANGI, 2022; LIU et al., 2020).

5.6.2 Ensaio visual

A avaliação visual do revestimento foi conduzida mediante a captura de imagens por meio de uma câmera produzida pela Xiaomi.

5.6.3 Microscopia eletrônica de varredura e espectroscopia de energia dispersiva

A análise morfológica da superfície do revestimento foi realizada através da técnica de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV), e para caracterizar a composição química utilizou-se a técnica analítica de Espectroscopia de Energia Dispersiva de Raios-X (EDS). O MEV utilizado foi o TESCAN MIRA 3 com ampliações que variaram de 1.000 a 100.000 vezes, e o módulo EDS acoplado ao MEV foi da marca Oxford Instruments, modelo INCA X-Act com o software AZtec 3.2 SP1. As análises foram realizadas no Instituto Nacional de Tecnologia em União e Revestimento de Materiais (INTM) da UFPE.

5.6.4 Análise por microscopia confocal

A rugosidade superficial foi analisada por meio de um microscópio confocal modelo Zeiss AxioCam MRC, por meio do programa ZEN 2012, com uma ampliação de 500x. Esta microscopia gera imagens tridimensionais da topografia da amostra através de reflexão de um LASER por lentes objetivas (PECHO, 2023,

KRAJEWSKI et al., 2022). Além das imagens alguns parâmetros de rugosidade superficial foram obtidos como rugosidade superficial média superficial (RSa), Rugosidade superficial média (RSz), altura máxima (RSt) *Skewness* (RSsk) e *Kurtosis* (RSku). Estes ensaios de microscopia foram conduzidos no COMPOLAB-LBC.

5.6.5 Difração de Raios-X

Foi utilizada a técnica de Difração de raios-X (DRX) para identificar as fases presentes nos revestimentos. As análises foram realizadas utilizando um difratômetro da marca SHIMADZU modelo XRD-7000. Como parâmetros da análise de DRX adotaram-se a velocidade de medição de 2°/min, uma faixa de medição de 90° (2θ variando de 10° a 100°), corrente de 25 mA e voltagem no valor de 40 kV. Os ensaios de DRX também foram conduzidos no INTM-UFPE.

5.6.6 Espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier (FTIR)

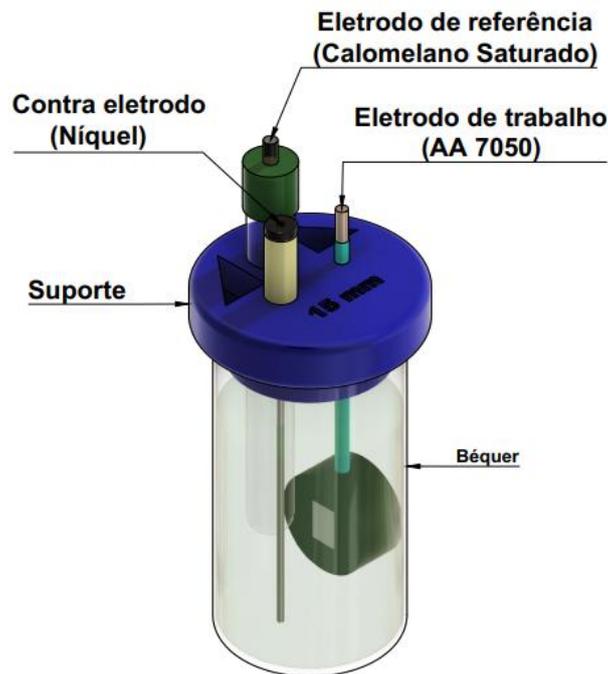
A técnica de espectroscopia de Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR) foi empregada para identificar os grupos funcionais presentes no ARS incorporado ao revestimento. Essa técnica é capaz de analisar os espectros de absorção de luz na região do infravermelho dos grupos funcionais presentes na amostra, permitindo a identificação do agente redutor e seus componentes.

Utilizou-se o equipamento da marca Jasco modelo FT/IR-4600, o software associado ao aparelho foi o Spectra Manager Version 2, a faixa do número de onda aplicado nas análises de 4000 a 500 cm^{-1} , a uma resolução de 4 cm^{-1} , com um detector TGS e velocidade de escaneamento de 2 mm/s. As análises foram conduzidas no Laboratório de Polímeros do Departamento de Energia Nuclear (DEN) da UFPE.

5.6.7 Ensaios Eletroquímicos

Para avaliação da corrosão das amostras foram realizados ensaios eletroquímicos em triplicata, utilizando uma solução aquosa de NaCl (3,5 %), a temperatura ambiente (25°C), como meio corrosivo. A célula eletroquímica foi constituída por três eletrodos: eletrodo de trabalho (amostra da liga de alumínio com 0,96 cm^2 de área), contra eletrodo de platina e eletrodo de referência de calomelano saturado (ECS), conforme figura 45.

Figura 45 - Célula de ensaio eletroquímico



Fonte: O Autor (2023).

Inicialmente, foi realizado o ensaio de potencial de circuito aberto (PCA) por 24 horas para determinar o tempo necessário para estabilização da dupla camada elétrica do eletrólito na superfície do revestimento. Após a estabilização da dupla camada, foram realizados os ensaios de polarização linear (PL).

O ensaio de PL foi realizado em modo potenciodinâmico, com velocidade de varredura de 0,001 V/s e variação de potencial de - 0,5 a 0,5 V a partir do potencial de corrosão, em temperatura ambiente.

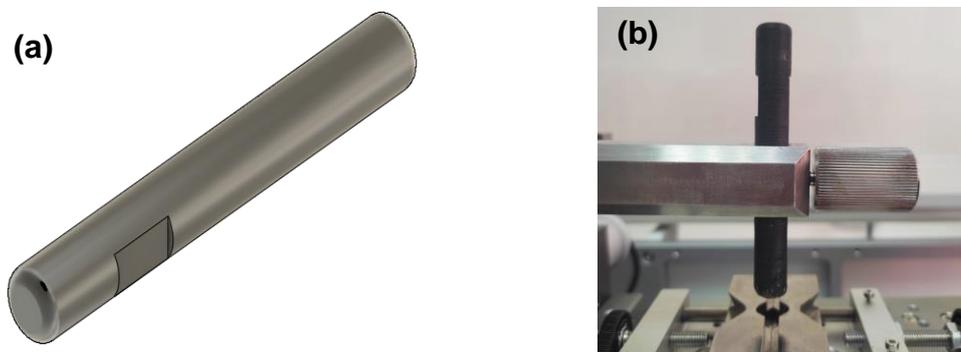
5.6.8 Estudo do congelamento

A avaliação da resistência à formação de gelo foi realizada em um freezer com controle preciso de temperatura modelo DFN52, da Eletrolux do Brasil S.A. Foram considerados intervalos fixos, variando de 0 a 12 minutos. Para facilitar a visualização do congelamento da gota de água destilada (10 μ L), optou-se por utilizar uma solução muito diluída com azul de metileno. A temperatura de trabalho estabelecida para os experimentos foi de - 22,0°C.

5.6.9 Variação do Ângulo de contato em função do Desgaste

Para analisar a variação do ângulo de contato em função dos ciclos de desgaste, foi fabricado um pino utilizando uma impressora 3D da marca Sethi3D, modelo S3x. Esse pino foi projetado para ser acoplado ao braço do tribômetro da marca Anton Paar, modelo TRB3. A aquisição de dados foi realizada através do software InstrumX (v.2019), que está associado ao equipamento. A figura 46 (a) apresenta o desenho do pino projetado, enquanto a figura 46 (b) mostra o pino acoplado ao equipamento.

Figura 46 - Pino do tribômetro (a) representação tridimensional e (b) pino impresso e acoplado ao braço do tribômetro



Fonte: O Autor (2023).

O desgaste foi associado à medição do ângulo de contato com objetivo de avaliar o efeito dos ciclos de desgaste no ângulo de contato do revestimento. Os revestimentos foram sujeitos a 30 ciclos a uma velocidade de 5 mm/s, cada ciclo tinha uma amplitude de 5 mm, com uma carga aplicada de 100g, correspondendo a uma pressão de aproximadamente 0,1273 kgf/cm². o abrasivo utilizado foi carbeto de silício de granulometria #1500. Os ângulos de contato foram medidos a cada intervalo de ciclos, de acordo com os seguintes intervalos: 0, 2, 5, 10, 15, 20, 25 e 30 ciclos.

A próxima seção está destinada à apresentação dos dados obtidos por meio dos experimentos e análises.

6 RESULTADOS E DISCUSSÕES

Este capítulo é destinado a apresentação dos resultados e análises realizadas a partir das caracterizações e ensaios realizados com os materiais desenvolvidos. Visando facilitar a análise e entendimento dos resultados o Quadro 4 foi repetido.

Quadro 5 - Condições de revestimento estudadas

Sistemas		Identificador
Substrato (Alumínio revestido com 1ª camada de Níquel)	(Substrato: Al + Ni)	Ni
	Ni + AE	Ni/Ni-Ae
	Ni + NTC	Ni/Ni-NTC
	Ni + AE + NTC	Ni/Ni-Ae-NTC
Substrato (Alumínio NÃO revestido com 1ª camada de Níquel)	(Substrato: Al)	Al
	Ni + AE	Al/Ni-Ae
	Ni + NTC	Al/Ni-NTC
	Ni + AE + NTC	Al/Ni-Ae-NTC

Fonte: O Autor (2023).

6.1 CARACTERIZAÇÃO MORFOLÓGICA E COMPOSICIONAL

Nesta seção, são apresentados os resultados referentes à morfologia e à composição química dos revestimentos desenvolvidos. Os resultados foram interpretados a partir de fotografias, imagens de microscopia eletrônica, confocal, análises elementares, de fase e molecular.

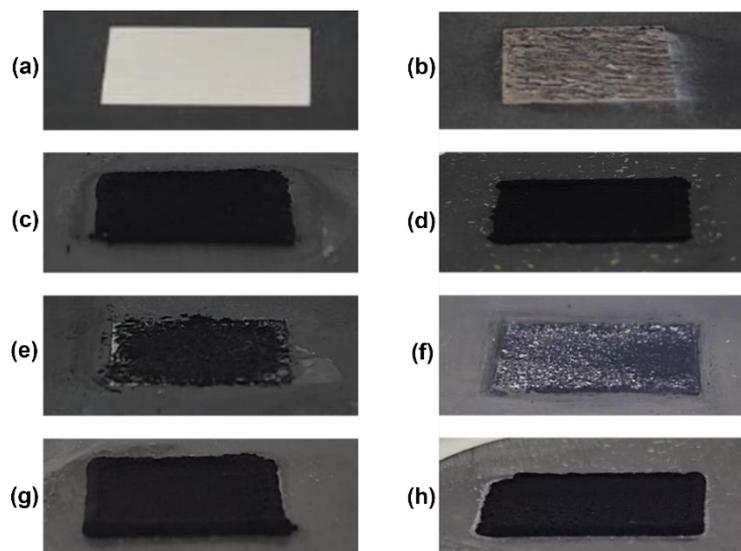
6.1.1 Fotografias dos revestimentos

A figura 47 mostra fotografias das condições confeccionadas, a figura 47 (a) apresenta a superfície de metálica de alumínio (Al), as demais condições foram eletrodepositadas sobre o alumínio, percebe-se que o aspecto visual foi modificado, representando que houve a deposição de níquel. A figura 47(b) mostra o revestimento de níquel obtido em meio aquoso, a aparência em relação ao alumínio foi modificada

podem ser percebidos a presença de linhas paralelas mais escuras, oriundos do processo de EDP. demonstrando a presença de sulcos e falhas nestes revestimentos.

As figuras 47 (c), (d), (g) e (h), representam, respectivamente, as condições Al/Ni-Ae, Ni/Ni-Ae, Al/Ni-Ae-NTC e Ni/Ni-Ae-NTC. Visualmente, as imagens são bastante semelhantes, não demonstrando diferenças significativas. Nota-se ainda na região limítrofe do corpo de prova maior quantidade de partículas, decorrente do efeito de borda durante o processo de EDP. Já nas figuras 47 (e) e 47 (f), as condições exibem baixa uniformidade e falhas no revestimento expondo o substrato ao eletrólito.

Figura 47 - Registro fotográfico das superfícies (a) Al, (b) Ni, (c) Al/Ni-Ae, (d) Ni/Ni-Ae, (e) Al/Ni-NTC, (f) Ni/Ni-NTC, (g) Al/Ni-Ae-NTC e (h) Ni/Ni-Ae-NTC



Fonte: O Autor (2023).

Pode ser observado que a presença do ácido esteárico influencia na forma de deposição dos revestimentos. Esse componente presente no banho eletrolítico pode alterar as propriedades da interface eletrodo-solução, e afetar a nucleação e crescimento de depósitos de níquel durante a eletrodeposição. Além disso, o ácido esteárico pode formar complexos com os íons metálicos de níquel, influenciando a mobilidade desses íons na solução, possibilitando a formação de revestimentos mais compactos (DJOUANI e QIAN, 2018, ORIŇÁKOVÁ et al., 2006).

6.1.2 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

A figura 48 apresenta as micrografias obtidas a partir da técnica de MEV para as diferentes condições de superfícies revestidas. A figura 48 (a) mostra marcas de lixamento características do substrato de alumínio 7050 antes do processo de eletrodeposição. Na figura 48 (b) não são mais observados os riscos de lixamento, evidenciando a modificação da superfície por meio da deposição do revestimento, contudo, foram observadas heterogeneidades, sendo identificados sulcos, ranhuras e fissuras, caracterizando defeitos superficiais no eletrodepósito de níquel puro.

As micrografias apresentadas nas figuras 48 (c), (e) e (g) também evidenciam a alteração superficial em comparação ao substrato, confirmando que houve a formação de eletrodepósitos sobre a superfície da liga AA7050.

Analisando-se as figuras 48 (c) e (d), observa-se que a condição Al/Ni-Ae (c) apresenta-se na forma de um revestimento rugoso e poroso, com morfologia de pequenos ramos de couve-flor, com dimensões em escala micro-nanométrica, quando comparadas aos revestimentos aplicados sobre o recobrimento prévio de níquel.

A figura 48 (d) que corresponde ao revestimento aplicado sobre a camada de níquel puro, evidencia que o processo de nucleação e crescimento do eletrodepósito é modificado a depender do tipo de substrato utilizado. Quando aplicado sobre o revestimento “Ni”, figura 48 (d), observa-se a formação de uma camada de revestimento de maior densidade, embora ainda com porosidades, contendo ramos de “um couve-flor” mais coesos.

As figuras 48 (e) e (f) correspondem aos revestimentos de níquel contendo NTC, aplicados respectivamente sobre o alumínio 7050 e sobre a camada de níquel puro, correspondendo às condições Al/Ni-NTC e Ni/Ni-NTC. Observa-se que a presença dos NTCs cria estruturas mais difusas, contudo mais volumosas, evidenciando que a presença dos NTC gera pontos preferenciais que favorecem a nucleação e crescimento do eletrodepósito, quando se compara com as condições Al/Ni-Ae e Ni/Ni-Ae, apresentadas anteriormente.

As estruturas formadas são constituídas por nanopartículas aglomeradas, que compõem estruturas micrométricas de formato típico de ramos de couve-flor. Comparando as condições Al/Ni-NTC e Ni/Ni-NTC entre si, fica mais uma vez

evidenciado que a presença do níquel puro, como revestimento inicial favorece o processo de nucleação, que neste caso pode ser observado pela presença de pontos de aglomeração mais intensos, indicando um revestimento com protuberâncias maiores em toda a superfície, figura 48(f), e a presença de trechos menos volumosos de revestimentos para a condição, figura 46(e), conforme pode ser visto nos trechos em destaque.

Analisando as condições de revestimento Al/Ni-Ae-NTC e Ni/Ni-Ae-NTC, figuras 48(g) e (h) correspondentes aos revestimento de níquel contendo simultaneamente ácido esteárico e NTC, aplicados respectivamente sobre o substrato da liga de alumínio e sobre o filme de níquel puro, pode ser observado que há a formação de depósitos nanoparticulados, em ambos os casos, que forma *clusters* ainda mais volumosos do que as condições anteriormente mencionadas.

A presença dos NTC, devido ao seu caráter condutor, pode favorecer o processo difusional ao longo da eletrodeposição “arrastando” através da nuvem eletrônica as moléculas de ácido esteárico. Além disso, os NTC por serem condutivos, podem se depositar em regiões preferenciais das superfícies, condicionando regiões preferenciais de depósito de outras partículas de NTC e conseqüentemente, redução de Ni^{2+} a sua forma Ni metálica (DANESHVAR-FATAH; NASIRPOURI, 2014). Essas duas condições de revestimento apresentam grande área superficial, mostrando a formação de canais interligados, configurando-se como revestimentos porosos e de camadas sobrepostas, o que pode ser evidenciado pela presença de nanopartículas depositadas nas zonas de cavidades dos revestimentos, como pode ser visto na região em destaque.

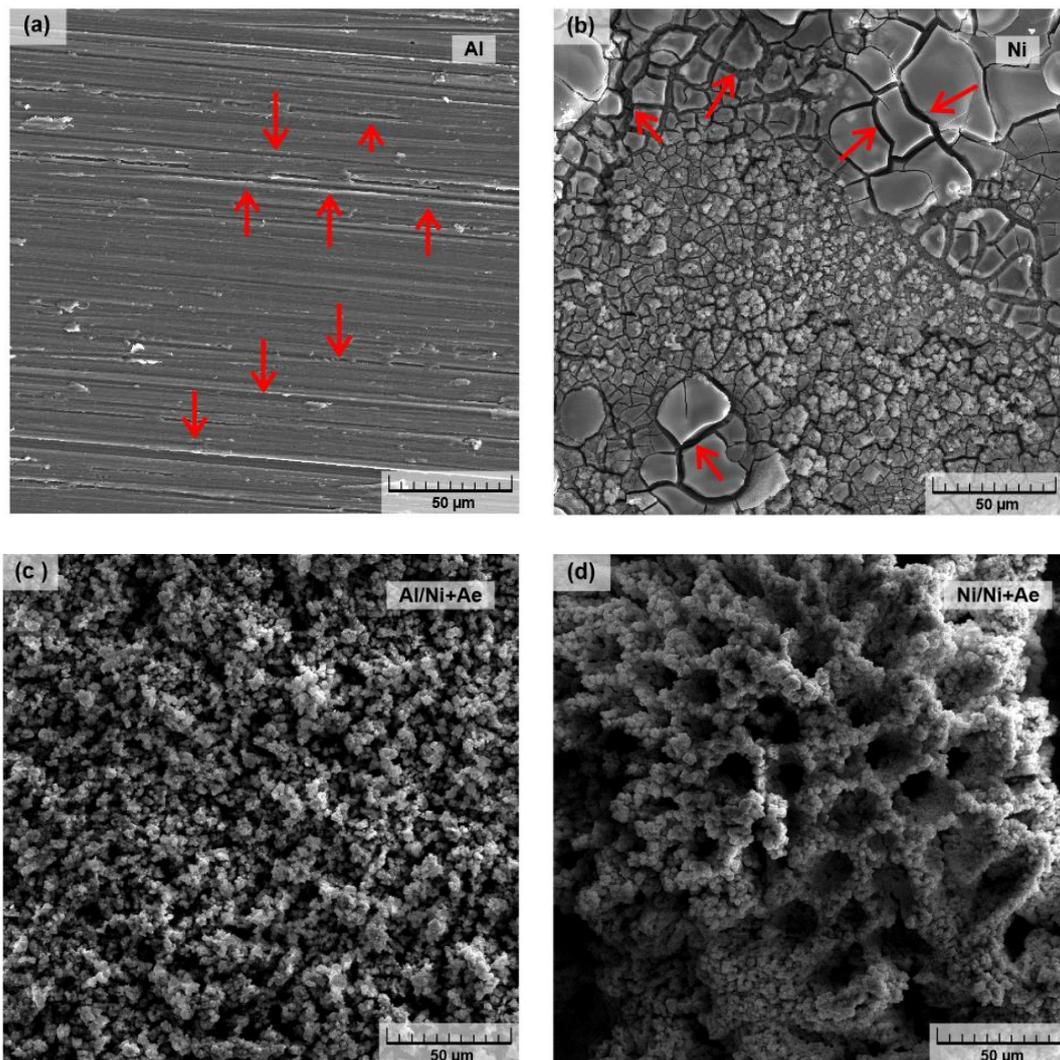
Contudo, mesmo havendo bastante semelhança entre a morfologia dos revestimentos Al/Ni-Ae-NTC e Ni/Ni-Ae-NTC, pode ser observado que na segunda condição (h) as nanopartículas depositadas que formam os *clusters* são mais uniformes em termos de tamanho.

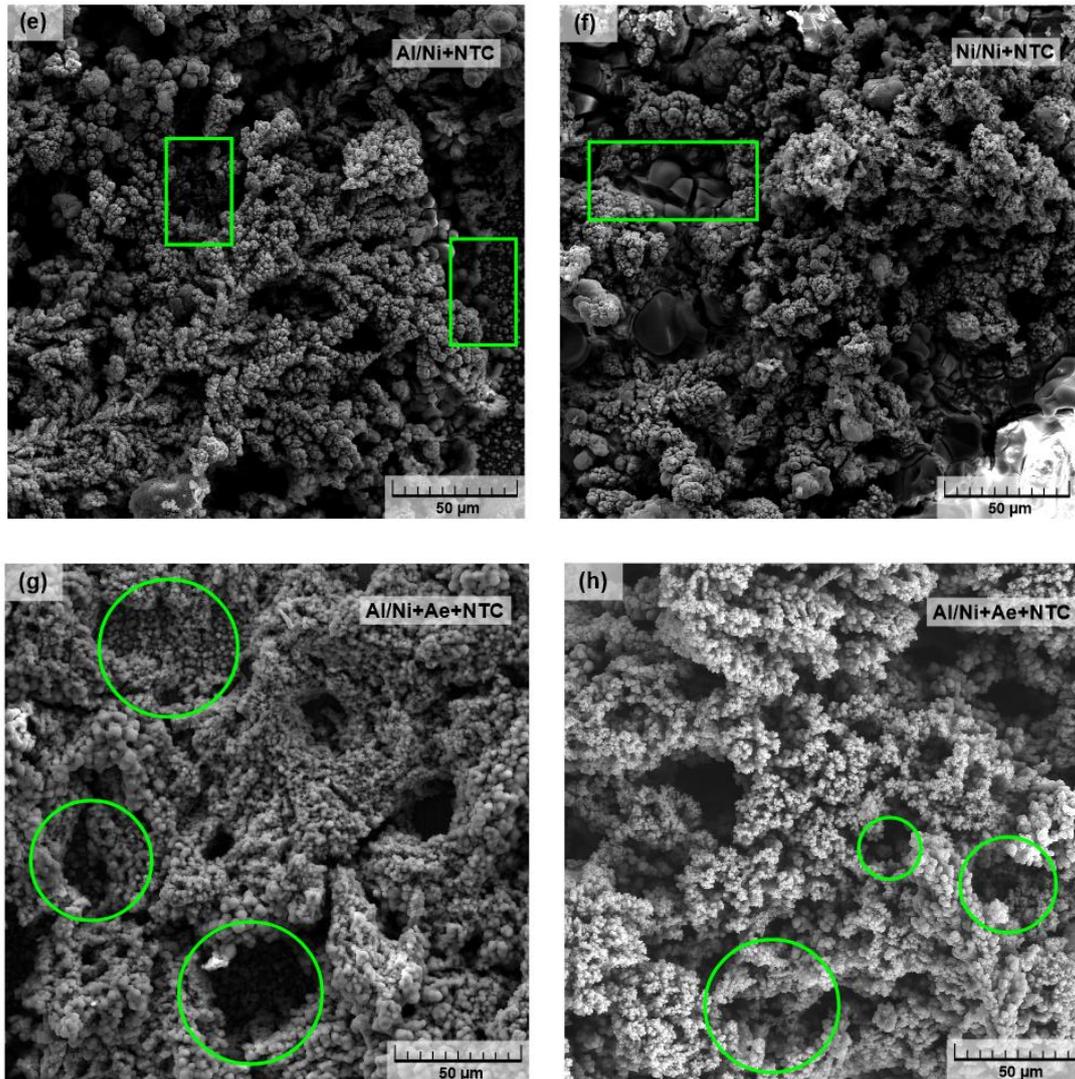
Mais uma vez fica evidenciado que a inserção do revestimento de Ni puro como precursor da segunda camada de revestimento tem influência sobre o processo de crescimento e nucleação do eletrodepósito. A presença do revestimento de níquel puro, não se mostrou uniforme, conseqüentemente a presença de uma camada sobre o alumínio criou regiões de deposição preferencial, tanto na presença quanto ausência

de nanotubos de carbono. Todas as condições de revestimento, previamente revestidas com Ni puro, apresentaram aumento do volume de revestimento depositado, conforme pode ser visto comparando as condições Al/Ni-Ae, Al/Ni-NTC e Al/Ni-Ae-NTC, respectivamente, com as condições Ni/Ni-Ae, Ni/Ni-NTC e Ni/Ni-Ae-NTC.

A formação de estruturas hierárquicas micro-nanométricas associadas a agentes redutores de energia de superfície como o ácido esteárico, podem promover a formação de bolsões de ar, que impedem o acesso da água do substrato, podendo ser alcançada a propriedade de elevada repelência à água, conforme pode ser verificado em estudos realizados por Xu et. al. (2016), Shen et. al. (2019) e Chen et. al. (2012).

Figura 48– Imagens de MEV das superfícies (a) Al, (b) Ni, (c) Al/Ni-Ae, (d) Ni/Ni-Ae, (e) Al/Ni-NTC, (f) Ni/Ni-NTC, (g) Al/Ni-Ae-NTC e (h) Ni/Ni-Ae-NTC





Fonte: O Autor (2023).

De acordo com Guo et al. (2023) e Karslioglu e Akbulut (2015), os NTC presentes em solução podem atuar como agentes facilitadores de nucleação de níquel, devido ao seu formato delgado e elevada condutividade elétrica. Desse modo, o níquel reduzido e o estearato de níquel formado podem ser incorporados mais facilmente ao revestimento. Esse comportamento pode ser evidenciado pelas protuberâncias dos revestimentos presentes nas condições.

6.1.3 Análise da rugosidade superficial

A figura 49 apresenta os resultados topográficos obtidos via microscopia confocal das superfícies do substrato e dos revestimentos. A figura 49(a) apresenta a rugosidade característica das marcas de lixamento do alumínio. A figura 49(b) revela

uma topografia parcialmente uniforme, com sulcos. No entanto, a ausência de ranhuras do lixamento, sugerem que o alumínio foi praticamente todo recoberto.

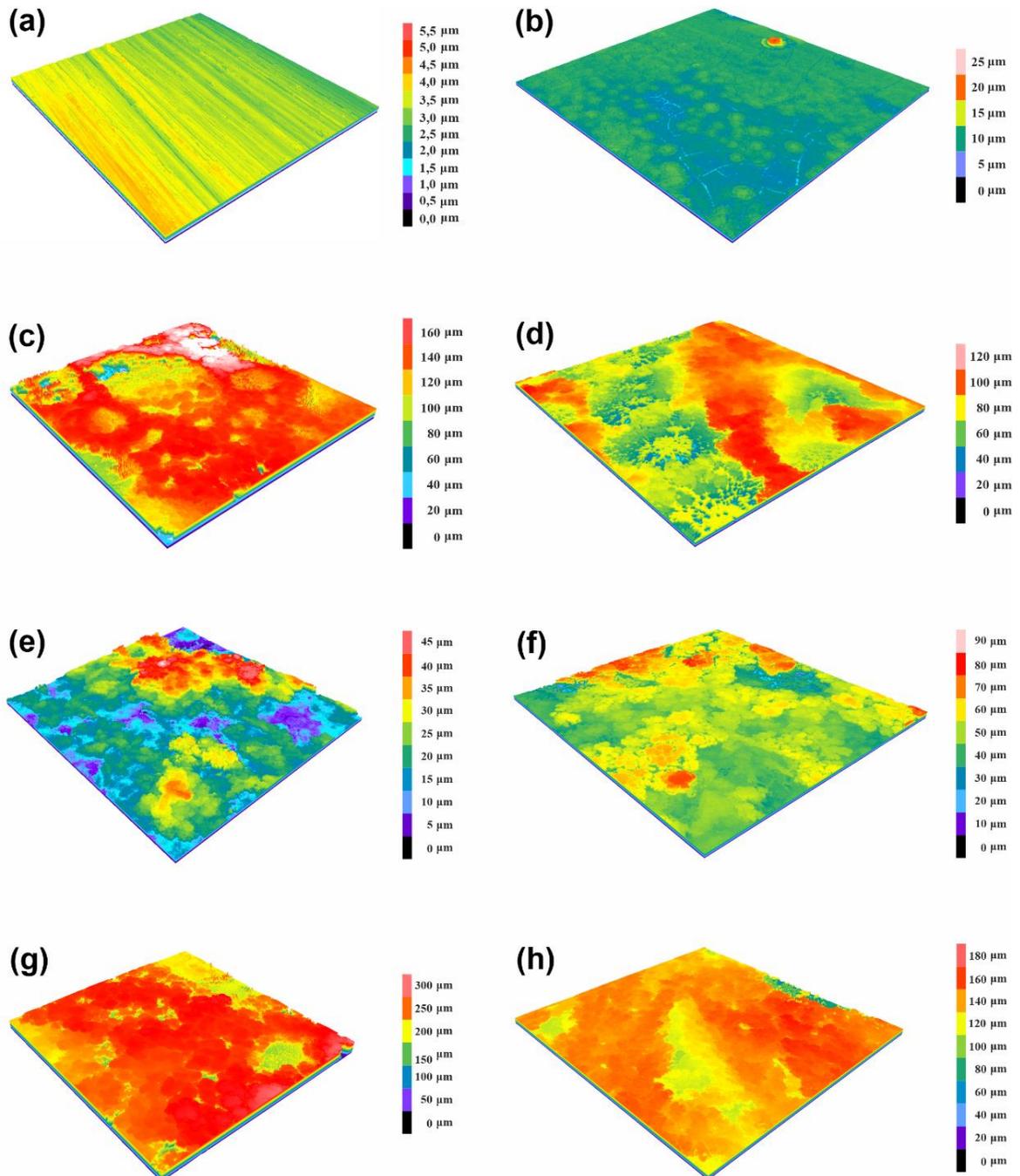
As demais imagens representam condições revestidas com estearato de níquel, figuras 49(c),(d), (g) e (h), ou com níquel associado a nanotubos de carbono, figuras 49(e) e 49(f). É perceptível o aumento da rugosidade superficial, condição desejável para a super-hidrofobicidade. Ambas exibem aspectos semelhantes com a presença de porosidades e/ou alvéolos, sem as marcas características do lixamento do substrato.

Ao comparar as condições Al/Ni-Ae (figura 49(c)), e Ni/Ni-Ae (figura 49(d)), nota-se que a primeira apresenta um revestimento mais espesso com picos de até 160 μm . A figura 46(d) apresenta um revestimento mais lateralizado e de espessura menor, devido a formação de *clusters*.

As figuras 49(e) e 49(f) representam as condições Al/Ni+NTC e Ni/Ni+NTC, respectivamente. Apesar do substrato ter sido recoberto em ambas as condições, o depósito aplicado diretamente sobre o alumínio apresentou maior quantidade de porosidade e alvéolos, reiterando o fato de que os nanotubos possuem preferências por certos sítios de fases mais condutoras durante a deposição. A figura 49(f) mostra um preenchimento maior que a condição anterior, demonstrando, mais uma vez, que o substrato influencia na deposição.

As figuras 49(g) e 49(h) exibem uma região com topografia mais uniforme provocada pela presença de nanotubos de carbono e ARS. Além disso, destaca-se que estes revestimentos são os mais espessos, atingindo picos de até 300 μm (GUO et al., 2023; KARSLIOGLU e AKBULUT, 2015).

Figura 49 - Imagens de Microscopia confocal das superfícies (a) Al, (b) Ni, (c) Al/Ni-Ae, (d) Ni/Ni-Ae, (e) Al/Ni-NTC, (f) Ni/Ni-NTC, (g) Al/Ni-Ae-NTC e (h) Ni/Ni-Ae-NTC



Fonte: O Autor (2023).

A tabela 6 mostra os parâmetros de rugosidade superficial obtidos para as condições em questão.

Tabela 6 - Resultado dos parâmetros de rugosidade superficial

Condição	RSa	RSz	RSt	RSsk	RSku
Ni	0,726	16,144	17,074	1,605	22,766
Ni/Ni-Ae	13,863	94,719	96,932	-0,422	2,539
Ni/Ni-NTC	7,631	66,838	70,531	-0,089	3,648
Ni/Ni-Ae-NTC	10,037	133,559	140,315	-2,009	9,434
Al	0,302	2,896	3,560	-0,093	2,880
Al/Ni-Ae	23,529	174,528	174,528	-1,103	4,062
Al/Ni-NTC	7,677	44,753	48,613	0,590	2,691
Al/Ni-Ae-NTC	28,737	309,445	321,163	-1,943	8,726

Fonte: O Autor (2023).

O RSa é a rugosidade média superficial, definida como a média aritmética dos valores absolutos de todas as irregularidades na superfície com relação a um plano médio, onde as áreas acima e abaixo deste plano são equivalentes (GADELMAWLA, E. S. et al. 2002). As condições Al e Ni não demonstraram valores desse parâmetro elevados, já as demais tiveram o valor do RSa significativamente superior. Notavelmente, as condições Al/Ni-Ae e Al/Ni-Ae-NTC apresentaram maiores valores de RSa, isto pode estar associado a maior condutividade elétrica do alumínio em relação ao níquel.

Os parâmetros RSt e RSz são outros indicadores de rugosidade que podem ser utilizados. O RSt é definido como a distância entre o pico mais alto e o vale mais baixo, e representa a amplitude total das irregularidades na superfície e é mais sensível à presença de defeitos. Conhecido como o parâmetro de rugosidade de dez pontos, o RSz, é calculado com a média das alturas dos cinco maiores picos e as cinco maiores profundidades (GADELMAWLA, E. S. et al. 2002). Quanto maiores os valores de RSz e RSt, mais irregular e rugosa será a superfície. Através dos dados observados na tabela 6, pode-se concluir que os valores desses parâmetros reforçam as interpretações feitas sobre o RSa.

Os parâmetros RS_{sk} e RS_{ku} descrevem a distribuição da altura das irregularidades em uma superfície. O RS_{sk} , ou *Skewness* da rugosidade, mede a assimetria da distribuição das alturas do perfil em relação ao plano médio, valores positivos indicam a predominância de picos, e valores negativos, a predominância de vales na superfície (GADELMAWLA, E. S. et al. 2002). As condições que apresentaram valores negativos foram Ni/Ni-Ae, Ni/Ni-NTC, Ni/Ni-Ae-NTC, Al/Ni-Ae e Al/Ni-Ae-NTC, a predominância de vales na superfície podem contribuir para a hidrofobicidade, pois as cavidades podem aprisionar o ar, e reduzir contato com a água.

Embora a condição Ni/Ni-NTC tenha apresentado valor negativo, este é muito próximo de zero, correspondendo a predominância baixa de vales. O RS_{sk} da Al/Ni-NTC foi positivo, ressaltando a presença de picos. A alteração da superfície de deposição deve ter contribuído para este comportamento.

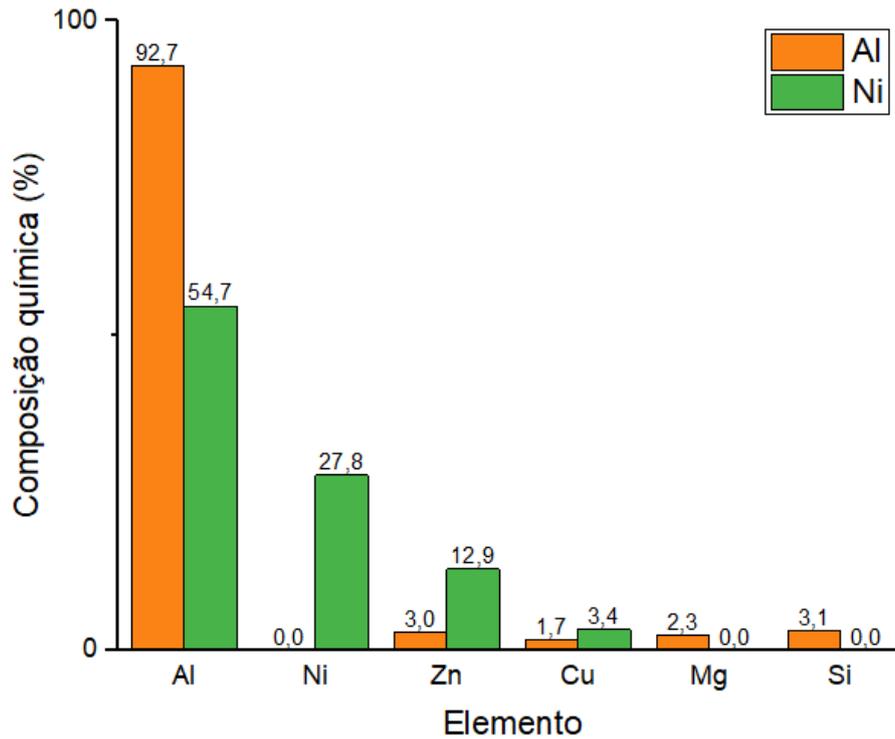
O RS_{ku} , conhecido como Kurtosis, avalia o achatamento da distribuição. Para valores de $RS_{ku} > 3$, a distribuição apresenta picos mais pontiagudos e vales mais profundos, enquanto que $RS_{ku} < 3$ sugerem uma distribuição mais achatada e com maiores diâmetros (GADELMAWLA, E. S. et al. 2002). As condições que apresentaram $RS_{ku} > 3$ foram Ni, Ni/Ni-NTC, Ni/Ni-Ae-NTC, Al/Ni-Ae e Al/Ni-Ae-NTC, indicando a predominância de picos mais pontiagudos, as demais condições apresentaram picos e vales com maior diâmetro. A geometria mais pontiaguda dos picos favorece a hidrofobicidade, pois pode reduzir a área de contato real com a água.

Portanto, a associação de $RS_{sk} < 0$ e $RS_{ku} > 3$, para as condições estudadas, sugerem a formação de uma textura que tende a minimizar o contato com a água e maximizar a interação com o ar, resultado semelhante foi encontrado por Sharifi et al., que conseguiram ângulos de contato e de deslizamento de $156^\circ \pm 1^\circ$ e $8^\circ \pm 1,3^\circ$, respectivamente. Assim, espera-se que as condições Ni/Ni-Ae, Ni/Ni-Ae-NTC, Al/Ni-Ae e Al/Ni-Ae-NTC, que atendem a condição de $RS_{sk} < 0$ e $RS_{ku} > 3$, apresentem o caráter super-hidrofóbico.

6.1.4 Análise composicional via EDS/EDX

A Figura 50 apresenta os dados referentes a composição elementar obtida pela técnica de fluorescência de raios-x para os sistemas Al (liga de alumínio) e Ni (liga de alumínio revestida com níquel).

Figura 50 – Composição química das condições Al e Ni



Fonte: O Autor (2023).

Conforme pode ser observado, os elementos de liga identificados para a liga de alumínio 7050 foram Zn, Cu, Mg e Si, que estão em concordância à composição apresentada por VARGEL (2021) e DURSUN (2014), que foi apresentada anteriormente na Tabela 1.

A análise do revestimento “Ni” indica que houve incorporação de níquel metálico sobre a superfície, sendo identificado uma concentração expressiva de Ni (27,8%). Contudo, através dos dados observados, foi identificado na amostra revestida (Ni) tanto a presença de alumínio, quanto de alguns elementos de liga como Zn e Cu, indicando que o revestimento apresentava porosidade, descontinuidade ou outros tipos de defeitos superficiais, possibilitando detecção de elementos presentes do substrato.

Esse resultado pode ser reafirmado por meio da análise conjunta da micrografia obtida por MEV para amostra Ni. Conforme mencionado anteriormente o revestimento de níquel nesta condição apresentou diferentes formas de defeitos superficiais, justificando-se assim, a detecção expressiva de alumínio.

O teor de zinco e cobre superior ao do próprio substrato ao analisar a superfície recoberta com níquel, pode estar associada a regiões de heterogeneidade da própria liga, apresentando áreas seletivas de concentrações desses elementos que foram detectados por meio das regiões de fissuras identificadas nas micrografias.

Esses resultados reforçam a importância e necessidade de aplicação de uma segunda camada de depósito sobre o revestimento da condição “Ni”, para garantir a selagem da superfície revestida e impedir que áreas do substrato permaneçam expostas.

Uma vez que as demais amostras apresentavam uma superfície pulverulenta, não puderam ser testadas no equipamento de EDX e foram analisadas por EDS, estando os resultados dispostos na Figura 51.

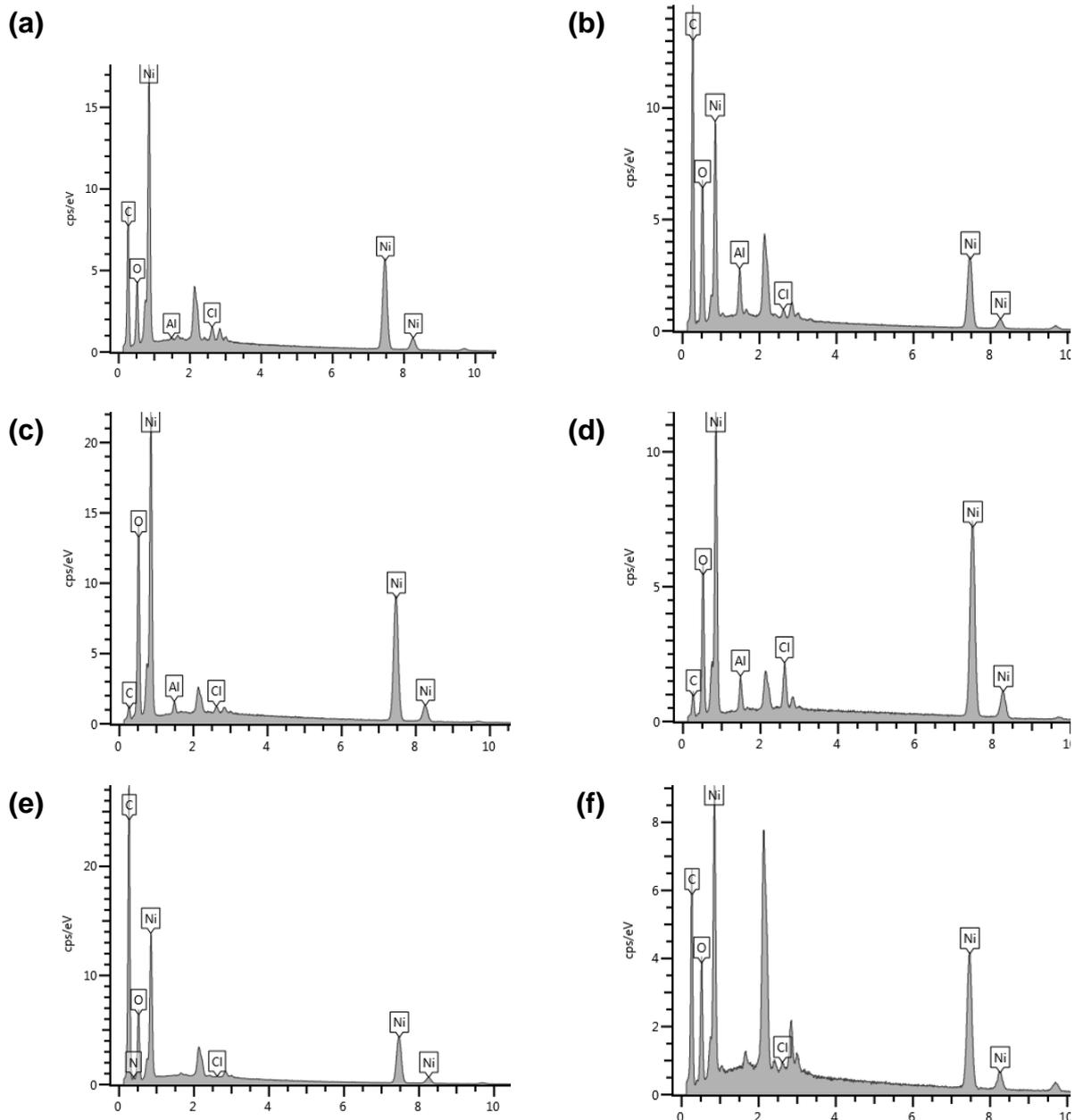
Todas as amostras apresentaram picos característicos do Ni, confirmando que houve incorporação desse metal por meio do processo de redução do Ni^{+2} sobre o substrato. Contudo, para as condições Al/Ni-Ae, Ni/Ni-Ae, Al/Ni-NTC e Ni/Ni-NTC (figuras 51 (a) a (d)) também foram identificados picos de alumínio, evidenciando a presença de poros e/ou outros tipos de defeitos nos revestimentos.

As condições Al/Ni-Ae-NTC e Ni/Ni-Ae-NTC, figuras 51 (e) e (f), não apresentaram picos de alumínio, sugerindo uma cobertura mais eficiente do substrato, impedindo que houvesse exposição dos elementos de liga do substrato de alumínio. Conforme foi apresentado anteriormente, os revestimentos nestas condições apresentaram revestimentos mais volumosos com camadas sobrepostas (figura 48(g) e (h)).

O elemento C pode estar associado a presença de estearato para o caso das amostras Ni/Ni-Ae e Al/Ni-Ae; à incorporação de NTC nas das amostras Ni/Ni-NTC e Al/Ni-NTC; e de forma associada a estes dois aditivos, para as amostras Ni/Ni-Ae-NTC e Al/Ni-Ae-NTC.

Uma análise complementar de FTIR foi realizada para identificação de grupamentos carboxalatos associados ao estearato de níquel formado e de abrasão, para identificar o aumento de resistência à abrasão associado à incorporação de NTC.

Figura 51 - Espectros de EDS das superfícies (a) Al/Ni-Ae, (b) Ni/Ni-Ae, (c) Al/Ni-NTC, (d) Ni/Ni-NTC, (e) Al/Ni-Ae-NTC e (f) Ni/Ni-Ae-NTC



Fonte: O Autor (2023).

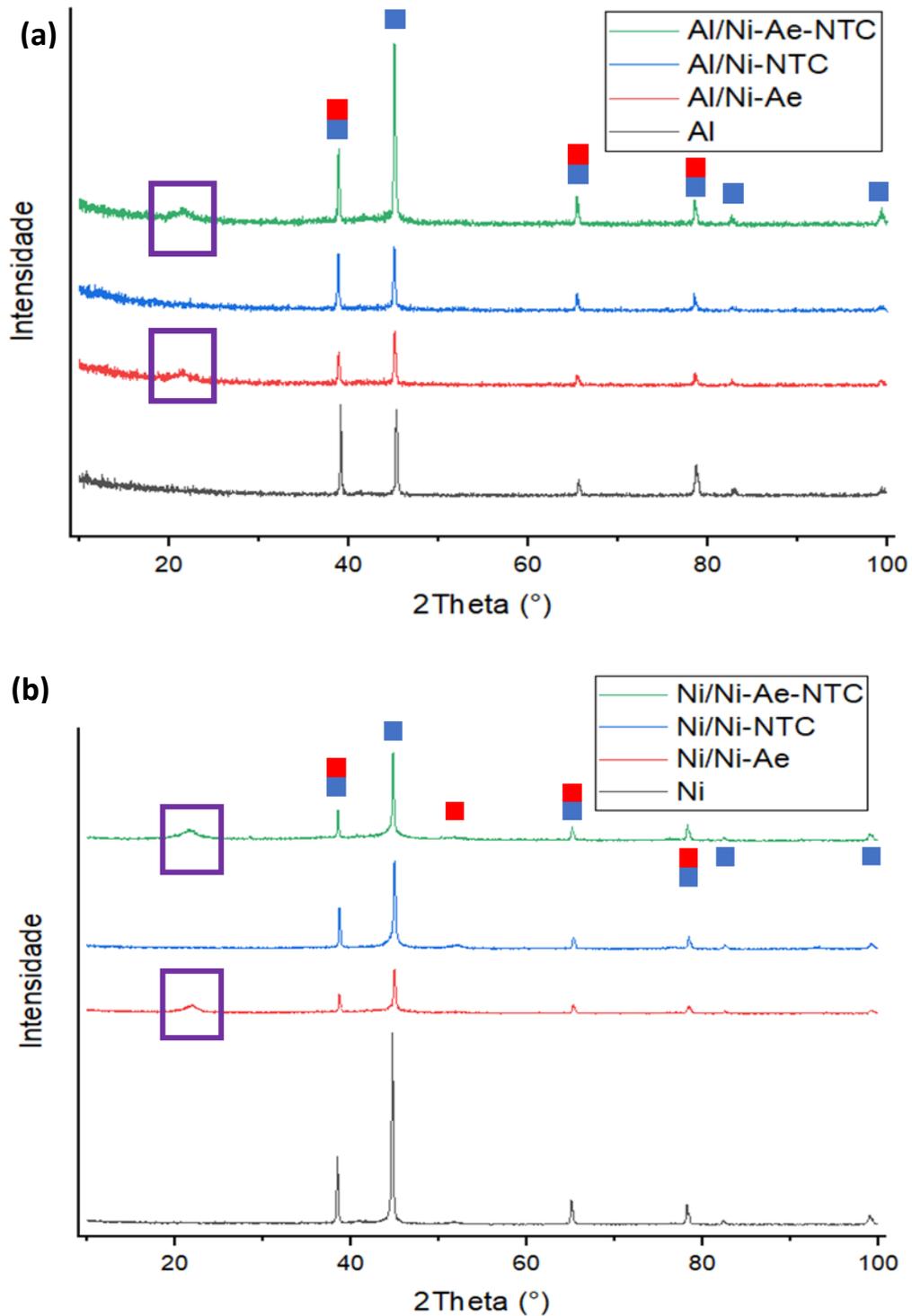
Para maior detalhamento da composição elementar dos revestimentos, pretende-se realizar o ensaio de EDS em linha, para análise da composição do substrato até a parte superior do revestimento. Com o corte transversal, as amostras poderão ser polidas e conseqüentemente, também será possível determinar a microdureza do material e o efeito da incorporação dos NTC nesta propriedade.

6.1.5 Determinação da composição cristalina por difração de raios-X (DRX)

As estruturas cristalinas presentes no revestimento foram analisadas através da técnica de Difração de raios-X, os resultados estão apresentados na figura 52. Os picos posicionados (2θ) em $38,48^\circ$, $44,80^\circ$, $65,26^\circ$, $78,26^\circ$, $82,57^\circ$ e $99,34^\circ$ estão relacionados respectivamente, aos planos (111), (111), (200), (220), (311), (111), (200) da estrutura cúbica do alumínio (HASSAN et al., 2023; ALMOIQLI et al., 2023; WANG e GUO, 2018). O níquel apresentou picos característicos também localizados nos picos e seus planos associados $44,80^\circ$ (111), $52,92^\circ$ (200), $65,26^\circ$ (200) e $78,26^\circ$ (220), portanto pode ser concluído que houve participação de ambos compostos para formação do revestimento (XU et al., 2019; CHEN et al., 2012).

Os revestimentos da condição “Ni” apresentaram o pico $51,92^\circ$ referente ao plano (200) do níquel, figura 52(a). As condições Ni/Ni-Ae, Ni/Ni-Ae-NTC, Al/Ni-Ae e Al/Ni-Ae-NTC, que mostraram a presença de um pico $2\theta = 21,80^\circ$ (002) podendo estar relacionado ao carbono presente nas cadeias de estearato de níquel, figura 52 (a) e (b) (XIONG et al., 2017; EL MEL et al., 2010). Para facilitar o entendimento, os quadrados azuis são referentes aos picos de alumínio, os vermelhos aos picos referentes ao níquel, o quadrado roxo está relacionado a estrutura carbonada, oriunda do ácido esteárico.

Figura 52 - Padrões de DRX das condições (a) Al/Ni-Ae-NTC, Al/Ni-NTC, Al/Ni-Ae, Al e (b) Ni/Ni-Ae-NTC, Ni/Ni-NTC, Ni/Ni-Ae, Ni



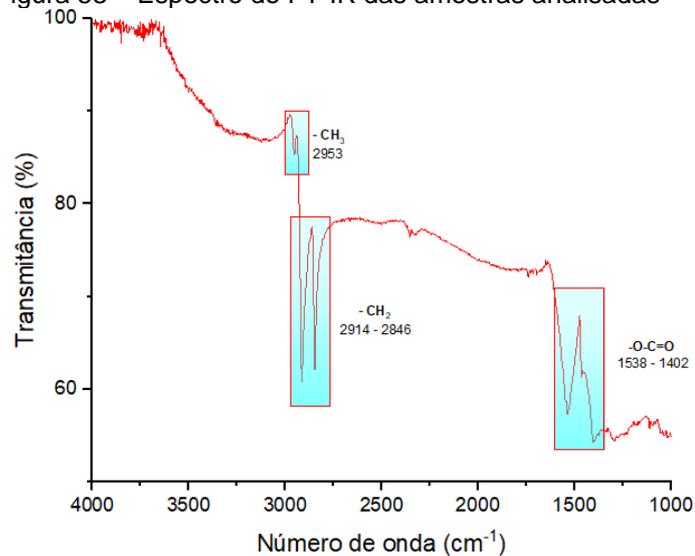
Fonte: O Autor (2023).

Serão realizados tratamentos de dados para identificação da influência da incorporação dos aditivos (NTC e ácido esteárico) nos planos preferenciais e textura cristalográfica.

6.1.6 Análise de espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier (FTIR)

As condições analisadas pela técnica de FTIR foram Al/Ni-Ae, Al/Ni-Ae-NTC, Ni/Ni-Ae, Ni/Ni-Ae-NTC porque tinham como precursor o ácido esteárico, assim sendo, todas estas condições apresentaram o mesmo espectro de FT-IR, representado na figura 53. Existem três regiões destacadas no gráfico que são a banda caracterizada pelo número de onda 2953 cm^{-1} , que corresponde a vibração de estiramento do grupo metila ($-CH_3$), (XU et. al., 2016) vibrações de estiramento e flexão de ligações do grupo ($-CH_2$) (XU et. al., 2016) podem ser vistas em torno das bandas 2914 e 2846 cm^{-1} , outra região de destaque é a banda de estiramento em torno das bandas 1538 e 1402 cm^{-1} associado ao grupo funcional carboxilato ($-O-C=O^-$). A ausência de um pico em 1700 cm^{-1} , associado ao grupo $-COOH$, e a presença forte do pico relacionado ao grupo carboxilato sugerem que as moléculas de ácido esteárico reagiram com o níquel e formaram um complexo iônico de estearato de níquel incorporados ao revestimento (CHEN et al., 2013).

Figura 53 – Espectro de FT-IR das amostras analisadas



Fonte: O Autor (2023).

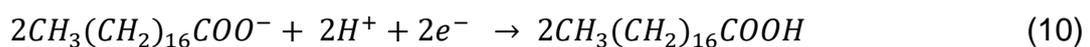
6.2 MECANISMO DE FORMAÇÃO DAS SHF COM NTCPM

Os NTCs podem facilitar a adesão do material eletrodepositado e ainda atuam como agentes nucleadores dos íons metálicos, e promovem uma distribuição mais uniforme das partículas no revestimento. Guo et al. (2008) descreveram o mecanismo de eletrodeposição de cloreto de níquel hexahidratado, NTCPM e ácido esteárico (ARS), em solução etanólica. De acordo com os pesquisadores, o mecanismo de eletrodeposição ocorre de acordo com as etapas descritas a seguir:

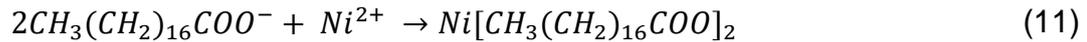
- I. Os nanotubos de carbono presentes na solução atuam como agentes facilitadores de nucleação de níquel metálico devido ao seu formato delgado e boa condutividade elétrica, e aqueles que estiverem nas proximidades do cátodo são incorporados mais facilmente ao revestimento pela ação da corrente elétrica no níquel metálico e no estearato (GUO et al., 2023; KARSLIOGLU e AKBULUT, 2015).
- II. Redução dos íons de níquel: os íons de níquel presentes na solução são reduzidos e depositam-se na superfície do cátodo juntamente com os nanotubos de carbono, por meio da equação 9.



- III. Oxidação do ácido esteárico: O ácido esteárico perde dois elétrons liberando íons de hidrogênio, carboxilato e elétrons. A equação 10 mostra a reação de oxidação deste ácido.

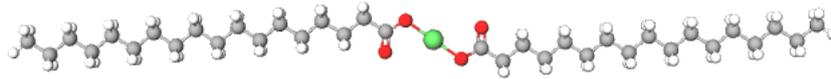


- IV. Os ânions carboxilatos unem-se ao cátion de níquel presente na solução formando o níquel carboxilato ou estearato de níquel, conforme demonstrado pela equação 11.



O estearato de níquel, figura 54, é então atraído no sentido das cargas negativas (cátodo) e se deposita sobre o níquel metálico revestindo a superfície.

Figura 54 - Estrutura molecular do estearato de níquel



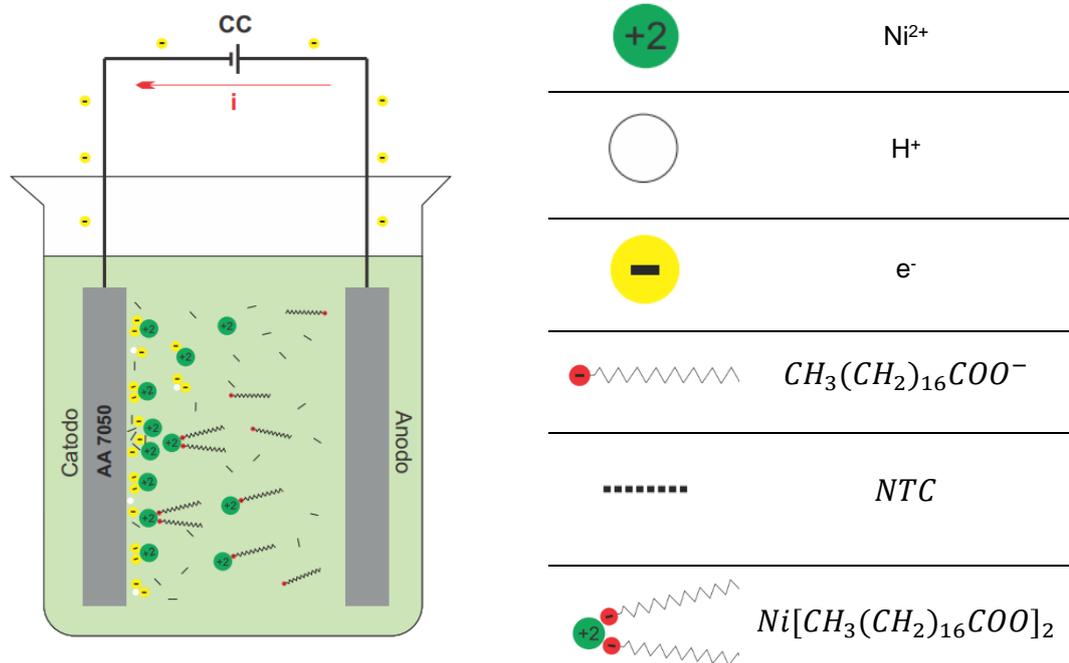
Fonte: O Autor (2023).

V. O hidrogênio presente na solução também se reduz para formar hidrogênio gasoso. Esta reação é conhecida como evolução de hidrogênio e está apresentada na Equação 12.



A figura 55 representa de maneira ilustrativa o mecanismo descrito anteriormente. O campo eletromagnético promove o deslocamento das partículas para a superfície do cátodo, a imagem mostra a formação de níquel metálico a partir dos cátions de níquel e a deposição de carboxilato de níquel. Nanotubos mais próximos à superfície do cátodo são incorporados com maior facilidade ao revestimento (DJOUANI e QIAN, 2018, ORIŇÁKOVÁ et al., 2006).

Figura 55 - Representação gráfica das reações que ocorrem durante a eletrodeposição do níquel



Fonte: O Autor (2023).

Inicialmente, uma camada de níquel metálico é formada na superfície do cátodo, os NTCPM que estiverem nas proximidades atuam como agente facilitadores da nucleação de níquel ajudando a formar mais níquel metálico. O estearato de níquel é adsorvido na superfície do níquel metálico reduzido, carregando consigo nanotubos de carbono do interior da solução. Além disso, os NTCPM aumentam a rugosidade e reduzem a energia superficial, possibilitando o aumento do ângulo de contato e de deslizamento (ZHOU et al., 2018; XU et al., 2016). Este é o mecanismo de formação dos revestimentos de Ni associado ao ácido esteárico e NTC de forma conjunta (Al/Ni-Ae-NTC e Ni/Ni-Ae-NTC).

6.3 AVALIAÇÃO DA MOLHABILIDADE DAS SUPERFÍCIES

A tabela 7 apresenta resultados de ângulos de contatos e de deslizamento obtidos para a liga AA7050 e para as diferentes condições de revestimento investigadas.

Tabela 7 - Características hidrofóbicas das superfícies

Condição	Ângulo de contato (°)	Desvio padrão (°)	Ângulo de deslizamento (°)	Desvio padrão (°)	Tipo de superfície
Ni	30,53	0,21	> 10	1	Hidrofílica
Ni/Ni-Ae	153,27	3,75	1	1	Super-hidrofóbica
Ni/Ni-NTC	8,23	0,47	1	1	Super-hidrofílica
Ni/Ni-Ae-NTC	158,35	2,55	1	1	Super-hidrofóbica
Al	15,42	0,14	> 10	1	Super-hidrofílica
Al/Ni-Ae	153,34	3,87	1	1	Super-hidrofóbica
Al/Ni-NTC	7,38	1,52	1	1	Super-hidrofílica
Al/Ni-Ae-NTC	154,34	3,01	1	1	Super-hidrofóbica

Fonte: O Autor (2023).

Como pode ser visualizado as amostras contendo ácido esteárico, seja sozinho (condições Ni/Ni-Ae e Al/Ni-Ae) como aditivo ou associado ao NTC (Ni/Ni-Ae-NTC e Al/Ni-Ae-NTC) foram as que apresentaram maiores valores de ângulo de contato. A condição Ni/Ni-Ae-NTC foi a que alcançou maior valor ($CA = 158^\circ \pm 2^\circ$).

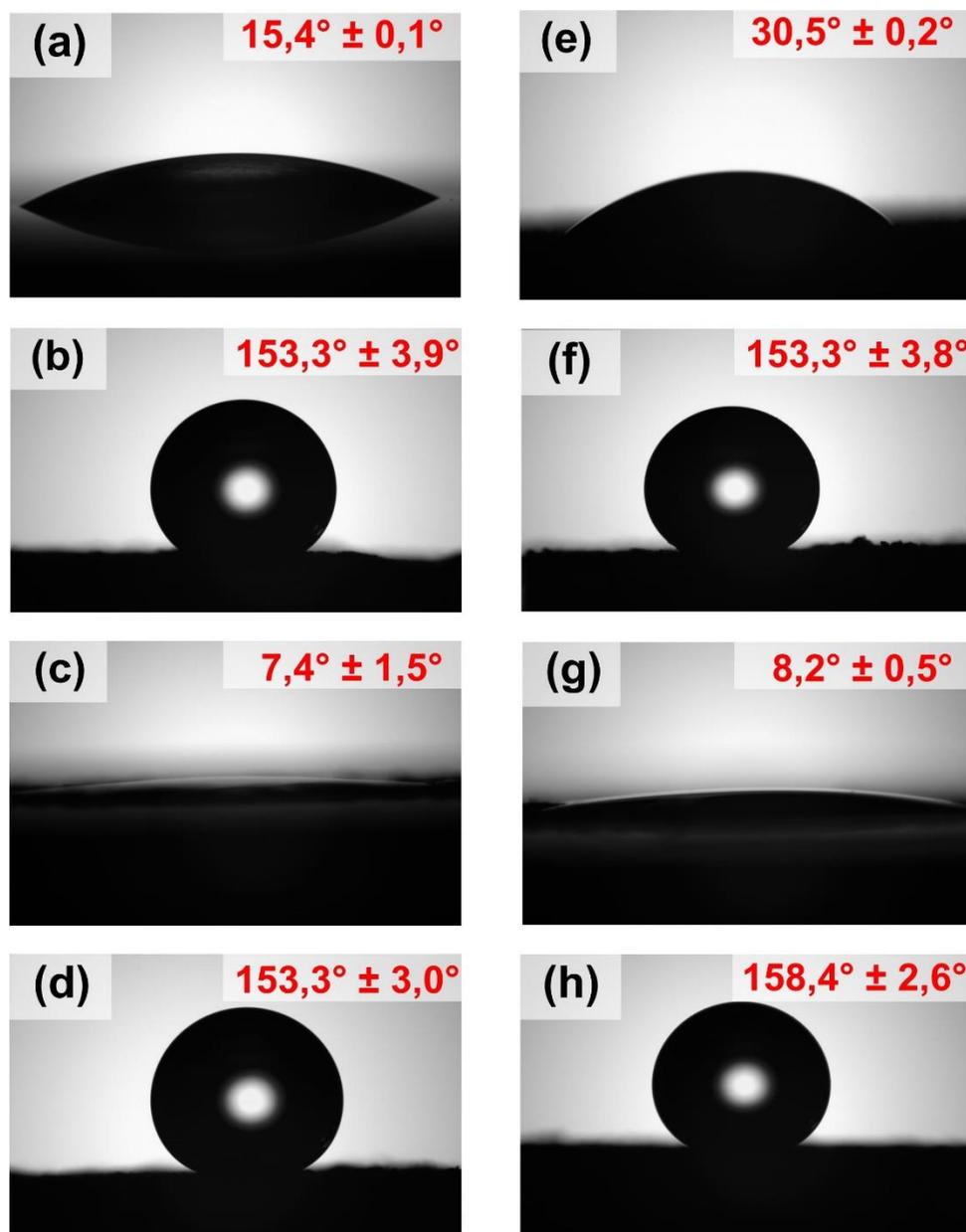
O ácido esteárico atua com um agente redutor de energia de superfície eficiente, por apresentar uma cadeia carbônica longa que promove o caráter de repelência à água. Associado a isso a morfologia obtida para esses revestimentos, corresponde a estruturas micro-nanométricas que associadas ao ARS conferem o caráter super-hidrofóbico a essas superfícies. A formação do estearato de níquel nos revestimentos Al/Ni-Ae, Ni/Ni-Ae, Al/Ni-Ae-NTC e Ni/Ni-Ae-NTC que pôde ser evidenciada através dos ensaios de FTIR, foi fundamental para obtenção do caráter super-hidrofóbico dessas condições de revestimentos.

As estruturas Al/Ni-NTC e Ni/Ni-NTC, apesar de apresentarem também uma estrutura micro-nanométrica, na ausência do ARS, tiveram um comportamento super-hidrofílico ($CA = 0^\circ$), com espalhamento total da gota de água. Apesar da grande área superficial dos revestimentos conferida pela presença dos nanotubos de carbono e

uma elevada capacidade de nucleação criando a formação de *cluster* e dendritos, observa-se que a associação com o agente redutor de energia de superfície foi essencial para obter propriedades super-hidrofóbicas.

A figura 56 mostra imagens de uma gota de água sobre as superfícies das condições estudadas.

Figura 56- Ângulos de contato das superfícies (a) Al, (b) Al/Ni-Ae, (c) Ni/Ni-NTC, (d) Al/Ni-Ae-NTC, (e) Ni, (f) Ni/Ni-Ae, (g) Ni/Ni-NTC, (h) Ni/Ni-Ae-NTC



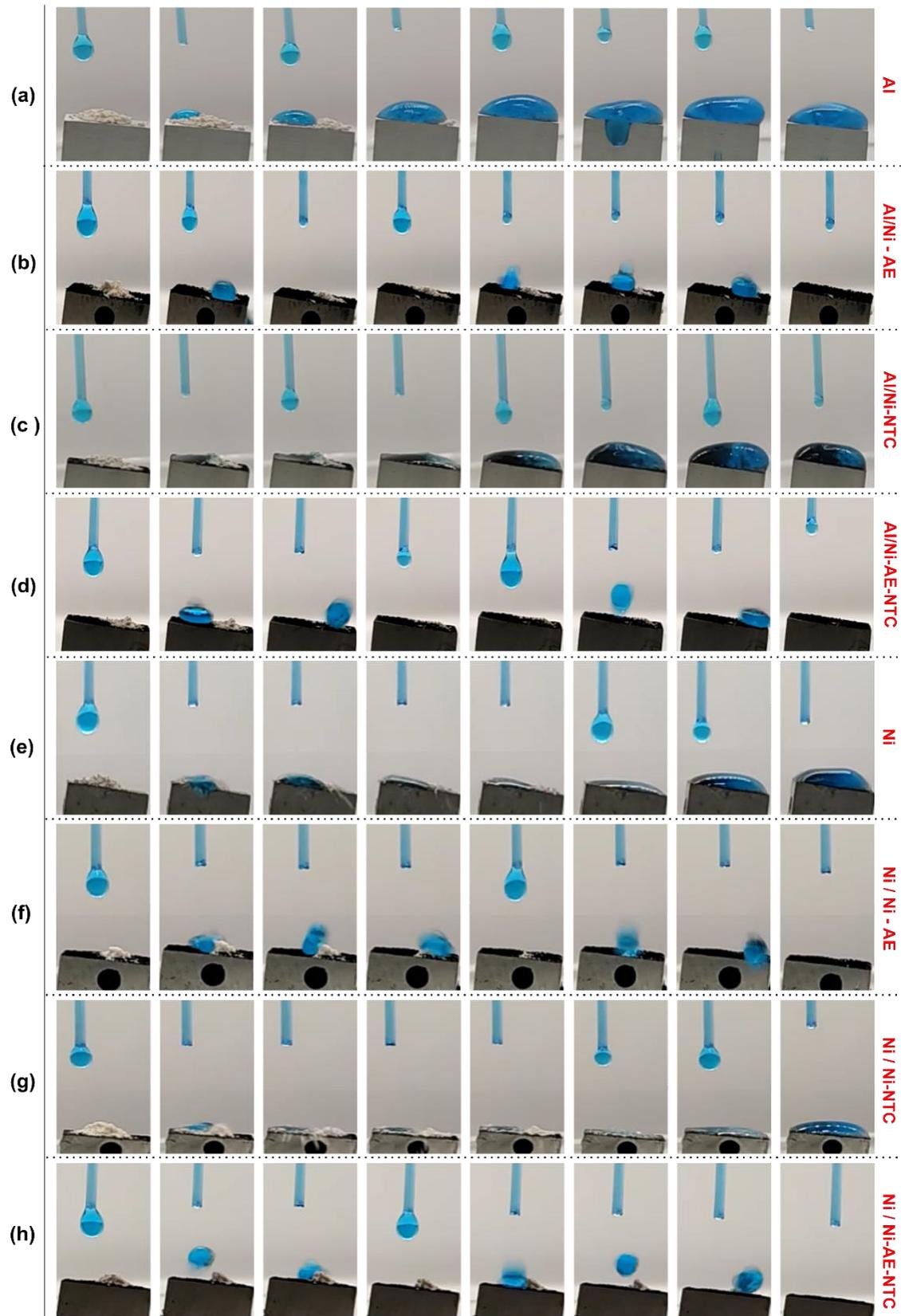
Fonte: O Autor (2023).

- **Teste de autolimpeza**

Quando a gota atinge a superfície do alumínio, ela se espalha sobre a sujeira ou a superfície, mas não rola, fazendo com que os particulados permaneçam no corpo de prova. Isso ocorre porque a energia superficial do alumínio é maior do que a energia das ligações da solução de água com azul de metileno, figuras 57(a), (c) e (g) (WU et al., 2021).

Por outro lado, na superfície super-hidrofóbica autolimpante, a aderência entre a sujeira e a superfície é mais fraca do que entre a gota d'água e a sujeira. Isso ocorre porque a superfície super-hidrofóbica apresenta um ângulo de contato elevado com a água, o que significa que a gota de água não adere à superfície, conforme observado nas figuras 57(b), (d), (f) e (h) (RASITHA et al., 2022; WU et al., 2021).

Figura 57 – Testes de autolimpeza superfícies (a) Al, (b) Al/Ni-Ae, (c) Ni/Ni-NTC, (d) Al/Ni-Ae-NTC, (e) Ni, (f) Ni/Ni-Ae, (g) Ni/Ni-NTC, (h) Ni/Ni-Ae-NTC



Fonte: O Autor (2023).

Mirzadeh et al. estudaram o efeito do ácido esteárico nas propriedades de autolimpeza de um revestimento aplicado sobre placas de titânio, foi constatado que a presença do ácido graxo foi essencial para remover a sujeira e limpar a superfície. Outros autores também obtiveram os mesmos resultados (YU et al., 2023; RASITHA et al., 2022; WU et al., 2021).

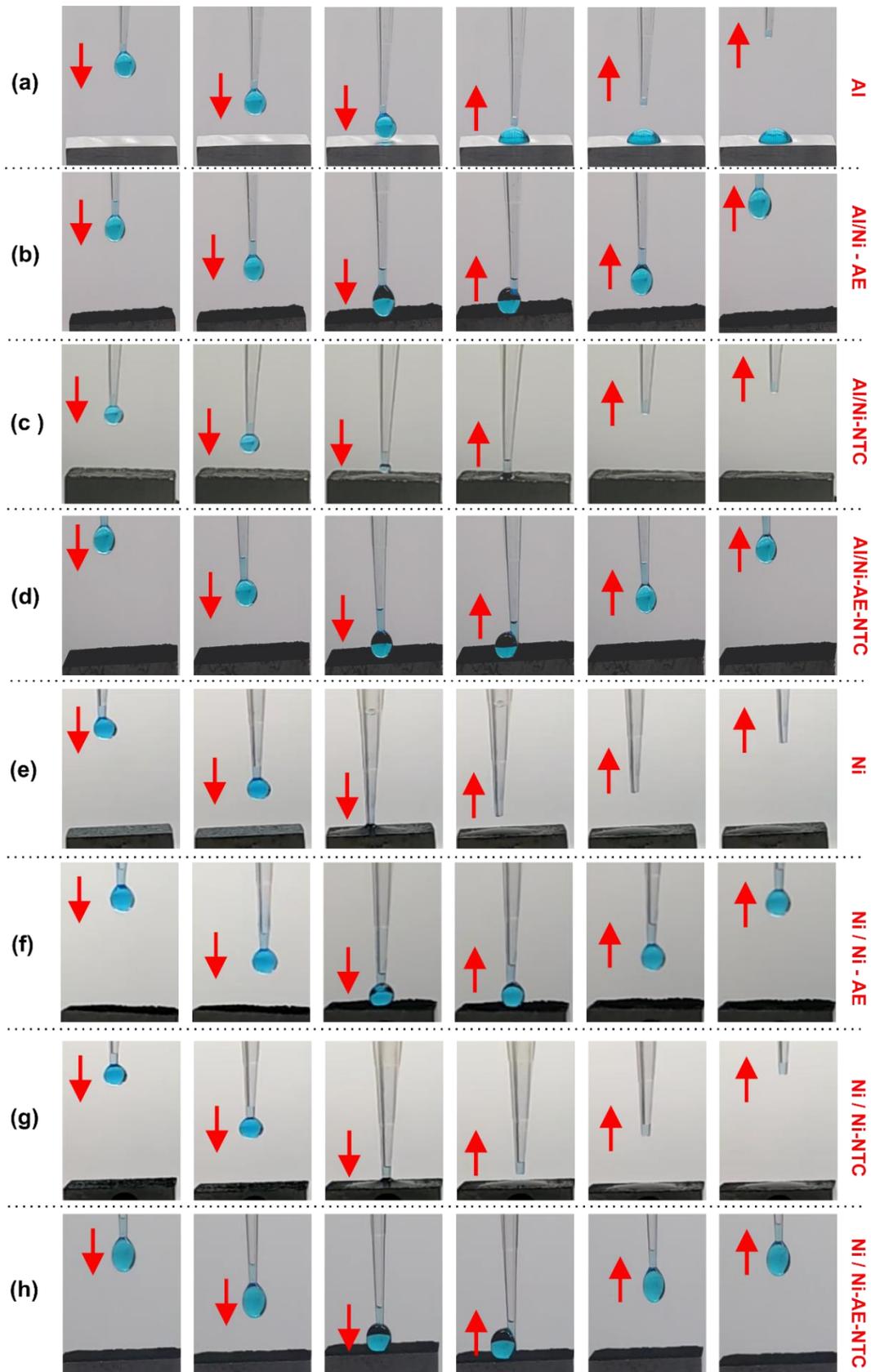
- **Testes de adesão**

Ao aproximar a gota lentamente sobre a superfície do alumínio, percebe-se que ela ficou aderida na superfície. Isso ocorreu porque a energia superficial do alumínio é maior do que a energia das ligações da solução de água com azul de metileno, figuras 58 (a), (c) e (e). Nas demais condições, notou-se comportamento distinto, onde a gota não aderiu à superfície. Esse efeito é atribuído à presença do ácido esteárico e à rugosidade superficial, que mantiveram a energia superficial inferior à energia de ligação das moléculas da água.

O ângulo de contato elevado e os ângulos de deslizamentos baixos nas condições Al/Ni-Ae, Al/Ni-Ae-NTC, Ni/Ni-Ae e Ni/Ni-Ae-NTC apresentam relação com a adesividade da gota à superfície, conforme apresentado nas figuras 58.(b),(d),(f) e (h). Quanto maior o ângulo de contato, menor é a aderência do líquido à superfície. Portanto, se a superfície for super-hidrofóbica, o ângulo de contato da gota de líquido será alto, demonstrando a indicando a baixa aderência à superfície (YU et al., 2023).

Inclusive a gota foi facilmente separada da superfície super-hidrofóbica sem deixar nenhum resíduo visível, e a gota de água até mesmo se desviava para o lado da agulha durante o processo de deformação, demonstrando a baixa aderência à superfície (WANG et. al., 2021).

Figura 58 – Testes de adesão superficial de gota (a) Al, (b) Al/Ni-Ae, (c) Ni/Ni-NTC, (d) Al/Ni-Ae-NTC, (e) Ni, (f) Ni/Ni-Ae, (g) Ni/Ni-NTC, (h) Ni/Ni-Ae-NTC



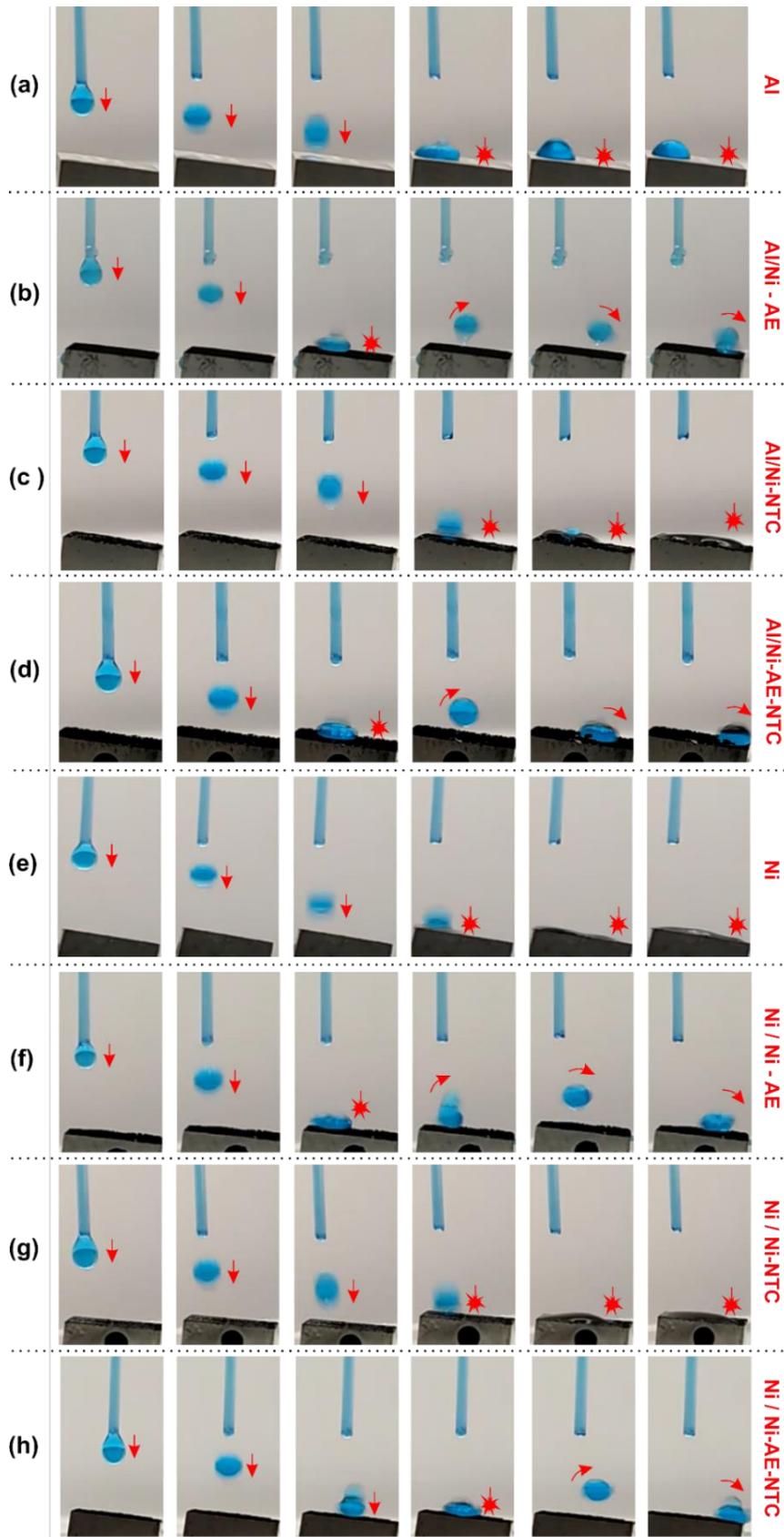
Fonte: O Autor (2023).

- **Teste de rolamento**

As condições representadas pelas figuras 59 (a), (c) e (g) apresentaram comportamentos semelhantes, a gota se desprende da seringa, e ao atingir a superfície, se espalha e deposita. A que a gota atinge a superfície, a energia cinética na direção vertical é transferida para a direção radial, ao longo do plano, gerando o espalhamento da gota. O espalhamento da gota é resultado da transformação de energia cinética em energia superficial ou calor dissipado (LAAN et al., 2014). Esse efeito também está relacionado ao baixo ângulo de contato devido à ausência do ARS.

As superfícies super-hidrofóbicas, nas figuras 59 (b), (d), (f) e (h) apresentaram a mesma interação com a superfície, a gota cai da seringa atinge a superfície e ricocheteia completamente. Esse comportamento é característico em superfícies cujo ângulo de contato são superiores a 150° , a gota colide com a superfície e ao invés de se espalhar ou aderir completamente, ela retorna parcialmente a sua forma original, mantendo uma fração substancial da sua energia cinética e potencial antes da colisão. Em seguida a gota volta a atingir a superfície e perde altura inicial com relação ao plano, demonstrando o efeito de amortecimento e transferência de energia gradativo (ZHANG et al., 2021; KHOJASTEH et al. 2016; PATIL, BHARDWAJ, SHARMA, 2014).

Figura 59 – Teste de rolamento das condições (a) Al, (b) Al/Ni-Ae, (c) Ni/Ni-NTC, (d) Al/Ni-Ae-NTC, (e) Ni, (f) Ni/Ni-Ae, (g) Ni/Ni-NTC, (h) Ni/Ni-Ae-NTC

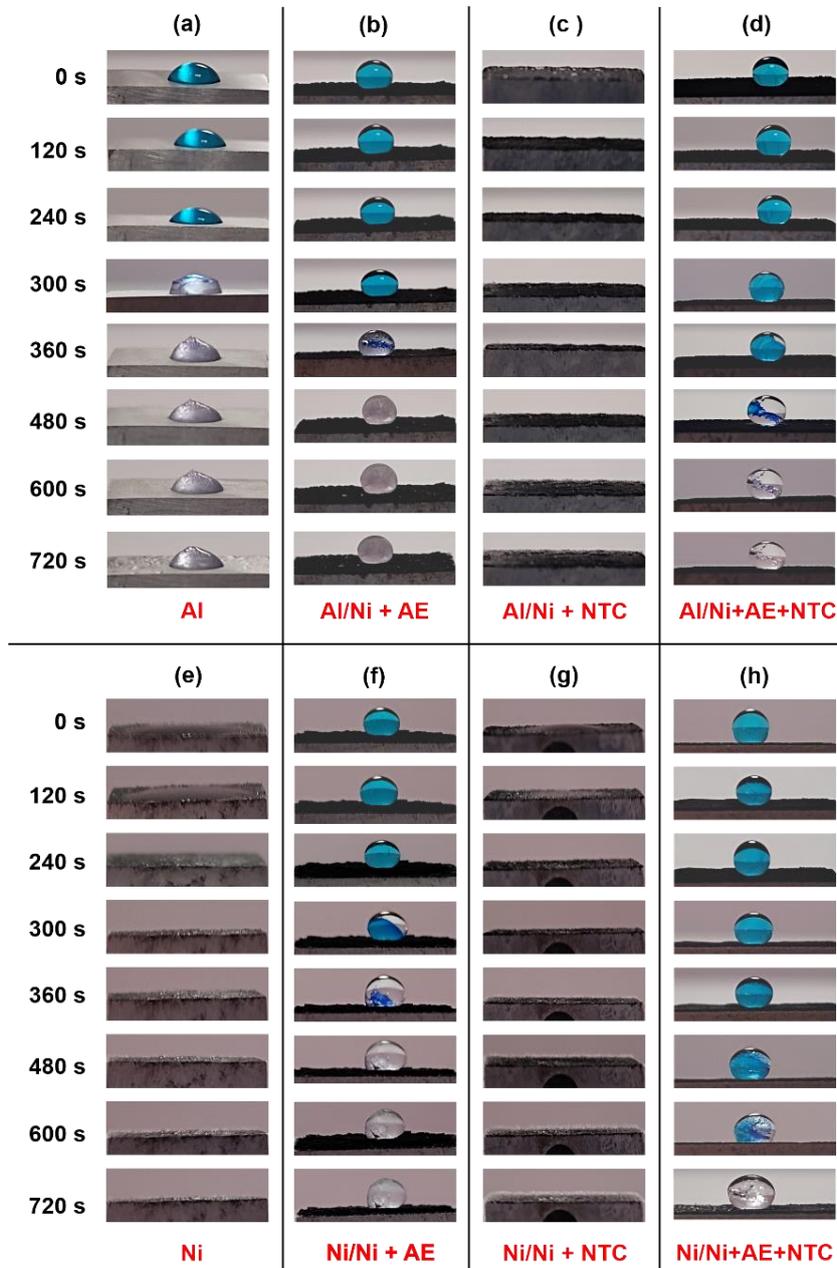


Fonte: O Autor (2023).

- **Teste de congelamento**

O tempo de congelamento foi medido para todas as condições, a fim de avaliar a influência da rugosidade superficial no congelamento de uma gota. O início do processo de congelamento é marcado pela mudança de cor da gota e aumento da opacidade (XIANG et al., 2020). Conforme observado na figura 60, o tempo de congelamento para cada superfície foi diferente para cada condição estudada.

Figura 60 – Teste de resistência ao congelamento das condições (a) Al, (b) Al/Ni-Ae, (c) Ni/Ni-NTC, (d) Al/Ni-Ae-NTC, (e) Ni, (f) Ni/Ni-Ae, (g) Ni/Ni-NTC, (h) Ni/Ni-Ae-NTC



Fonte: O Autor (2023).

A tabela 8 resume o tempo estimado de congelamento para cada uma das condições estudadas.

Tabela 8 - Tempos de congelamento das gotas

Condição	Tempo estimado de congelamento [segundos]
Al	360 ± 30
Al/ Ni + AE	480 ± 30
Al/ Ni + NTC	240 ± 30
Al/ Ni + AE + NTC	600 ± 30
Ni	240 ± 30
Ni/ Ni + AE	480 ± 30
Ni/ Ni + NTC	240 ± 30
Ni/ Ni + AE + NTC	720 ± 30

Fonte: O Autor (2023).

O maior tempo para congelamento da gota foi para a condição Ni/Ni+AE +NTC, de 720 segundos, seguido da condição Al/Ni+AE+NTC, de 600 segundos, ambas as condições apresentaram maiores ângulos de contato. As condições Al/Ni + AE e Ni/Ni + AE apresentaram ambas tempo estimado de congelamento, de cerca de 480 segundos, sendo seus ângulos de contato de valores muito aproximados. Os menores tempos de congelamento foram obtidos nas condições Al, Al/Ni + NTC, Ni e Ni/Ni + NTC, este resultado é coerente com os baixos ângulos de contato obtidos nestas condições (HE e GUO, 2021; XIANG et al., 2020; LI et al., 2018).

Em superfícies mais lisas, a área de contato é maior e a condução térmica é maximizada, conseqüentemente, a gota congela mais rapidamente. Em contrapartida, uma gota depositada sobre uma superfície no regime de Cassie-Baxter apresenta um tempo de congelamento aumentado devido ao ar preso abaixo da gota, que reduz o contato da superfície com a fase líquida. Além disso, o ar é um fraco condutor térmico e, em sinergia com a rugosidade superficial, irá dificultar a transferência de calor entre a superfície e o líquido (Liu et al., 2020).

A presença de nanotubos de carbono incorporados aos depósitos Al/Ni-Ae-NTC e Ni/Ni-Ae-NTC possibilitou a formação de uma estrutura mais compacta e

rugosa, aumentando o tempo de congelamento em até duas vezes em relação ao substrato.

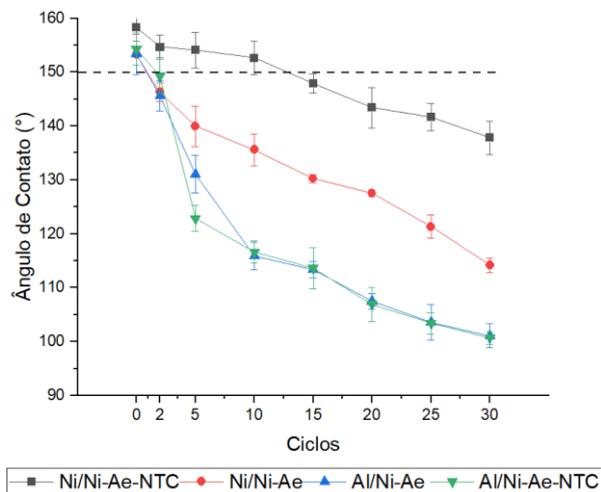
- **Desgaste versus molhabilidade**

Ensaio de desgaste foram realizados para avaliar a influência dos nanotubos de carbono na resistência e manutenção da super-hidrofobicidade no revestimento. O gráfico a seguir, figura 61, mostra o desempenho dos revestimentos mediante 30 ciclos de desgaste.

Como pode ser observado, até o trigésimo ciclo, todas as superfícies tornaram-se hidrofóbicas. A condição Ni/Ni-Ae-NTC demonstrou um desempenho superior, mantendo sua superhidrofobicidade até o décimo ciclo. Além disso, ela se mostrou cinco vezes mais resistente ao desgaste em comparação às demais condições.

As condições Al/Ni-Ae e Al/Ni-Ae-NTC demonstraram resultados inferiores em comparação com as condições Ni/Ni-Ae e Ni/Ni-Ae-NTC, isto ocorre porque os revestimentos Al/Ni-Ae e Al/Ni-Ae-NTC foram aplicados diretamente sobre o alumínio, que os torna menos aderentes. Mesmo o revestimento na condição Al/Ni-Ae-NTC tendo incorporado nanotubos de carbono, não apresentou resistência ao desgaste comparável à condição Ni/Ni-Ae-NTC. Essa diferença na aplicação dos revestimentos pode ter contribuído para a disparidade de desempenho observada. A resistência ao desgaste inferior da condição Ni/Ni-Ae em relação a Ni/Ni-Ae-NTC pode ser explicada pela ausência de nanotubos de carbono.

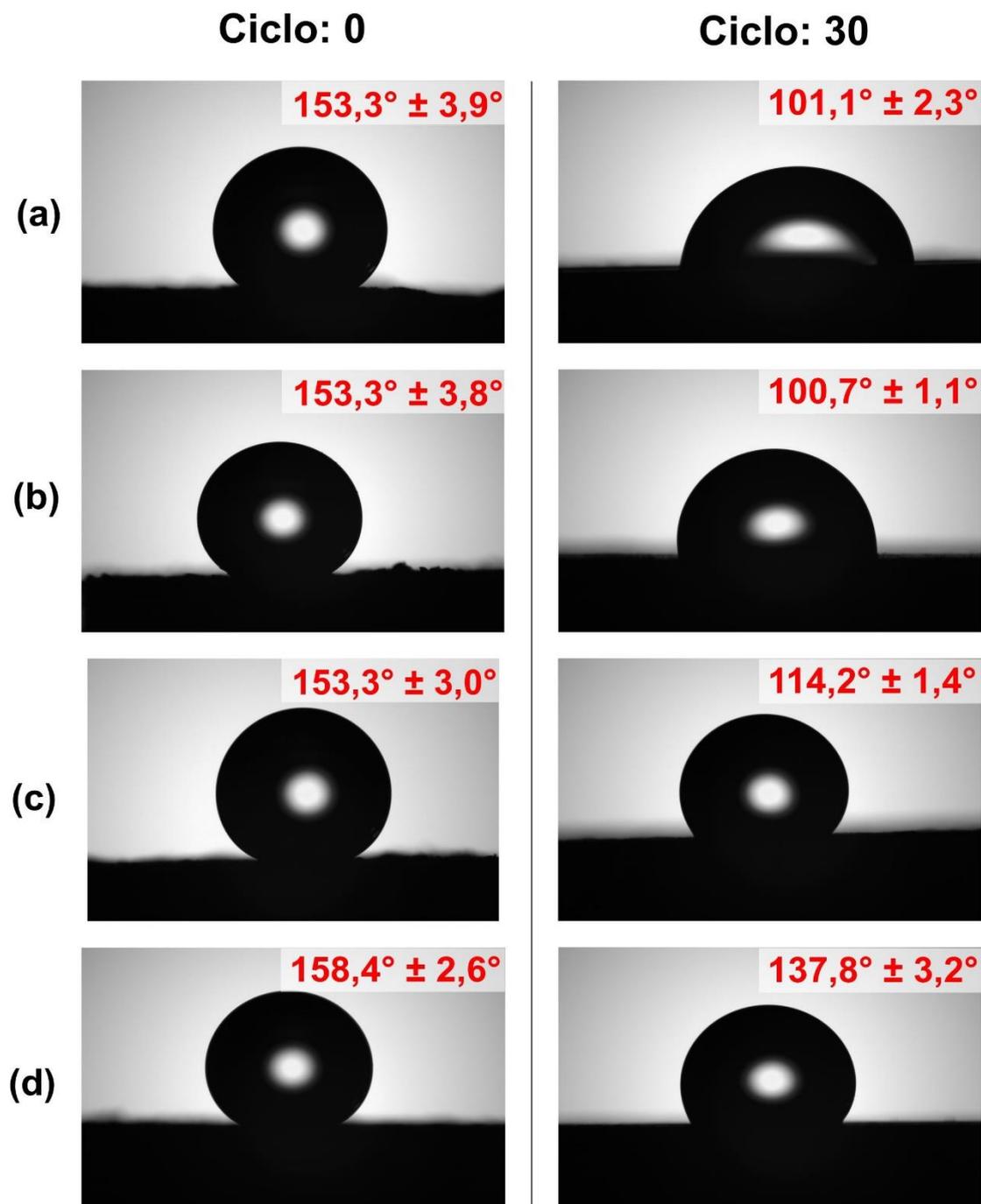
Figura 61 – Efeito do desgaste no ângulo de contato dos revestimentos



Fonte: O Autor (2023).

A imagem, figura 62, apresenta os revestimentos super-hidrofóbicos Ni/Ni-Ae, Ni/Ni-Ae-NTC, Al/Ni-Ae e Al/Ni-Ae-NTC antes do ensaio de desgaste e após 30 ciclos de desgaste.

Figura 62 – Revestimentos (a) Al/Ni-Ae, (b) Al/Ni-Ae-NTC, (c) Ni/Ni-Ae e (d) Ni/Ni-Ae-NTC antes e depois da abrasão



Fonte: O Autor (2023).

A alteração dos ângulos de contato em função do ensaio de desgaste é causada pela perda de material na superfície, e conseqüentemente modificação na estrutura micro-nanométrica e redução do teor do ARS incorporado.

O quadro 5, a seguir apresenta a redução percentual no ângulo de contato para os revestimentos supracitados.

Quadro 5 - Redução percentual no valor de CA após 30 ciclos em ensaio de desgaste

Condição de Revestimento	Redução Percentual no valor de AC
Ni/Ni-Ae	25,49%
Ni/Ni-Ae-NTC	12,97%
Al/Ni-Ae	34,07%
Al/Ni-Ae-NTC	34,76%

Fonte: O Autor (2023).

Comparando-se as condições Ni/Ni-Ae e Ni/Ni-Ae-NTC, observa-se que a presença do NTC de carbono no revestimento propiciou uma resistência ao desgaste superior.

Em relação aos revestimentos Ni/Ni-Ae-NTC e Al/Ni-Ae-NTC, observa-se que o efeito da superfície, partindo da liga de alumínio (Al/Ni-Ae-NTC) ou do alumínio revestido com níquel puro (Ni/Ni-Ae-NTC), obtêm-se melhor desempenho para o substrato previamente revestido com Ni.

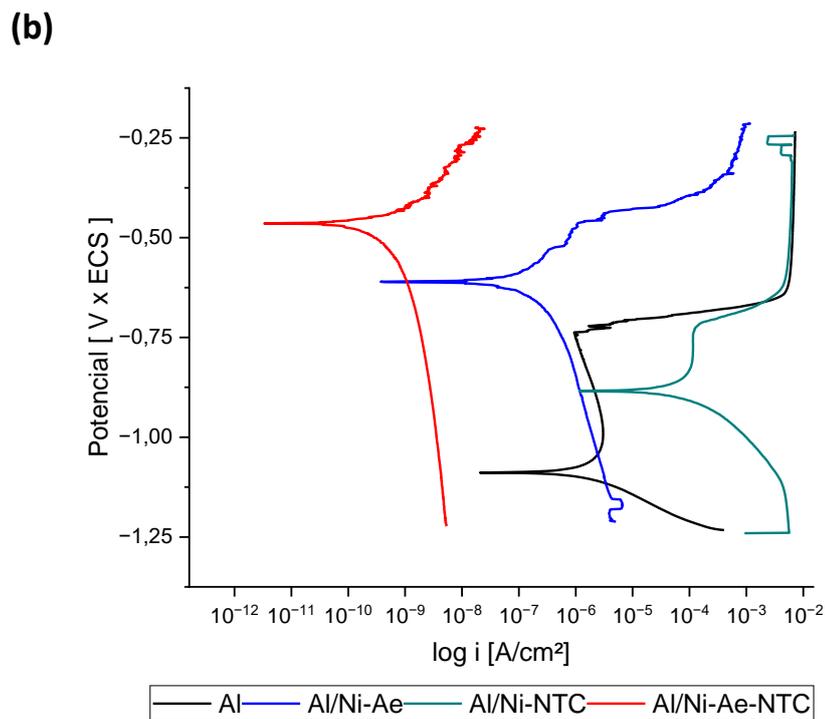
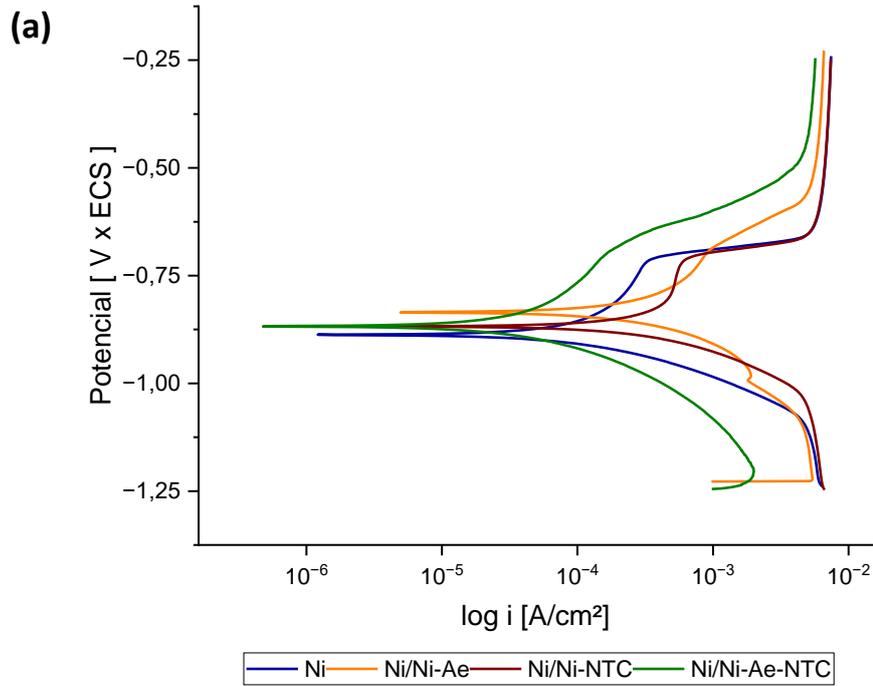
Para melhor compreensão dos fenômenos, pretende-se fazer os ensaios para as condições Al/Ni-NTC e Ni/Ni-NTC, visando identificar o efeito do NTC sozinho nos revestimentos aplicados diretamente sobre o alumínio e sobre a camada prévia de níquel puro, bem como avaliar a morfologia de todas as superfícies por MEV após os ensaios de desgaste, para comparar com as condições iniciais de superfície.

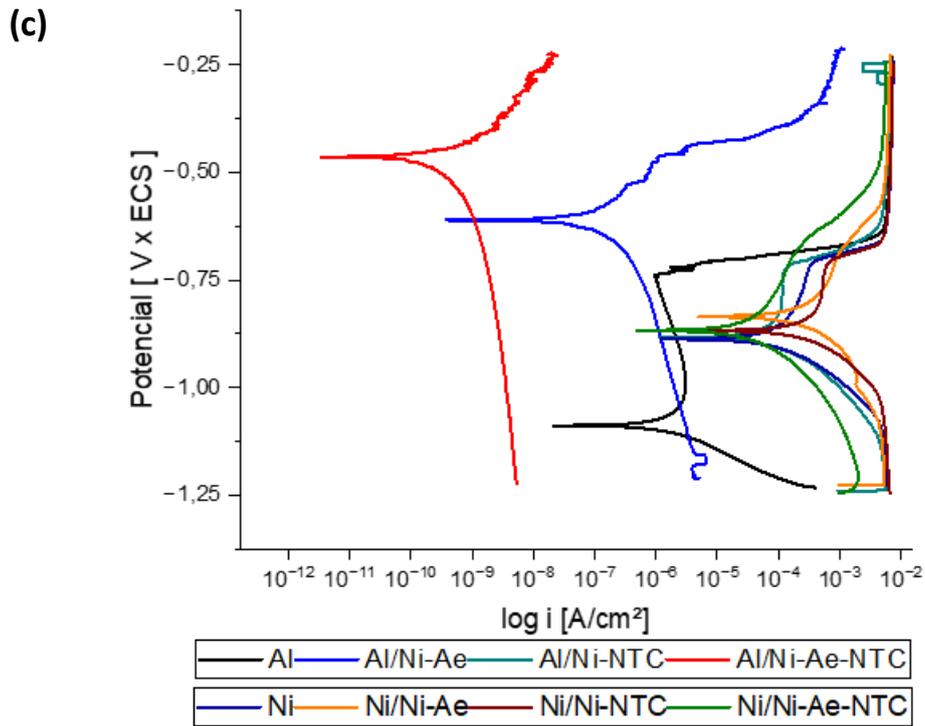
6.4 COMPORTAMENTO EM RELAÇÃO A CORROSÃO

A resistência à corrosão de todas as condições foi avaliada através do ensaio de polarização potenciodinâmica linear em meio salino aquoso (NaCl 3,5%), utilizando

eletrodo de referência de calomelano saturado (ECS). Os resultados estão expressos nos gráficos a seguir, figura 63.

Figura 63 - Curvas de polarização das condições (a) Ni, Ni/Ni-Ae, Ni/Ni-NTC e Ni/Ni-Ae-NTC (b) Al, Al/Ni-Ae, Al/Ni-NTC, Al/Ni-Ae-NTC e (c) todas as condições





Através da intersecção das retas catódicas e anódicas de Tafel, foram obtidos os pares (E_{corr} e i_{corr}) de cada condição estudada, estes valores estão apresentados no Tabela 9, a seguir.

Tabela 9 - Resultados do potencial de corrosão e da corrente de corrosão

Condição	E_{corr} [V]	i_{corr} [A/cm ²]
Ni	-0,887	$1,5600 \times 10^{-5}$
Ni/Ni-Ae	-0,850	$3,1042 \times 10^{-5}$
Ni/Ni-NTC	-0,868	$3,2943 \times 10^{-4}$
Ni/Ni-Ae-NTC	-0,873	$2,6826 \times 10^{-5}$
Al	-1,0884	$1,7337 \times 10^{-6}$
Al/Ni-Ae	-0,613	$7,4282 \times 10^{-8}$
Al/Ni-NTC	-0,884	$3,0658 \times 10^{-5}$
Al/Ni-Ae-NTC	-0,465	$1,7713 \times 10^{-10}$

Fonte: O Autor (2023).

As condições Al/Ni-Ae e Al/Ni-Ae-NTC demonstraram desempenho superiores, apresentando valores de potencial de corrosão mais positivos e menores valores de densidade de densidade de corrente corrosão.

A condição Al/Ni-Ae-NTC foi a que apresentou melhor comportamento de resistência à corrosão ($E_{\text{corr}} = -0,465 \text{ V}$ e $i_{\text{corr}} = 1,7713 \times 10^{-10} \text{ A/cm}^2$). Esse comportamento pode estar associado à presença do NTCPM que potencializou a formação do estearato de níquel, conferindo caráter super-hidrofóbico ao revestimento, e desse modo, dificultando o acesso do eletrólito ao substrato. Apesar do ângulo de contato ter sido superior para o revestimento Ni/Ni-Ae-NTC ($CA = 158,35^\circ \pm 2,6^\circ$), este não apresentou o melhor comportamento de resistência à corrosão. Esse comportamento pode estar associado a imperfeições, já previamente relatadas, que foram observadas no sobre o revestimento à base de níquel puro.

Por último, a condição Al/Ni-NTC apresentou menor desempenho, o que pode ser associado à ausência do ARS no revestimento, facilitando a formação da pilha eletroquímica.

Ressalta-se ainda que o níquel é catódico em relação ao alumínio, desse modo imperfeições no revestimento irão favorecer a corrosão da liga. Desse modo acredita-se que a tentativa de criar um revestimento de base, requer um estudo mais detalhado, tentando obter um revestimento mais uniforme e com um grau significativamente menor de imperfeições.

Observa-se que todos os revestimentos (Ni/Ni-Ae, Ni/Ni-NTC e Ni/Ni-Ae-NTC) apresentaram potenciais de corrosão inferiores ao da liga de AA7050, e densidade de corrente final praticamente idêntica ao do revestimento, mostrando a ineficiência protetiva nestas condições.

7 CONCLUSÕES

Foram desenvolvidos e obtidos revestimentos SHF de níquel contendo ou não nanotubos de carbono, com ou sem associação de agentes redutores de energia de superfície, em liga de alumínio aeronáutica 7050. Os revestimentos foram produzidos de forma ágil e versátil por meio do processo de eletrodeposição.

Foram obtidas superfícies super-hidrofóbicas com ângulos de contato superiores a 150° e ângulos de deslizamento inferiores a 10° para as condições: Ni/Ni-Ae ($153,27^\circ$), Ni/Ni-Ae-NTC ($158,35^\circ$), Al/Ni-Ae ($153,34^\circ$) e Al/Ni-Ae-NTC ($154,34^\circ$), a característica autolimpante foi confirmada através de ensaios de autolimpeza. Além disso, foram realizados testes de rolamento e aderência que provaram a repelência à água dos revestimentos.

Nos testes de congelamento as condições Ni/Ni+AE +NTC e Al/Ni+AE+NTC apresentaram maiores tempos para congelamento da gota, com 720 e 600 s, respectivamente. As demais condições SHF congelaram aproximadamente aos 300s, ambas as condições apresentaram maiores ângulos de contato.

As imagens de MEV mostram a presença de uma estrutura hierárquica semelhante a um couve-flor, com dimensões micro-nanométricas, que foram influenciadas pela presença do NTC e também do tipo de substrato ao qual estava sendo aplicado (liga AA7050 ou liga revestida com Ni).

As análises químicas de EDX e EDS da superfície do revestimento comprovaram a presença de níquel para todos os eletrodepósitos.

A presença de carbono identificada no EDS foi associada à incorporação de NTC e ácido esteárico ao revestimento, e comprovada através do melhor desempenho no ensaio de desgaste alcançado para as condições contendo estas nanopartículas.

A análise de EDS não identificou o Al para as condições de revestimento, Al/Ni-Ae-NTC e Ni/Ni-Ae-NTC, que foi associada à presença de NTC que gerou revestimentos com camadas sobrepostas, associadas a maior nucleação alcançada com a presença das nanopartículas condutoras.

Os espectros de FTIR atestaram a presença de grupos (-CH₃), (-CH₂) e (-O-C=O-) do carboxilato formado, sugerindo que as moléculas de ácido esteárico

reagiram com o níquel e formaram um complexo iônico de estearato de níquel incorporado ao revestimento.

Os resultados de avaliação do ensaio de desgaste sobre a molhabilidade dos revestimentos super-hidrofóbicos, revelou que a presença do NTC atribui uma maior resistência para os materiais aplicados à camada precursora de níquel em detrimento dos que foram aplicados diretamente sobre o alumínio.

A condição Al/Ni-Ae-NTC foi a que apresentou melhor desempenho anticorrosivo, sendo observado valor de E_{corr} mais positivo (-0,465 V) e menores valores de densidade de corrente de corrosão ($I_{\text{corr}} = 1,7713 \times 10^{-10} \text{ A/cm}^2$) o que foi atribuído à associação do ácido esteárico e NTC, que influenciaram simultaneamente na redução da energia de superfície e formação de uma estrutura micro-nanométrica adequada.

O estudo de resistência à corrosão precisa ser melhor detalhado para todas as condições cujo revestimento foi aplicado por uma camada inicial de níquel puro, tendo em vista que os resultados para as condições Ni/Ni-Ae, Ni/Ni-NTC e Ni/Ni-Ae-NTC foram insatisfatórios.

Para melhor detalhamento do mecanismo de corrosão também serão realizados ensaios de EIS para todas as condições e análise da superfície por MEV, para identificação dos danos ocasionados ao revestimento em contato com o eletrólito.

8 PERSPECTIVAS FUTURAS

- Realizar os ensaios de espessura para todas as amostras via análise em MEV corte transversal e EDS de linha;
- Realizar ensaios de espectroscopia de impedância eletroquímica para todas as condições;
- Realizar estudos mais detalhados da resistência à corrosão dos revestimentos ao longo do tempo através de ensaios de espectroscopia de impedância eletroquímica e SVET;
- Avaliar por meio de MEV os revestimentos após realização de ensaios de corrosão e de desgaste;
- Monitorar a degradação do revestimento quando exposto a um ambiente corrosivo em um intervalo de tempo, além de avaliar o comportamento do ângulo devido à exposição do meio;
- Avaliar a resistência à corrosão dos sistemas de revestimentos obtidos através de ensaios eletroquímicos de espectroscopia de impedância eletroquímica (EIE);
- Verificar a durabilidade do revestimento frente aos ciclos de congelamento e descongelamento;
- Funcionalização dos nanotubos de carbono para melhorar a incorporação ao revestimento, e avaliar as novas propriedades mecânicas e químicas obtidas;
- Obter e investigar as propriedades de novos revestimentos com a utilização de nanotubos funcionalizados;
- Desenvolver novos estudos para fabricação de superfícies SHF através de outras técnicas de deposição para melhorar a aderência do revestimento, durabilidade e estabilidade frente à meios agressivos;
- Avaliar a dinâmica do impacto da gota na superfície através de simulações e cálculos de adimensionais como número de Reynolds e Weber;

- Monitorar a perda de massa e avaliar a topografia da superfície resultante da preparação superficial.

REFERÊNCIAS

AFZAL, Anam; KAUSAR, Ayesha; SIDDIQ, Muhammad. Role of polymeric composite in civil engineering applications: A review. **Polymer-Plastics Technology and Materials**, v. 59, n. 10, p. 1023-1040, 2020.

AHMAD, Naseer et al. Facile two-step functionalization of multifunctional superhydrophobic cotton fabric for UV-blocking, self cleaning, antibacterial, and oil-water separation. **Separation and Purification Technology**, v. 306, p. 122626, 2023.

ALMOIQLI, Mohammed et al. Corrosion Behavior of Aluminium-Coated Cans. **Materials**, v. 16, n. 3, p. 1041, 2023.

ALUMINIUM ALLOY 7050 AEROSPACE BAR/PLATE. **Aircraft Materials**.

Disponível em: <https://www.aircraftmaterials.com/data/aluminium/7050.html>. Acesso em: 18 jul. 2022.

ANTINATE SHILPA, Sagayanathan et al. A review focused on the superhydrophobic fabrics with functional properties. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 140, n. 13, p. e53664, 2023.

ANZAR, Nigar et al. Carbon nanotube-A review on Synthesis, Properties and plethora of applications in the field of biomedical science. **Sensors International**, v. 1, p. 100003, 2020.

ARAÚJO, Ivana dos Santos et al. Desenvolvimento e caracterização de revestimentos Ni e Ni-Grafeno obtidos por eletrodeposição em aço API 5L X80. **Matéria** (Rio de Janeiro), v. 25, 2020.

ARAUJO, João Victor de Sousa et al. Compreendendo os mecanismos de corrosão de ligas de Al-Cu-Li: uma investigação através de técnicas eletroquímicas globais e locais. **Química Nova**, v. 45, p. 680-689, 2022.

ARUNKUMAR, T. et al. Synthesis and characterisation of multi-walled carbon nanotubes (MWCNTs). **International Journal of Ambient Energy**, v. 41, n. 4, p. 452-456, 2020.

ASTM B209-14. Standard specification for aluminum and aluminum-alloy sheet and plate. 2014.

Aviation. Disponível em: <https://i.stack.imgur.com/cbUa5.jpg>. Acesso em: 14 jul. 2023.

AZADI TABAR, Mohammad et al. On the applicability range of Cassie–Baxter and Wenzel equation: a numerical study. *Journal of the Brazilian Society of Mechanical Sciences and Engineering*, v. 41, p. 1-12, 2019.

BAARS, Woutijn J.; STEARMAN, Ronald O.; TINNEY, Charles E. A Review on the Impact of Icing on Aircraft Stability and Control. *Journal of Aeroelasticity and Structural Dynamics*, v. 2, n. 1, 2010.

BAI, Yuxing et al. Recent progresses of superhydrophobic coatings in different application fields: An overview. *Coatings*, v. 11, n. 2, p. 116, 2021.

BAI, Zengguo; ZHANG, Bin. Fabrication of superhydrophobic reduced-graphene oxide/nickel coating with mechanical durability, self-cleaning and anticorrosion performance. *Nano Materials Science*, v. 2, n. 2, p. 151-158, 2020.

BAIG, Nadeem; KAMMAKAKAM, Irshad; FALATH, Wail. Nanomaterials: A review of synthesis methods, properties, recent progress, and challenges. *Materials Advances*, v. 2, n. 6, p. 1821-1871, 2021.

BAJI, Avinash et al. Fabrication of superhydrophobic polyvinylidene fluoride-co-hexafluoropropylene films enabled by nanoimprint lithography. *Materials Letters*, v. 311, p. 131555, 2022.

BARD, Allen J.; FAULKNER, Larry R.; WHITE, Henry S. *Electrochemical methods: fundamentals and applications*. John Wiley & Sons, 2022.

BARTER, S. A.; MOLENT, L. Fatigue cracking from a corrosion pit in an aircraft bulkhead. *Engineering Failure Analysis*, v. 39, p. 155-163, 2014.

BARTHLOTT, W., MAIL, M., NEINHUIS, C., Superhydrophobic hierarchically structured surfaces in biology: evolution, structural principles and biomimetic applications. *Philosophical Transactions A. Royal Society A* 374: 20160191. 2016

BARTHLOTT, Wilhelm et al. The Salvinia paradox: superhydrophobic surfaces with hydrophilic pins for air retention under water. *Advanced Materials*, v. 22, n. 21, p. 2325-2328, 2010.

BAXEVANI, Aikaterini et al. Preparation and Characterization of Stable Superhydrophobic Copper Foams Suitable for Treatment of Oily Wastewater. *Coatings*, v. 13, n. 2, p. 355, 2023.

BENEA, Lidia et al. Composite electrodeposition to obtain nanostructured coatings. *Journal of the Electrochemical Society*, v. 148, n. 7, p. C461, 2001.

BISWAS, Abhijit et al. Advances in top-down and bottom-up surface nanofabrication: Techniques, applications & future prospects. *Advances in colloid and interface science*, v. 170, n. 1-2, p. 2-27, 2012.

BORMASHENKO, Edward et al. Why do pigeon feathers repel water? Hydrophobicity of pennae, Cassie-Baxter wetting hypothesis and Cassie-Wenzel capillarity-induced wetting transition. *Journal of colloid and interface science*, v. 311, n. 1, p. 212-216, 2007.

BYJU'S. Disponível em: <https://byjus.com/br/>. Acesso em: 17 jul. 2023.

CAI, Zhengwei; LIN, Jinbin; HONG, Xinlin. Transparent superhydrophobic hollow films (TSHFs) with superior thermal stability and moisture resistance. *RSC advances*, v. 8, n. 1, p. 491-498, 2018.

CAO, Zhan-fang et al. Formation of a hydrophobic and corrosion resistant coating on manganese surface via stearic acid and oleic acid diethanolamide. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, v. 555, p. 372-380, 2018.

CARNEIRO, Larissa da Silva. Eletrodeposição de revestimentos compósitos de hidroxiapatita/óxido de grafeno sobre substrato de liga de magnésio. 2021.

CARPENTER, C.R.; SHIPWAY, P.H., ZHU, Y. Electrodeposition of nickel-carbon nanotube nanocomposite coatings for enhanced wear resistance. *Wear*, v. 271, n. 9-10, p. 2100-2105, 2011.

CARVALHO, A. L. M. et al. Microstructure analysis of 7050 aluminum alloy processed by multistage aging treatments. *Journal of Alloys and Compounds*, v. 907, p. 164400, 2022.

CASTELLI, Camila Zago. Desenvolvimento de ligas metálicas de Fe-Ni-W para aplicação como revestimento resistente à corrosão. 2019. Tese de Doutorado.

CAVOK; TRANSPORTAL. Disponível em: <https://cdn-cavok.nuneshost.com/wp-content/uploads/2020/04/amfibi-china-1200x900-1.jpg> e <https://www.transportal.com.br/noticias/wp-content/uploads/2018/05/Aeroporto-de-Fernando-de-Noronhas.jpg>. Acesso em: 14 jul. 2023.

CECCONELLO, Erik Luis Sardinha. Caracterização de níquel eletrodepositado em substrato de cobre. 2006.

CHEN, Junfeng et al. Effect of precipitate state on the stress corrosion behavior of 7050 aluminum alloy. *Materials Characterization*, v. 114, p. 1-8, 2016.

CHEN, Ming et al. Strategic design of vacancy-enriched Fe_{1-x}S nanoparticles anchored on Fe₃C-encapsulated and N-doped carbon nanotube hybrids for high-efficiency triiodide reduction in dye-sensitized solar cells. *ACS Applied Materials & Interfaces*, v. 10, n. 37, p. 31208-31224, 2018.

CHEN, X. H. et al. Corrosion behavior of carbon nanotubes–Ni composite coating. *Surface and Coatings Technology*, v. 191, n. 2-3, p. 351-356, 2005.

CHEN, Yu et al. Transparent superhydrophobic/superhydrophilic coatings for self-cleaning and anti-fogging. *Applied Physics Letters*, v. 101, n. 3, 2012.

CHEN, Zhi et al. A rapid one-step process for fabrication of superhydrophobic surface by electrodeposition method. *Electrochimica Acta*, v. 59, p. 168-171, 2012.

CHEN, Zhi; HAO, Limei; CHEN, Changle. A fast electrodeposition method for fabrication of lanthanum superhydrophobic surface with hierarchical micro-nanostructures. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, v. 401, p. 1-7, 2012.

CHEN, Zhuo et al. A facile process for preparing superhydrophobic nickel films with stearic acid. *Surface and Coatings Technology*, v. 231, p. 88-92, 2013.

China Aluminum Processing Industry Development Report. China Nonferrous Metals Fabrication Industry Association. 2017.

COLLINS, Philip G. et al. Extreme oxygen sensitivity of electronic properties of carbon nanotubes. *science*, v. 287, n. 5459, p. 1801-1804, 2000.

Commercial Market Outlook 2022–2042. BOEING. Disponível em: <https://www.boeing.com/commercial/market/commercial-market-outlook/index.page#/overview> Acesso em: 01 ago. 2023.

Composites: Airbus continues to shape the future. Airbus, 01 Ago. 2017. AIRBUS Newsroom. Disponível em: <https://www.airbus.com/en/newsroom/news/2017-08-composites-airbus-continues-to-shape-the-future>. Acesso em: 25 jul. 2023.

Continental Steel and Tube Company Aluminum 7050. Disponível em <https://continentalsteel.com/aluminum/grades/alloy-7050/>. Acesso em: 01 ago. 2023.

CORAZZA, Marcela Z. et al. Avaliação de nanotubos de carbono funcionalizados visando o desenvolvimento de métodos de pré-concentração de íons metálicos e determinação por técnicas espectrométricas e eletroanalíticas. *Química Nova*, v. 43, p. 1086-1103, 2020.

COSTA, Márcia Gabrielle de Oliveira. Estudo da resistência à corrosão em embalagens de alumínio de gás refrigerante: uma revisão. 2022.

CRAWFORD, R. J.; IVANOVA, E.P., *Superhydrophobic Surfaces*. 2015.

DA SILVA, Rafael G.C. et al. Effect of initial surface treatment on obtaining a superhydrophobic surface on 5052 aluminum alloy with enhanced anticorrosion properties. *Surface and Coatings Technology*, v. 369, p. 311-322, 2019.

DAI, Pin-Qiang; XU, Wei-Chang; HUANG, Qing-Ya. Mechanical properties and microstructure of nanocrystalline nickel-carbon nanotube composites produced by electrodeposition. *Materials Science and Engineering: A*, v. 483, p. 172-174, 2008.

DALAWAI, Sanjeev P. et al. Recent advances in durability of superhydrophobic self-cleaning technology: a critical review. *Progress in Organic Coatings*, v. 138, p. 105381, 2020.

DANESHNIA, A.; RAEISSI, K.; SALEHIKAHRIZSANGI, P. Rapid one-step electrodeposition of robust superhydrophobic and oleophobic Ni coating with anti-corrosion and self-cleaning properties. ***Surface and Coatings Technology***, v. 450, p. 129007, 2022.

- DANESHNIA, A.; RAEISSI, K.; SALEHIKAHRIZSANGI, P. Rapid one-step electrodeposition of robust superhydrophobic and oleophobic Ni coating with anti-corrosion and self-cleaning properties. *Surface and Coatings Technology*, v. 450, p. 129007, 2022.
- DANESHVAR-FATAH, Farhad; NASIRPOURI, Farzad. A study on electrodeposition of Ni-noncovalently treated carbon nanotubes nanocomposite coatings with desirable mechanical and anti-corrosion properties. *Surface and Coatings Technology*, v. 248, p. 63-73, 2014.
- DANTAS, Valdessorio Farias et al. Efeito dos ânions presentes no eletrólito sobre a eficiência de corrente catódica, morfologia e resistência à corrosão de eletrodepósitos de níquel. 2018.
- DARMANIN, Thierry; GUITTARD, Frédéric. Superhydrophobic and superoleophobic properties in nature. *Materials today*, v. 18, n. 5, p. 273-285, 2015.
- DARMANIN, Thierry; GUITTARD, Frédéric. Superhydrophobic surface properties with various nanofibrous structures by electrodeposition of PEDOT polymers with short fluorinated chains and rigid spacers. *Synthetic Metals*, v. 205, p. 58-63, 2015.
- DAVIS, Joseph R. (Ed.). *Surface engineering for corrosion and wear resistance*. ASM international, 2001.
- DAWOOD, Nawal Mohammed; RADHI, Nabaa S.; AL-KHAFAJI, Zainab S. Investigation corrosion and wear behavior of Nickel-Nano silicon carbide on stainless steel 316L. In: *Materials Science Forum*. Trans Tech Publications Ltd, 2020. p. 33-43.
- DAWSON, Linda. *War in space. The Science and Technology behind our next Theatre of Conflict*, 2018.
- DE OLIVEIRA, E. M. et al. *Surfactantes de origem microbiana para aplicações industriais*. 2018.
- DE SOUZA, Barbara Lois Mathias; BASSANELLI, Elaine; TOMACHUK, Célia Regina. *ANODIZAÇÃO DE ALUMÍNIO: uma breve revisão*. 2023.

DEMCZYK, Brian G. et al. Direct mechanical measurement of the tensile strength and elastic modulus of multiwalled carbon nanotubes. *Materials Science and Engineering: A*, v. 334, n. 1-2, p. 173-178, 2002.

DESAI, Jitendra D.; BANAT, Ibrahim M. Microbial production of surfactants and their commercial potential. *Microbiology and Molecular biology reviews*, v. 61, n. 1, p. 47-64, 1997.

DING, Ding et al. Superhydrophobic encapsulation of flexible Bi₂Te₃/CNT coated thermoelectric fabric via layer-by-layer assembly. *Composites Communications*, p. 101509, 2023.

Disponível em: www.cnfa.net.cn. Acesso em: 18 jul. 2020.

DJOUANI, Razika Razika Djouani; QIAN, Xu. Mechanism of electrodeposition of nickel. *International Journal of Current Research*, 2018.

DONG, Yucheng et al. Kirkendall effect Strengthened-Superhydrophilic/superaerophobic Co-Ni₃N/NF heterostructure as electrode catalyst for High-current hydrogen production. *Journal of Colloid and Interface Science*, v. 636, p. 657-667, 2023.

DOWLING, N.E., *Mechanical behavior of materials*, Prentice-Hall Inc., 1st edition, Englewood Cliffs, 1993.

DU, Yu et al. One-step laser etching of a bionic hierarchical structure on a silicone rubber surface with thermal and acid/alkali resistance and tunable wettability. *Soft Matter*, v. 18, n. 17, p. 3412-3421, 2022.

DURSUN, Tolga; SOUTIS, Costas. Recent developments in advanced aircraft aluminium alloys. *Materials & Design (1980-2015)*, v. 56, p. 862-871, 2014.

EL MEL, Abdel-Aziz et al. Titanium carbide/carbon composite nanofibers prepared by a plasma process. *Nanotechnology*, v. 21, n. 43, p. 435603, 2010.

ELKINGTON, G.; ELKINGTON, H. Improvements in coating, covering, or plating certain metals. *British patent*, v. 8447, p. 25, 1840.

Engenharia aeronáutica. Disponível em: <https://engenhariaaeronautica.com.br/wp-content/uploads/2019/04/fuselagem-768x512.png>. Acesso em: 14 jul. 2023

- ERAL, Husseyin B.; T MANNETJE, D. J. C. M.; OH, Jung Min. Contact angle hysteresis: a review of fundamentals and applications. *Colloid and polymer science*, v. 291, p. 247-260, 2013.
- ERBIL, H. Yildirim. Dependency of contact angles on three-phase contact line: A review. *Colloids and Interfaces*, v. 5, n. 1, p. 8, 2021.
- ERBIL, H. Yildirim; CANSOY, C. Elif. Range of applicability of the Wenzel and Cassie–Baxter equations for superhydrophobic surfaces. *Langmuir*, v. 25, n. 24, p. 14135-14145, 2009.
- FARAG, Ahmed A.; MOHAMED, Eslam A.; TOGHAN, Arafat. The new trends in corrosion control using superhydrophobic surfaces: A review. *Corrosion Reviews*, v. 41, n. 1, p. 21-37, 2023.
- FARIA NETO, Antonio dos Reis de. Estudo da resistência à corrosão de estrutura híbrida de aço bifásico DP980 e liga de alumínio 6013-T4 soldada a laser. 2023.
- FELIPE, L. de O.; DIAS, S. de C. Surfactantes sintéticos e biossurfactantes: vantagens e desvantagens. *Química Nova na Escola*, v. 39, n. 3, p. 228-236, 2017.
- FERREIRA, Raul Lima et al. Molhabilidade e interações moleculares em substratos peptídicos nanoestruturados. 2018.
- FONTANA, Mars Guy. *Corrosion engineering*. 3rd. ed. New York: McGraw-Hill, 556p-1986
- Formação de Gelo. Disponível em: <https://www.gov.br/anac/pt-br/assuntos/seguranca-operacional/meteorologia-aeronautica/condicoes-meteorologicas-adversas-para-o-voo/formacao-de-gelo>. Acesso em: 28 jun. 2023.
- Flight aware. Disponível em: <https://pt.flightaware.com/>. Acesso em: 13 jul. 2023.
- FU, Jingguo et al. Fabrication of robust ceramic based superhydrophobic coating on aluminum substrate via plasma electrolytic oxidation and chemical vapor deposition methods. *Journal of Materials Processing Technology*, v. 306, p. 117641, 2022.
- 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*, v. 17, n. 4, p. 309-324, 1962.

GADELMAWLA, E. S. et al. Roughness parameters. **Journal of materials processing Technology**, v. 123, n. 1, p. 133-145, 2002.

Galvanoplastia de cobre: como funciona e suas aplicações comuns. RAPID DIRECT. 27 abr 2022. Disponível em: <https://www.rapiddirect.com/pt/blog/galvanoplastia-de-cobre/>. Acesso em 26 jul. 2023.

GANGIL, Namrata et al. Investigation on friction stir welding of hybrid composites fabricated on Al–Zn–Mg–Cu alloy through friction stir processing. *Journal of Materials Research and Technology*, v. 8, n. 5, p. 3733-3740, 2019.

GARCIA, Danyelle Guedes et al. Síntese de Nanopartículas de Prata pela Técnica de Eletrodeposição para Desenvolvimento de Biossensores. *Brazilian Journal of Development*, v. 7, n. 3, p. 31130-31145, 2021.

GAUTIER, Giovanna; FAGA, Maria Giulia; TEBALDO, Vincenzo. Impact wear resistance of nanocomposite coatings for aircraft components. In: *Key engineering materials*. Trans Tech Publications Ltd, 2019. p. 387-392.

GAY, Daniel. *Composite materials: design and applications*. CRC press, 2022.

GENTIL, Vicente. *Corrosão*. Grupo Gen-LTC. Ed. 7. 2022.

GENZER, J., & EFIMENKO, K. Recent developments in superhydrophobic surfaces and their relevance to marine fouling: a review. *Biofouling*. v 22, p. 339-360, 2006.

GE-ZHANG, Shangjie et al. Biology and nature: Bionic superhydrophobic surface and principle. *Frontiers in Bioengineering and Biotechnology*, v. 10, p. 1033514, 2022.

GOYAT, M. S. et al. Superior thermomechanical and wetting properties of ultrasonic dual mode mixing assisted epoxy-CNT nanocomposites. *High Performance Polymers*, v. 31, n. 1, p. 32-42, 2019.

GUGLIELMI, N. Kinetics of the deposition of inert particles from electrolytic baths. *Journal of the Electrochemical Society*, v. 119, n. 8, p. 1009, 1972.

GUO, Chao et al. Effects of surfactants on electrodeposition of nickel-carbon nanotubes composite coatings. *Surface and Coatings Technology*, v. 202, n. 14, p. 3385-3390, 2008.

GUO, Yuwei et al. Fabrication of superhydrophobic cotton fabric with multiple durability and wearing comfort via an environmentally friendly spraying method. *Industrial Crops and Products*, v. 194, p. 116359, 2023.

GUPTA, Rajeev et al. A critical review on recent progress, open challenges, and applications of corrosion-resistant superhydrophobic coating. *Materials Today Communications*, p. 105201, 2022.

HAN, Jianhua et al. Robust superhydrophobic film on aluminum alloy prepared with TiO₂/SiO₂-silane composite film for efficient self-cleaning, anti-corrosion and anti-icing. *Materials Today Communications*, v. 34, p. 105085, 2023.

HANDBOOK, Nickel Plating. Nickel Institute (2014). as viewed on Nov, v. 20, p. 64-65, 2019.

HANG, Tao et al. Super-hydrophobic nickel films with micro-nano hierarchical structure prepared by electrodeposition. *Applied Surface Science*, v. 256, n. 8, p. 2400-2404, 2010.

HASSAN, Noor et al. Development of sustainable superhydrophobic coatings on aluminum substrate using magnesium nanoparticles for enhanced catalytic activity, self-cleaning, and corrosion resistance. *Journal of Molecular Liquids*, v. 383, p. 122085, 2023.

HE, Hua; GUO, Zhiguang. Superhydrophobic materials used for anti-icing Theory, application, and development. *Iscience*, v. 24, n. 11, 2021.

HE, Zihao et al. Superior corrosion resistance and anti-biofouling performance via electrodeposited graphene oxide/silane composite coating with special wettability. *Surface and Coatings Technology*, v. 449, p. 128952, 2022.

HEBBAR, R. S.; ISLOOR, A. M.; ISMAIL, A. F. Contact angle measurements. In: *Membrane characterization*. Elsevier, 2017. p. 219-255.

HEINRICH, A. et al. *Aircraft Icing Handbook*. Volume 1. GATES LEARJET CORP WICHITA KS, 1991.

HIRSHORN, Steven R.; VOSS, Linda D.; BROMLEY, Linda K. *Nasa systems engineering handbook*. 2017.

HOOD, A., et. al. A review on fundamentals, constraints and fabrication techniques of

HOODA, Amrita et al. A review on fundamentals, constraints and fabrication techniques of superhydrophobic coatings. *Progress in Organic Coatings*, v. 142, p. 105557, 2020.

HOSONO, Eiji et al. Superhydrophobic perpendicular nanopin film by the bottom-up process. *Journal of the American Chemical Society*, v. 127, n. 39, p. 13458-13459, 2005.

HOZUMI, Atsushi; CHENG, Dalton F.; YAGIHASHI, Makoto.

Hydrophobic/superhydrophobic oxidized metal surfaces showing negligible contact angle hysteresis. *Journal of colloid and interface science*, v. 353, n. 2, p. 582-587, 2011.

HU, Haiyang et al. Experimental Study of Dynamic Icing Process on a Pitot Probe Model. *Journal of Thermophysics and Heat Transfer*, p. 1-12, 2023.

HUANG, Fan et al. Oil/water separation using a lauric acid-modified, superhydrophobic cellulose composite membrane. *Materials Chemistry and Physics*, v. 266, p. 124493, 2021.

HUANG, Pao-Chang et al. Study of fabrication and wear properties of Ni–SiC composite coatings on A356 aluminum alloy. *Wear*, v. 477, p. 203772, 2021.

HUANG, Ying; SARKAR, Dilip K.; CHEN, X.-Grant. A one-step process to engineer superhydrophobic copper surfaces. *Materials letters*, v. 64, n. 24, p. 2722-2724, 2010.

IJIMA, Sumio. Helical microtubules of graphitic carbon. *nature*, v. 354, n. 6348, p. 56-58, 1991.

JAYAKRISHNAN, D. Sobha. Electrodeposition: the versatile technique for nanomaterials. In: *Corrosion protection and control using nanomaterials*. Woodhead Publishing, 2012. p. 86-125.

JEEVAHAN, Jeya et al. Superhydrophobic surfaces: a review on fundamentals, applications, and challenges. *Journal of Coatings Technology and Research*, v. 15, p. 231-250, 2018.

JENA, Geetisubhra et al. Robust nickel-reduced graphene oxide-myristic acid superhydrophobic coating on carbon steel using electrochemical codeposition and its corrosion resistance. *Surface and Coatings Technology*, v. 397, p. 125942, 2020.

JIN, Mengru et al. A review: natural superhydrophobic surfaces and applications. *Journal of Biomaterials and Nanobiotechnology*, v. 11, n. 02, p. 110, 2020.

JIN, Zhipeng et al. Superhydrophobic self-cleaning hierarchical micro-/nanocomposite coating with high corrosion resistance and durability. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, v. 9, n. 11, p. 4111-4121, 2021.

JORIO, Ado; DRESSELHAUS, Gene. Carbon nanotubes: advanced topics in the synthesis, structure, properties and applications. Berlin: springer, 2008.

JUNG, Kwang Hui. Fundamental Studies on Cassie equation and Cassie-Baxter to Wenzel transition. 2019.

JYOTHEENDER, K. Sai; GUPTA, Abhay; SRIVASTAVA, Chandan. Grain boundary engineering in Ni-carbon nanotube composite coatings and its effect on the corrosion behaviour of the coatings. *Materialia*, v. 9, p. 100617, 2020.

KAPURCH, Stephen J. (Ed.). NASA systems engineering handbook. Diane Publishing, 2010.

KARSLIOGLU, Ramazan; AKBULUT, Hatem. Comparison microstructure and sliding wear properties of nickel–cobalt/CNT composite coatings by DC, PC and PRC current electrodeposition. *Applied Surface Science*, v. 353, p. 615-627, 2015.

KHAN, Muhammad Zaman et al. Recent advances in superhydrophobic surfaces for practical applications: A review. *European Polymer Journal*, p. 111481, 2022.

KHOJASTEH, Danial et al. Droplet impact on superhydrophobic surfaces: A review of recent developments. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, v. 42, p. 1-14, 2016.

KHORSAND, S.; RAEISSI, K.; ASHRAFIZADEH, F. Corrosion resistance and long-term durability of super-hydrophobic nickel film prepared by electrodeposition process. *Applied Surface Science*, v. 305, p. 498-505, 2014.

KIM, Min-Kyun; YAO, Wenhui; CHO, Young-Rae. Fabrication of superhydrophobic surface with hierarchical structure by thermal imprinting and spraying. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, v. 634, p. 127973, 2022.

KIM, Philip et al. Thermal transport measurements of individual multiwalled nanotubes. *Physical review letters*, v. 87, n. 21, p. 215502, 2001.

KIRKPATRICK, Douglas. *Space mission analysis and design*. Torrance: Microcosm, 1999.

KOCH, K., BOHN, H. F. , BARTHLOTT, W. Hierarchically Sculptured Plant Surfaces and Superhydrophobicity. *Langmuir*, 2009, 25(24), 14116-14120.

KRAJEWSKI, Sławomir Janusz et al. Analysis of the surface stereometry of alloyed austenitic steel after fibre laser cutting using confocal microscopy. *Coatings*, v. 13, n. 1, p. 15, 2022.

LAAN, Nick et al. Maximum diameter of impacting liquid droplets. *Physical Review Applied*, v. 2, n. 4, p. 044018, 2014.

LEI, C. et al. Dependences of microstructures and properties on initial tempers of creep aged 7050 aluminum alloy. *Journal of Materials Processing Technology*, v. 239, p. 125-132, 2017.

LI, Bo et al. A Review on Superhydrophobic Surface with Anti-Icing Properties in Overhead Transmission Lines. *Coatings*, v. 13, n. 2, p. 301, 2023.

LI, Bucheng et al. Durable superhydrophobic/superoleophilic polyurethane sponges inspired by mussel and lotus leaf for the selective removal of organic pollutants from water. *ChemPlusChem*, v. 79, n. 6, p. 850-856, 2014.

LI, Chaoyu et al. Research on the corrosion behavior of Ni-SiC nanocoating prepared using a jet electrodeposition technique. *Journal of Materials Engineering and Performance*, v. 30, n. 8, p. 6336-6344, 2021.

LI, Hui et al. Constructing Superhydrophobic Surface on Copper Substrate with Dealloying-Forming and Solution-Immersion Method. *Materials*, v. 15, n. 14, p. 4816, 2022.

- LI, Jian-mei et al. Electrodeposition and characterization of nano-structured black nickel thin films. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, v. 23, n. 8, p. 2300-2306, 2013.
- LI, Ming et al. Mimicking nature to control bio-material surface wetting and adhesion. *International Materials Reviews*, v. 67, n. 6, p. 658-681, 2022.
- LI, Mingjie et al. Low-cost preparation of durable, transparent, superhydrophobic coatings with excellent environmental stability and self-cleaning function. *Surface and Coatings Technology*, v. 438, p. 128367, 2022.
- LI, Xuewu et al. Preparation of the multi-walled carbon nanotubes/nickel composite coating with superior wear and corrosion resistance. *Journal of Materials Engineering and Performance*, v. 24, p. 4656-4663, 2015.
- LI, Yabin et al. Totally waterborne, nonfluorinated, mechanically robust, and self-healing superhydrophobic coatings for actual anti-icing. *ACS applied materials & interfaces*, v. 10, n. 45, p. 39391-39399, 2018.
- LI, Yuping et al. A simple method for the fabrication of superhydrophobic surfaces on hot-dip galvanized steel. *Applied Physics A*, v. 129, n. 7, p. 468, 2023.
- LI, Zhiyuan et al. Study on mechanical and corrosion resistance of Ni-WP composite coating reinforced by cationic cubic boron nitride. *Surface and Coatings Technology*, p. 129754, 2023.
- LI, Zhuo et al. Effects of trace organic contamination on micro–nanostructure-induced superhydrophobic properties. *Applied Physics A*, v. 129, n. 6, p. 432, 2023.
- LI, Zijie; GUO, Zhiguang. Self-healing system of superhydrophobic surfaces inspired from and beyond nature. *Nanoscale*, v. 15, n. 4, p. 1493-1512, 2023.
- LIANG, Wenjie et al. Effect of aging on the mechanical properties and corrosion susceptibility of an Al-Cu-Li-Zr alloy containing Sc. *Rare Metals*, v. 27, n. 2, p. 146-152, 2008.
- LIMA, Eric Fortunato Soares. Propriedades mecânicas e resistência à corrosão de aços-carbonos aplicados na indústria de petróleo e gás: uma revisão de literatura. 2022.

LIN, Yuebin et al. Recent progress in preparation and anti-icing applications of superhydrophobic coatings. *Coatings*, v. 8, n. 6, p. 208, 2018.

LING, Lei et al. Wettability transition of superhydrophobic myristic acid/dodecyl mercaptan/Cu@ ZIF-8/HA coating modified magnesium alloy driven by visible light for antibacterial and osteogenic applications. *Progress in Organic Coatings*, v. 184, p. 107828, 2023.

Liu

LIU, Jianguo et al. Fabrication of superhydrophobic coatings for corrosion protection by electrodeposition: A comprehensive review. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 607, p. 125498, 2020.

LIU, Junpeng et al. Super-hydrophobic/icephobic coatings based on silica nanoparticles modified by self-assembled monolayers. *Nanomaterials*, v. 6, n. 12, p. 232, 2016.

LIU, Qin; CHEN, Dexin; KANG, Zhixin. One-step electrodeposition process to fabricate corrosion-resistant superhydrophobic surface on magnesium alloy. *ACS applied materials & interfaces*, v. 7, n. 3, p. 1859-1867, 2015.

LIU, Shuming et al. Simultaneous optimization of the surface hydrophobicity and surface charge distribution of insulating materials. *Macromolecular Materials and Engineering*, v. 307, n. 2, p. 2100655, 2022.

LIU, Xiang et al. A stearic Acid/CeO₂ bilayer coating on AZ31B magnesium alloy with superhydrophobic and self-cleaning properties for corrosion inhibition. *Journal of alloys and compounds*, v. 834, p. 155210, 2020.

LIU, Xiaopeng et al. Colorful wall-bricks with superhydrophobic surfaces for enhanced smart indoor humidity control. *ACS omega*, v. 4, n. 9, p. 13896-13901, 2019.

LOPES, A. C. et al. Caracterização de níquel eletrodepositado na presença de nanotubos de carbono (NTC). 2022.

LU, Xianghan et al. Effect of microstructure on exfoliation corrosion resistance in an Al-Zn-Mg alloy. *Materials Characterization*, v. 135, p. 167-174, 2018.

MATLAKHOV, Anatoliy Nikolaevich; MATLAKHOVA, Lioudmila Aleksandrovna. *Corrosão e Proteção dos Materiais*. Paco e Littera, 2021.

MEADOR, Michael A. Taking nanotechnology to new heights: The potential impact on future aerospace vehicles. *MRS Bulletin*, v. 40, n. 10, p. 815-821, 2015.

MEGSON, Thomas Henry Gordon. *Aircraft structures for engineering students*. Butterworth-Heinemann, 2016.

MEHDI, Husain et al. The influences of variation of copper content on the mechanical properties of aluminium alloy. *International Journal of Material Science Innovations*, v. 3, n. 3, p. 74-86, 2015.

MILLER, Robert HB et al. Superhydrophobic Coating Fabrication for Metal Protection Based on Electrodeposition Application: A Review. *Journal of Materials Science and Chemical Engineering*, v. 9, n. 4, p. 68-104, 2021.

MILLES, Stephan et al. Characterization of self-cleaning properties on superhydrophobic aluminum surfaces fabricated by direct laser writing and direct laser interference patterning. *Applied Surface Science*, v. 525, p. 146518, 2020.

MIRZADEH, Masoud et al. Effect of stearic acid as a low cost and green material on the self-cleaning and anti-corrosion behavior of anodized titanium. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, v. 583, p. 123971, 2019.

MOGHTADERNEJAD, Sara. Dynamics of droplet shedding and coalescence under the effect of shear flow. 2014. Tese de Doutorado. Concordia University.

MOHAMED, M. E.; EZZAT, A.; ABDEL-GABER, A. M. Fabrication of eco-friendly graphene-based superhydrophobic coating on steel substrate and its corrosion resistance, chemical and mechanical stability. *Scientific Reports*, v. 12, n. 1, p. 10530, 2022.

MOROI, Yoshikiyo. *Micelles: theoretical and applied aspects*. Springer Science & Business Media, 1992.

MOSLEHI, Mohsen. Positively charged thin film composite nanofiltration membrane via layer-by-layer interfacial polymerization based on PU nanofibrous support. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, v. 10, n. 6, p. 108769, 2022.

MOURITZ, Adrian P. Introduction to aerospace materials. Cambridge: Woodhead Publishing Limited, 2012. 1036 p. Disponível em: <https://pt.scribd.com/read/282656648/Introduction-to-Aerospace-Materials#>. Acesso em: 27 jul. 2022.

NASIRPOURI, Farzad et al. Electrodeposition of anticorrosion nanocoatings. In: Corrosion Protection at the Nanoscale. Elsevier, 2020. p. 473-497.

NETO, Flávio Levy; PARDINI, Luiz Claudio. Compósitos estruturais: ciência e tecnologia. Editora Blucher, 2016.

NGUYEN-TRI, Phuong et al. Recent progress in the preparation, properties and applications of superhydrophobic nano-based coatings and surfaces: A review. Progress in organic coatings, v. 132, p. 235-256, 2019.

NICKEL INSTITUTE. Nickel plating handbook. 2014

NING, Dongdong; ZHANG, Ao; WU, Hui. Enhanced wear performance of Cu-carbon nanotubes composite coatings prepared by jet electrodeposition. Materials, v. 12, n. 3, p. 392, 2019.

NITSCHKE, Marcia; PASTORE, Gláucia Maria. Biossurfactantes: propriedades e aplicações. Química nova, v. 25, p. 772-776, 2002.

NORIZAN, Mohd Nurazzi et al. Carbon nanotubes: Functionalisation and their application in chemical sensors. RSC advances, v. 10, n. 71, p. 43704-43732, 2020.

NOUAILHAT, Alain. An introduction to nanoscience and nanotechnology. John Wiley & Sons, 2010.

NYANKSON, Emmanuel et al. Recent advances in nanostructured superhydrophobic surfaces: Fabrication and long-term durability challenges. Current Opinion in Chemical Engineering, v. 36, p. 100790, 2022.

OBERLIN, Agnes; ENDO, M.; KOYAMA, T. Filamentous growth of carbon through benzene decomposition. Journal of crystal growth, v. 32, n. 3, p. 335-349, 1976.

or escape from contamination in biological surfaces. Planta (1997) 202: 1-8.

ORIŇÁKOVÁ, Renáta et al. Recent developments in the electrodeposition of nickel and some nickel-based alloys. *Journal of Applied Electrochemistry*, v. 36, p. 957-972, 2006.

OTITOJU, T. A.; AHMAD, A. L.; OOI, B. S. Superhydrophilic (superwetting) surfaces: A review on fabrication and application. *Journal of industrial and engineering chemistry*, v. 47, p. 19-40, 2017.

PANDIT, Sapan Kumar et al. Development of stain resistant, superhydrophobic and self-cleaning coating on wood surface. *Progress in Organic Coatings*, v. 139, p. 105453, 2020.

PANOSSIAN, Z. Banho de níquel tipo watts: função dos principais constituintes. *Revista Tratamento de Superfície*, n. 74, p. 32-38, 1995.

PANOSSIAN, Z. Banho de níquel tipo Watts: parte 1: função dos principais constituintes. *Tratamento de Superfície*, v. 16, n. 74, p. 2-36, 1995.

PARK, Jae-Hyeok; HAGIO, Takeshi; ICHINO, Ryoichi. Improvement in the corrosion resistance of electrodeposited Ni-W alloy by MWCNT co-deposition and prevention of metal-carbon interfacial corrosion by carbide formation. *Journal of Alloys and Compounds*, v. 939, p. 168788, 2023.

PATIL, Nagesh D.; BHARDWAJ, Rajneesh; SHARMA, Atul. Droplet impact dynamics on micropillared hydrophobic surfaces. *Experimental Thermal and Fluid Science*, v. 74, p. 195-206, 2016.

PECHO, Pavol et al. Assessment of Aircraft Coating Resistance to Lighting Strikes and Long-Term Environmental Impact. *Aerospace*, v. 10, n. 3, p. 269, 2023.

PEIXOTO, Eduardo Motta Alves. Elemento Químico-Alumínio. *Química Nova na Escola*, v. 13, 2001.

PENG, PanPan et al. Fabrication of microcavity-array superhydrophobic surfaces using an improved template method. *Journal of colloid and interface science*, v. 395, p. 326-328, 2013.

PETTES, Michael T.; SHI, Li. Thermal and structural characterizations of individual single-, double-, and multi-walled carbon nanotubes. *Advanced Functional Materials*, v. 19, n. 24, p. 3918-3925, 2009.

PONTE, H. A. Fundamentos da eletrodeposição: Introdução. Departamento de Tecnologia Química, Universidade Federal do Paraná, 1999.

PRASANNAKUMAR, R. S. et al. Electrochemical and hydrodynamic flow characterization of corrosion protection persistence of nickel/multiwalled carbon nanotubes composite coating. *Applied Surface Science*, v. 507, p. 145073, 2020.

PRASHER, Ravi S. et al. Turning carbon nanotubes from exceptional heat conductors into insulators. *Physical Review Letters*, v. 102, n. 10, p. 105901, 2009.

PU, Shengda D. et al. Achieving ultrahigh-rate planar and dendrite-free zinc electroplating for aqueous zinc battery anodes. *Advanced Materials*, v. 34, n. 28, p. 2202552, 2022.

QING, Yongquan et al. Sandpaper as template for a robust superhydrophobic surface with self-cleaning and anti-snow/icing performances. *Journal of colloid and interface science*, v. 548, p. 224-232, 2019.

QIU, Xiaoyun; WANG, Yuntao. Preparation of superhydrophobic composite coating on 2024 aluminum alloy and its stability and corrosion resistance. *International Journal of Electrochemical Science*, v. 18, n. 4, p. 100088, 2023.

QIU, Yuxiao et al. Influence of grain boundary precipitates on intergranular corrosion behavior of 7050 Al alloys. *Coatings*, v. 12, n. 2, p. 249, 2022.

RABBANI, Saad et al. Superhydrophobic and icephobic polyurethane coatings: Fundamentals, progress, challenges and opportunities. *Progress in Organic Coatings*, v. 165, p. 106715, 2022.

RAHIMI, Ehsan et al. Morphology modification of electrodeposited superhydrophobic nickel coating for enhanced corrosion performance studied by AFM, SEM-EDS and electrochemical measurements. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, v. 547, p. 81-94, 2018.

RAJ, R. Jini; SELVAM, P. Panneer; PUGHALENDI, M. A Review of Aluminum Alloys in Aircraft and Aerospace Industry. *Journal of Huazhong University of Science and Technology ISSN*, v. 1671, p. 4512, 2021.

RAMACHANDRAN, Karthikeyan et al. Multi-walled carbon nanotubes (MWCNTs)-reinforced ceramic nanocomposites for aerospace applications: a review. *Journal of Materials Science*, v. 57, n. 6, p. 3923-3953, 2022.

RANA, R. S.; PUROHIT, Rajesh; DAS, S. Reviews on the influences of alloying elements on the microstructure and mechanical properties of aluminum alloys and aluminum alloy composites. *International Journal of Scientific and research publications*, v. 2, n. 6, p. 1-7, 2012.

RASITHA, T. P. et al. A simple approach for fabrication of superhydrophobic titanium surface with self-cleaning and bouncing properties. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, v. 636, p. 128110, 2022.

RODRIGUEZ, R. I. et al. Microstructure and mechanical properties of dissimilar friction stir welding of 6061-to-7050 aluminum alloys. *Materials & Design*, v. 83, p. 60-65, 2015.

ROMETSCH, Paul A.; ZHANG, Yong; KNIGHT, Steven. Heat treatment of 7xxx series aluminium alloys—Some recent developments. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, v. 24, n. 7, p. 2003-2017, 2014.

ROY, Kunal et al. Outlook on the bottleneck of carbon nanotube in desalination and membrane-based water treatment—a review. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, v. 8, n. 1, p. 103572, 2020.

RUAN, Min et al. Preparation of PTFE/PDMS superhydrophobic coating and its anti-icing performance. *RSC advances*, v. 7, n. 66, p. 41339-41344, 2017.

SAHIN, Furkan et al. Antifouling superhydrophobic surfaces with bactericidal and SERS activity. *Chemical Engineering Journal*, v. 431, p. 133445, 2022.

SALEHI, Mozghan et al. The role of TiO₂ nanoparticles on the topography and hydrophobicity of electrodeposited Ni-TiO₂ composite coating. *Surface Topography: Metrology and Properties*, v. 8, n. 2, p. 025008, 2020.

SALES, Siloana Ouverney. *Análise estrutural de uma asa retangular em alumínio*. 2016.

SAM, E. K. et. al. Recent development in the fabrication of self-healing superhydrophobic surfaces. *Chemical Engineering Journal*. v. 373, p. 531-546, 2019.

SANTOS, Alisson Lemos dos et al. Requisitos e restrições da utilização de fluidos de corte na usinagem de liga de alumínio 7075 quanto a propagação de corrosão intergranular. 2022. Dissertação de Mestrado. Universidade Tecnológica Federal do Paraná.

SANTOS, Alisson Lemos dos. **Corrosão intergranular em estruturas de alumínio 7050 utilizado na aviação**. 2014. Trabalho de Conclusão de Curso. Universidade Tecnológica Federal do Paraná.

SARKAR, Dilip K.; FARZANEH, Masoud. Superhydrophobic coatings with reduced ice adhesion. *Journal of Adhesion Science and Technology*, v. 23, n. 9, p. 1215-1237, 2009.

SATPATHY, Bangmaya et al. A comprehensive review of various non-cyanide electroplating baths for the production of silver and gold coatings. *International Materials Reviews*, p. 1-37, 2022.

SHARIFI, Navid et al. Developing hydrophobic and superhydrophobic TiO₂ coatings by plasma spraying. ***Surface and Coatings Technology***, v. 289, p. 29-36, 2016.

SHARMA, Vipul et al. Recent progress in nano-oxides and CNTs based corrosion resistant superhydrophobic coatings: A critical review. *Progress in Organic Coatings*, v. 140, p. 105512, 2020.

SHATHISHKUMAR, J. S.; JEGAN, A. Assessment on the microhardness and corrosion resistance characteristics of Ni-SiC and Ni-MWCNT coatings by pulse reverse electrodeposition technique. *Materials Research Express*, v. 7, n. 5, p. 055012, 2020.

SHE, Zuxin et al. Novel method for controllable fabrication of a superhydrophobic CuO surface on AZ91D magnesium alloy. *ACS applied materials & interfaces*, v. 4, n. 8, p. 4348-4356, 2012.

SHEN, Lida et al. Superhydrophobic nickel coating fabricated by scanning electrodeposition. *Applied Surface Science*, v. 483, p. 706-712, 2019.

SHETTY, Akshatha R.; HEGDE, A. Chitharanjan. Development of Ni-Co-CNT composite coatings for corrosion protection of mild steel in 5% NaCl. *Chemical Data Collections*, v. 42, p. 100953, 2022.

SHI, Tian et al. Improving the corrosion resistance of aluminum alloy by creating a superhydrophobic surface structure through a two-step process of etching followed by polymer modification. *Polymers*, v. 14, n. 21, p. 4509, 2022.

SHI, Yu; JIA, Yu. Multimodal shear wave deicing using fibre piezoelectric actuator on composite for aircraft wings. *IEEE/ASME Transactions on Mechatronics*, v. 23, n. 5, p. 2090-2098, 2018.

SIDDAIAH, Arpith et al. Surface energy and tribology of electrodeposited Ni and Ni-graphene coatings on steel. *Lubricants*, v. 7, n. 10, p. 87, 2019.

SIDDIQUI, Abdul Rahim et al. Superhydrophobic, self-cleaning carbon nanofiber CVD coating for corrosion protection of AISI 1020 steel and AZ31 magnesium alloys. *Surface and Coatings Technology*, v. 404, p. 126421, 2020.

SILVA, Priscila Santos da; LAGO, Dalva Cristina Baptista do; SENNA, Lilian Ferreira de. Produção e caracterização de revestimentos de ligas metálicas Cu-Sn em banho eletrolítico contendo glicina: ensaios preliminares. *Matéria (Rio de Janeiro)*, v. 24, 2019.

SINGH, Arun K.; SINGH, Jayant K. Fabrication of durable superhydrophobic coatings on cotton fabrics with photocatalytic activity by fluorine-free chemical modification for dual-functional water purification. *New Journal of Chemistry*, v. 41, n. 11, p. 4618-4628, 2017.

SMITH, Hillary. Superlightweight Aerospace Composites (SAC). NASA. 16 abr. 2020. Disponível em:
https://www.nasa.gov/directorates/spacetech/game_changing_development/projects/sac. Acesso em: 25 jul. 2023.

SOLEIMANGOLI, Fatemeh et al. Effect of NH₄Cl on the microstructure, wettability and corrosion behavior of electrodeposited Ni-Zn coatings with hierarchical nano/microstructure. *Surface and Coatings Technology*, v. 394, p. 125825, 2020.

SRIVASTAV, A.D., SINGH, V., SINGH, D., GIRI B.S., SINGH, D., Analysis of natural wax from *Nelumbo nucifera* leaves by using polar and non-polar organic solvents. *ProcessBiochemistry* 106 (2021) 96-102.

SU, Fenghua; YAO, Kai. Facile fabrication of superhydrophobic surface with excellent mechanical abrasion and corrosion resistance on copper substrate by a novel method. *ACS applied materials & interfaces*, v. 6, n. 11, p. 8762-8770, 2014.

SU, Xiao et al. A comparative study of polymer nanocomposites containing multi-walled carbon nanotubes and graphene nanoplatelets. *Nano Materials Science*, v. 4, n. 3, p. 185-204, 2022.

SUNG-KYU, K. I. M.; TAE-SUNG, O. H. Electrodeposition behavior and characteristics of Ni-carbon nanotube composite coatings. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, v. 21, p. s68-s72, 2011.

superhydrophobic coatings. *Progress in Organic Coatings*. v. 142, 2020.

ŠUPICOVÁ, Magdalena et al. Influence of boric acid on the electrochemical deposition of Ni. *Journal of Solid State Electrochemistry*, v. 10, p. 61-68, 2006.

Surface Energy. BYJU'S. Disponível em: <https://byjus.com/physics/surface-energy/>. Acesso em: 27 jul. 2023

SYED, Junaid Ali; TANG, Shaochun; MENG, Xiangkang. Super-hydrophobic multilayer coatings with layer number tuned swapping in surface wettability and redox catalytic anti-corrosion application. *Scientific reports*, v. 7, n. 1, p. 4403, 2017.

TANG, Jie et al. Effect of Zn content on the dynamic softening of Al–Zn–Mg–Cu alloys during hot compression deformation. *Vacuum*, v. 184, p. 109941, 2021.

TATSUMI, Kohei et al. High temperature resistant interconnection for SiC power devices using Ni micro-electroplating and Ni nano particles. In: 2018 7th Electronic System-Integration Technology Conference (ESTC). IEEE, p. 1-5, 2018.

TIAN, X.; VERHO, T.; RAS, R. H. A. Moving superhydrophobic surfaces toward real-world applications. *Science*. v. 352, p. 142, 2016.

TONG, W., XIONG, D., WANG, N. WU, Z., ZHOU, H. Mechanically robust superhydrophobic coating for aeronautical composite against ice accretion and ice adhesion. *Composites Part B*. v. 176, 2019.

TONG, Wei et al. Mechanically robust superhydrophobic coating for aeronautical composite against ice accretion and ice adhesion. *Composites Part B: Engineering*, v. 176, p. 107267, 2019.

TORUN, Ilker et al. Transferring the structure of paper for mechanically durable superhydrophobic surfaces. *Surface and Coatings Technology*, v. 405, p. 126543, 2021.

TSURU, Y.; NOMURA, M.; FOULKES, F. R. Effects of boric acid on hydrogen evolution and internal stress in films deposited from a nickel sulfamate bath. *Journal of Applied Electrochemistry*, v. 32, p. 629-634, 2002.

TU, J. P. et al. Preparation of Ni-CNT composite coatings on aluminum substrate and its friction and wear behavior. *Trans. Nonferrous Met. Soc. China*, v. 14, n. 5, p. 880-884, 2004.

VALANDRO, Luciana et al. Influência dos parâmetros de eletrodeposição de cobre e níquel sobre o zamac. *Revista tecnologia e tendências*, v. 10, n. 2, p. 159-184, 2019.

VAN HAU, Tran et al. Electrodeposited nickel–graphene nanocomposite coating: effect of graphene nanoplatelet size on its microstructure and hardness. *RSC advances*, v. 10, n. 37, p. 22080-22090, 2020.

VARANASI, Kripa K. et al. Frost formation and ice adhesion on superhydrophobic surfaces. *Applied Physics Letters*, v. 97, n. 23, p. 234102, 2010.

VARGEL, Christian. *Corrosion of aluminium*. Elsevier, 2020.

VILARÓ, Ignasi; YAGÜE, Jose L.; BORRÓS, Salvador. Superhydrophobic copper surfaces with anticorrosion properties fabricated by solventless CVD methods. *ACS applied materials & interfaces*, v. 9, n. 1, p. 1057-1065, 2017.

w

W. BARTHLOTT, W., NEINHUIS, C., *Purity of the sacred lotus*,

WANG, Fapeng; LI, Song; WANG, Li. Fabrication of artificial super-hydrophobic lotus-leaf-like bamboo surfaces through soft lithography. *Colloids and surfaces a: physicochemical and engineering aspects*, v. 513, p. 389-395, 2017.

WANG, Fengyi; GUO, Zhiguang. In situ growth of durable superhydrophobic Mg–Al layered double hydroxides nanoplatelets on aluminum alloys for corrosion resistance. *Journal of Alloys and Compounds*, v. 767, p. 382-391, 2018.

WANG, Jiwen; ZHANG, Yanbin; HE, Qiang. Durable and robust superhydrophobic fluororubber surface fabricated by template method with exceptional thermostability and mechanical stability. *Separation and Purification Technology*, v. 306, p. 122423, 2023.

WANG, Mingliang et al. Study on water-repellent and corrosion-resistant properties of cement mortar using superhydrophobic iron ore tailings. *Journal of Building Engineering*, v. 62, p. 105360, 2022.

WANG, Shan-Shan et al. Effect of Cu content and aging conditions on pitting corrosion damage of 7xxx series aluminum alloys. *Journal of The Electrochemical Society*, v. 162, n. 4, p. C150, 2015.

WANG, Weiyi et al. Non-isothermal aging: A heat treatment method that simultaneously improves the mechanical properties and corrosion resistance of ultra-high strength Al-Zn-Mg-Cu alloy. *Journal of Alloys and Compounds*, v. 845, p. 156286, 2020.

WANG, Yichang et al. Effect of retrogression treatments on microstructure, hardness and corrosion behaviors of aluminum alloy 7085. *Journal of Alloys and Compounds*, v. 814, p. 152264, 2020.

WANG, Yuxin et al. Superhydrophobic Ni nanocone surface prepared by electrodeposition and its overall performance. *Surface and Coatings Technology*, v. 464, p. 129548, 2023.

WANG, Zhanwen et al. Superhydrophobic nickel coatings fabricated by scanning electrodeposition on stainless steel formed by selective laser melting. *Surface and Coatings Technology*, v. 377, p. 124886, 2019.

WHAT IS 7050 ALUMINUM ALLOY? MIANDI GROUP. 17 ago. 2021. Disponível em: <http://www.aviationaluminum.com>. Acesso em: 18 jul. 2022.

WOLFS, Mélanie; DARMANIN, Thierry; GUITTARD, Frédéric. Effect of hydrocarbon chain branching in the elaboration of superhydrophobic materials by

electrodeposition of conducting polymers. *Surface and Coatings Technology*, v. 259, p. 594-598, 2014.

WONG, Eric W.; SHEEHAN, Paul E.; LIEBER, Charles M. Nanobeam mechanics: elasticity, strength, and toughness of nanorods and nanotubes. *Science*, v. 277, n. 5334, p. 1971-1975, 1997.

WOODWARD, I. et al. Super-hydrophobic surfaces produced by plasma fluorination of polybutadiene films. *Langmuir*, v. 19, n. 8, p. 3432-3438, 2003.

WU, Xinghua et al. An underwater stable superhydrophobic surface for robust ultra-long-lasting biofouling resistance. *Chemical Engineering Journal*, v. 462, p. 142091, 2023.

WU, Xinyu et al. A flower-like waterborne coating with self-cleaning, self-repairing properties for superhydrophobic applications. *Journal of Materials Research and Technology*, v. 14, p. 1820-1829, 2021.

WU, Xun Hui et al. Potential of superhydrophobic surface for blood-contacting medical devices. *International journal of molecular sciences*, v. 22, n. 7, p. 3341, 2021.

XIANG, Gen-Xiang et al. Fabrication of modifier-free superhydrophobic surfaces with anti-icing and self-cleaning properties on Ti substrate by anodization method. *Microelectronic Engineering*, v. 233, p. 111430, 2020.

XIANG, Li et al. One-step electrodeposited Ni-graphene composite coating with excellent tribological properties. *Surface and Coatings Technology*, v. 373, p. 38-46, 2019.

XING, Wei et al. Anti-icing aluminum alloy surface with multi-level micro-nano textures constructed by picosecond laser. *Materials & design*, v. 183, p. 108156, 2019.

XIONG, Liangliang et al. Preparation and evaluation of the microwave absorption properties of template-free graphene foam-supported Ni nanoparticles. *RSC advances*, v. 7, n. 24, p. 14733-14741, 2017.

XU, et. al. Corrosion performance of superhydrophobic nickel stearate/nickel hydroxide thin films on aluminum alloy by a simple one-step electrodeposition process. *Surface & Coatings technology*, v. 302, p. 173-184, 2016.

XU, Mingyang et al. Fabrication of Ni-SiC superhydrophilic surface by magnetic field-assisted scanning electrodeposition. *Journal of Alloys and Compounds*, v. 799, p. 224-230, 2019.

XU, Na et al. Corrosion performance of superhydrophobic nickel stearate/nickel hydroxide thin films on aluminum alloy by a simple one-step electrodeposition process. *Surface and Coatings Technology*, v. 302, p. 173-184, 2016.

YANG, Chen et al. Droplet manipulation on superhydrophobic surfaces based on external stimulation: A review. *Advances in Colloid and Interface Science*, v. 306, p. 102724, 2022.

YANG, Guisong et al. Direct ink writing of fluoropolymer/CNT-based superhydrophobic and corrosion-resistant electrodes for droplet energy harvesters and self-powered electronic skins. *Nano Energy*, v. 86, p. 106095, 2021.

YANG, Rong; XU, Pengyuan; XIN, Gang. Influence of Silica Particle Size on the Corrosion Behavior of Electroplated Silica–Ni Hybrid Layer. *ACS omega*, v. 5, n. 26, p. 15983-15991, 2020.

YANG, Y.; CHENG, Y. F. Mechanistic aspects of electrodeposition of Ni–Co–SiC composite nano-coating on carbon steel. *Electrochimica Acta*, v. 109, p. 638-644, 2013.

YANG, Yushan et al. Using nanoimprint lithography to create robust, buoyant, superhydrophobic PVB/SiO₂ coatings on wood surfaces inspired by red roses petal. *Scientific reports*, v. 9, n. 1, p. 9961, 2019.

YANG, Zhen; LIU, Xianping; TIAN, Yanling. Fabrication of super-hydrophobic nickel film on copper substrate with improved corrosion inhibition by electrodeposition process. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, v. 560, p. 205-212, 2019.

YAO, Wenhui et al. Superhydrophobic coatings for corrosion protection of magnesium alloys. *Journal of Materials Science & Technology*, v. 52, p. 100-118, 2020.

YOON, Jongsun et al. Wet-style superhydrophobic antifogging coatings for optical sensors. *Advanced Materials*, v. 32, n. 34, p. 2002710, 2020.

YOUNG, Thomas. III. An essay on the cohesion of fluids. *Philosophical transactions of the royal society of London*, n. 95, p. 65-87, 1805.

YU, Cunming et al. Nature-Inspired self-cleaning surfaces: Mechanisms, modelling, and manufacturing. *Chemical Engineering Research and Design*, v. 155, p. 48-65, 2020.

YU, Mengting et al. ZnO nanoparticles coated and stearic acid modified superhydrophobic chitosan film for self-cleaning and oil-water separation. *International Journal of Biological Macromolecules*, v. 231, p. 123293, 2023.

ZANG, Jie et al. Fabrication of superhydrophobic surface on aluminum alloy 6061 by a facile and effective anodic oxidation method. *Surface and Coatings Technology*, v. 380, p. 125078, 2019.

ZANGARI, G. *Fundamentals of electrodeposition*. 2018.

ZHANG, Ben-Xi; WANG, Shuo-Lin; WANG, Xiao-Dong. Wetting Transition from the Cassie-Baxter state to the Wenzel state on regularly nanostructured surfaces induced by an electric field. *Langmuir*, v. 35, n. 3, p. 662-670, 2019.

ZHANG, Binbin et al. Fabrication of durable anticorrosion superhydrophobic surfaces on aluminum substrates via a facile one-step electrodeposition approach. *Rsc Advances*, v. 6, n. 42, p. 35455-35465, 2016.

ZHANG, Chengchun et al. Non-wet kingfisher flying in the rain: The water-repellent mechanism of elastic feathers. *Journal of colloid and interface science*, v. 541, p. 56-64, 2019.

ZHANG, Haixiang et al. Effect of wettability on droplet impact: Spreading and splashing. *Experimental Thermal and Fluid Science*, v. 124, p. 110369, 2021.

- ZHANG, Li et al. Research on metal corrosion resistant bioinspired special wetting surface based on laser texturing technology: A Review. *Micromachines*, v. 13, n. 9, p. 1431, 2022.
- ZHANG, Liangpei et al. Hairy superhydrophobic surfaces with excellent mechanical robustness, underwater stability and drag-reduction property. *Progress in Organic Coatings*, v. 174, p. 107323, 2023.
- ZHANG, Mengzhuo et al. Controlling the morphology and slippage of the air–water interface on superhydrophobic surfaces. *Experiments in Fluids*, v. 64, n. 6, p. 121, 2023.
- ZHANG, Xi et al. Superhydrophobic surfaces: from structural control to functional application. *Journal of Materials Chemistry*, v. 18, n. 6, p. 621-633, 2008.
- ZHANG, Xin et al. Superhydrophobic myristic acid/TiO₂-nickel coating with improved corrosion inhibition property created by facile electrodeposition and modification methods. *JOM*, v. 73, n. 10, p. 3111-3120, 2021.
- ZHANG, Xinxiang et al. A one-pot sol–gel process to prepare a superhydrophobic and environment-resistant thin film from ORMOSIL nanoparticles. *RSC Advances*, v. 4, n. 19, p. 9838-9841, 2014.
- ZHAO, Guochen et al. Robust Ni/WC superhydrophobic surfaces by electrodeposition. *RSC advances*, v. 7, n. 71, p. 44896-44903, 2017.
- ZHOU, Bo; LIU, Bo; ZHANG, Shengen. The advancement of 7xxx series aluminum alloys for aircraft structures: A review. *Metals*, v. 11, n. 5, p. 718, 2021.
- ZHOU, Jixue et al. Electroplating of non-fluorinated superhydrophobic Ni/WC/WS₂ composite coatings with high abrasive resistance. *Applied Surface Science*, v. 487, p. 1329-1340, 2019.
- ZHOU, Shengguo et al. Outstanding superhydrophobicity and corrosion resistance on carbon-based film surfaces coupled with multi-walled carbon nanotubes and nickel nano-particles. *Surface Science*, v. 677, p. 193-202, 2018.
- ZHOU, Zhangyan et al. Enhanced corrosion resistance and self-cleaning properties of superhydrophobic nickel coating fabricated by one-step electrodeposition. *Ceramics International*, v. 49, n. 8, p. 13109-13118, 2023.

ZHU, Shitong; DENG, Wenyi; SU, Yaxin. Recent advances in preparation of metallic superhydrophobic surface by chemical etching and its applications. Chinese Journal of Chemical Engineering, 2023.

ZHU, Wenkai; WU, Yan; ZHANG, Yang. Synthesis and characterisation of superhydrophobic CNC/ZnO nanocomposites by using stearic acid. Micro & Nano Letters, v. 14, n. 13, p. 1317-1321, 2019.