



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

VINÍCIUS GUILHERME DA SILVA

**OBTENÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE REVESTIMENTOS REPELENTES À
ÁGUA EM SUPERFÍCIES DE ZINCO MODIFICADAS VIA ELETROGRAVAÇÃO
PARA AUMENTO DA RESISTÊNCIA À CORROSÃO**

Recife
2024

VINÍCIUS GUILHERME DA SILVA

**OBTENÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE REVESTIMENTOS REPELENTES À
ÁGUA EM SUPERFÍCIES DE ZINCO MODIFICADAS VIA ELETROGRAVAÇÃO
PARA AUMENTO DA RESISTÊNCIA À CORROSÃO**

Trabalho de Conclusão de Curso
apresentado ao Curso de Graduação em
Engenharia Mecânica da Universidade
Federal de Pernambuco, como requisito
para a obtenção do grau de Bacharel em
Engenharia Mecânica.

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

Coorientadora: Eng.^a MSc. Maria Isabel Collasius Malta Costa

Recife

2024

Ficha de identificação da obra elaborada pelo autor,
através do programa de geração automática do SIB/UFPE

Silva, Vinícius Guilherme da .

Obtenção e caracterização de revestimentos repelentes à água em superfícies de zinco modificadas via eletrogravação para aumento da resistência à corrosão / Vinícius Guilherme da Silva. - Recife, 2024.

115 : il., tab.

Orientador(a): Magda Rosângela Santos Vieira

Coorientador(a): Maria Isabel Collasius Malta Costa

Trabalho de Conclusão de Curso (Graduação) - Universidade Federal de Pernambuco, Centro de Tecnologia e Geociências, Engenharia Mecânica - Bacharelado, 2024.

1. Corrosão. 2. Zinco. 3. Molhabilidade. 4. Hidrofobicidade. 5. Eletrogravação. I. Vieira, Magda Rosângela Santos . (Orientação). II. Costa, Maria Isabel Collasius Malta . (Coorientação). IV. Título.

620 CDD (22.ed.)

VINÍCIUS GUILHERME DA SILVA

**OBTENÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE REVESTIMENTOS REPELENTES À
ÁGUA EM SUPERFÍCIES DE ZINCO MODIFICADAS VIA ELETROGRAVAÇÃO
PARA AUMENTO DA RESISTÊNCIA À CORROSÃO**

Trabalho de Conclusão de Curso
apresentado ao Curso de Graduação em
Engenharia Mecânica da Universidade
Federal de Pernambuco, como requisito
para a obtenção do grau de Bacharel em
Engenharia Mecânica.

Aprovado em: 15/03/2024

BANCA EXAMINADORA

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

Prof^a. Dr^a. Dayanne Diniz de Souza (Examinadora Interna)
Universidade Federal de Pernambuco

Eng.^a Dr^a. Larissa Agostinho de Santa Cruz Oliveira (Examinadora Externa)
Centro de Tecnologias Estratégicas do Nordeste

Dedico esse trabalho a meus familiares: Josilene, minha mãe; Genival, meu pai; Josefa, minha avó; Ivanildo, meu avô; e Nicolly, minha namorada. Essa é uma conquista mútua. Muito obrigado por todo apoio durante minha jornada acadêmica.

AGRADECIMENTOS

Como não poderia ser diferente, agradeço primordialmente a Deus pela benção da vida e proteção durante a jornada trilhada.

O sucesso dessa etapa, enfim encerrada, descende de todos que contribuíram, direta ou indiretamente, com a minha formação pessoal, profissional e como cidadão.

Meu maior e mais sincero agradecimento a meus pais, Josilene e Genival, e avós maternos, Josefa e Ivanildo, por todo apoio e suporte para que os objetivos almejados fossem alcançados. Foram fundamentais na minha formação de caráter, sendo meus exemplos de ética, perseverança, humildade e gentileza.

À minha amada, Nicolly, agradeço imensamente o incentivo, a compreensão e o companheirismo nos momentos de alegria e desânimo. Obrigado por me ajudar a superar todos os obstáculos e tornar meu cotidiano mais leve e feliz. Minha gratidão também a sua família por toda a torcida e acolhimento.

À professora e orientadora Magda Rosângela, meu total agradecimento pelo apoio e contribuição ao meu desenvolvimento acadêmico, assim como o professor Severino Urtiga por disponibilizar o laboratório de materiais compósitos e integridade estrutural (COMPOLAB) para a execução do projeto.

Agradeço à Maria Isabel, minha coorientadora, pessoa admirável, esforçada e resiliente, que esteve sempre acessível para sanar minhas dúvidas e auxiliar na construção do presente trabalho.

A todos os técnicos e demais pesquisadores do LBC – COMPOLAB e INTM, especialmente Walter, Rafael, Jedaías, Ivaldo, Janaína, Rubens e João, muito obrigado pelo aconselhamento, intercâmbio de conhecimentos e contribuição para com a minha pesquisa.

Agradeço a toda equipe que compõe a Usina Petribu, pela oportunidade de evolução profissional, particularmente o Eng. Bruno Rios, meu eterno mentor, e o Eng. Franco Alex, um grande professor, por estimularem o meu senso crítico e possibilitarem a minha participação em diversos projetos.

Por fim, minha gratidão, também, aos meus professores do ensino fundamental, médio e da graduação, especialmente ao professor Renato e a professora Janaína, que sempre me incentivaram a alçar voos maiores.

RESUMO

O zinco é predominantemente empregado como um revestimento anticorrosivo, sobretudo na galvanização, que oferece proteção galvânica e por barreira aos aços. Apesar de eficaz, a camada galvanizada está suscetível à corrosão em ambientes com alta umidade ou salinidade. A cromatização é frequentemente empregada para retardar esse processo, mas seu potencial mutagênico e impacto ambiental são preocupantes. Como alternativa, a eletrogravação é uma opção simples, sustentável e de baixo custo, permitindo a obtenção de superfícies hidrofóbicas com propriedade anticorrosiva devido à alta repelência à água. O presente trabalho tem como objetivo obter e caracterizar superfícies repelentes à água em substratos de zinco, por meio de eletrogravação, para aplicações anticorrosivas no setor industrial. As amostras de zinco são empregadas como ânodo, enquanto um eletrodo helicoidal de cobre é utilizado como cátodo em solução etanólica de ácido graxo a 0,1 M e tensão de 30V. O estudo está segmentado em quatro etapas sequenciais, visando avaliar a influência dos seguintes parâmetros: agente redutor de energia, tempo de processo, agitação do eletrólito e texturização inicial do substrato. Na pesquisa realizam-se análises morfológicas, composicionais, topográficas e de molhabilidade das superfícies fabricadas. Já o comportamento anticorrosivo é investigado na superfície com melhor repelência à água. Os resultados indicam redução na molhabilidade superficial ao empregar ácido esteárico, assim como a viabilidade de reutilização do eletrólito. Nota-se, também, que um tempo de eletrogravação de 30 minutos promove a formação de um filme com melhor adesão. Além disso, a agitação aumenta a cinética do processo, formando filmes densos de morfologia refinada com melhores ângulos de contato. O uso da texturização prévia resulta em um revestimento com micro-nanoestrutura complexa aderente e repelente à água, constituída de ácido esteárico em coordenação com o zinco. Os ensaios eletroquímicos revelam excelente resistência à corrosão na amostra revestida após a texturização. Por fim, o filme desenvolvido na melhor condição é repelente à água, aderente e apresenta taxa de corrosão inferior a 23 nm/ano, com redução de 4 ordens de grandeza na densidade de corrente de corrosão e ângulo de contato de $146,28^{\circ} \pm 1,36^{\circ}$.

Palavras-chave: Corrosão. Zinco. Molhabilidade. Hidrofobicidade. Eletrogravação.

ABSTRACT

Zinc is predominantly employed as an anticorrosive coating, especially in galvanization, which offers galvanic and barrier protection to steels. Although effective, the galvanized layer is susceptible to corrosion in high humidity or salinity environments. Chromatization is often used to delay this process, but its mutagenic potential and environmental impact are concerning. As an alternative, electrochemical etching is a simple, sustainable, and cost-effective option, allowing the attainment of hydrophobic surfaces with anticorrosive properties due to high water repellency. This study aims to obtain and characterize water-repellent surfaces on zinc substrates through electrochemical etching for anticorrosive applications in the industrial sector. Zinc samples are used as the anode, while a helical copper electrode is employed as the cathode in an ethanolic solution of fatty acid at 0.1 M and 30V. The study is segmented into four sequential stages, aiming to evaluate the influence of the following parameters: reducing energy agent, process time, electrolyte agitation, and initial substrate texturization. The research includes morphological, compositional, topographical, and wettability analyses of the manufactured surfaces. Furthermore, the anticorrosive behavior is investigated on the surface with the best water repellency. The results indicate a reduction in surface wettability when using stearic acid, as well as the feasibility of electrolyte reuse. It is also noted that an electrochemical etching time of 30 minutes promotes the formation of a film with better adhesion. Moreover, agitation increases the process kinetics, forming dense films with refined morphology and better contact angles. The use of prior texturization results in a coating with a complex micro-nanostructure, adherent and water repellent, consisting of stearic acid in coordination with zinc. Electrochemical tests reveal excellent corrosion resistance in the coated sample after texturization. Finally, the film developed under the best condition is water-repellent, adherent, and presents a corrosion rate of less than 23 nm/year, with a reduction of 4 orders of magnitude in the corrosion current density and a contact angle of $146.28^{\circ} \pm 1.36^{\circ}$.

Keywords: Corrosion. Zinc. Wettability. Hydrophobicity. Electrochemical Etching.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1 –	Esquema de uma pilha eletroquímica $Zn Zn^{2+} (1 M) Cu^{2+} (1M) Cu$	21
Figura 2 –	Diferentes tipos de revestimentos: (a) Chapas de aço galvanizado; (b) Tubulação protegida por pintura anticorrosiva; (c) Perfil de alumínio anodizado; (d) Panela com revestimento Teflon®.....	23
Figura 3 –	Camadas formadas no processo de galvanização.....	26
Figura 4 –	Etapas do processo de galvanização a quente.....	27
Figura 5 –	Espessura da camada de zinco, a partir da superfície do aço, obtida por diferentes técnicas de revestimento.....	28
Figura 6 –	Tempo de vida útil esperado para estruturas em aço galvanizado em função da camada de zinco em diferentes ambientes.....	29
Figura 7 –	Diagrama de equilíbrio termodinâmico EH/pH para o sistema zinco-água, a 25°C e 1 atm.....	30
Figura 8 –	Comparativo do diagrama de equilíbrio termodinâmico EH/pH para o sistema zinco-água, a 25°C e 1 atm, (a) na ausência de CO ₂ e (b) na presença de CO ₂ em solução.....	31
Figura 9 –	Esquema representativo das tensões superficiais e ângulo de contato de uma gota séssil.....	34
Figura 10 –	Classificação da superfície quanto à molhabilidade de uma gota de água sobre um substrato sólido.....	35
Figura 11 –	Regime de molhabilidade de Wenzel.....	36
Figura 12 –	Regime de molhabilidade de Cassie-Baxter.....	37
Figura 13 –	Substrato super-hidrofóbico em ambiente marinho.....	39
Figura 14 –	Esquemático de uma pilha eletrolítica para zincagem.....	42
Figura 15 –	Imagens de MEV das amostras de titânio obtidas após 8 minutos em solução neutra e modificação em FAS: (a) x1000, (b) x20000.....	43
Figura 16 –	Imagens de MEV das amostras em aço aeronáutico: (a)	

	antes e (b) após o ataque eletroquímico.....	43
Figura 17 –	Imagens de MEV da superfície anódica do eletrodo de cobre após ataque eletroquímico durante (a) 0,5h, (b) 1,5 h e 3 h e (d) a morfologia da partícula formada em solução etanólica de ácido esteárico após 3h.....	44
Figura 18 –	(a) Imagem de MEV da amostra tratada em solução neutra e (b) ângulos de contato em substrato de zinco com o filme super-hidrófobico.....	45
Figura 19 –	Ângulos de contato em substrato de zinco (a) sem o filme e (b) com o filme super-hidrófobico e imagens de MEV das amostras revestidas: (c) x500, (d) x2000.....	46
Figura 20 –	Corpo de prova de zinco.....	48
Figura 21 –	Esquema do processo utilizado para eletrogravação do substrato de zinco.....	49
Figura 22 –	Parâmetros que afetam a eletrogravação investigados na pesquisa e configuração do ensaio realizado.....	51
Figura 23 –	Técnicas utilizadas para avaliação e caracterização das amostras confeccionadas.....	54
Figura 24 –	Imagens de MEV da superfície de zinco lixada nas ampliações (a) x500 e (b) x20000.....	55
Figura 25 –	Fotografia das amostras eletrogravadas em banho etanólico de (a) ácido mirístico e (b) esteárico 0,1 M com (1) solução virgem e (2) reutilizada.....	56
Figura 26 –	Imagens de MEV das superfícies (a) AM – SV, (b) AM – SR, (c) AE – SV e (d) AE – SR nas ampliações (1) x50, (2) x500 e (3) x5000 junto a espessura da lamela.....	56
Figura 27 –	Mapeamento de elementos por EDS da amostra de (a) zinco lixada e amostras eletrogravadas em banho etanólico de (b) ácido mirístico e (c) esteárico 0,1 M com (1) solução virgem e (2) reutilizada.....	59
Figura 28 –	Imagens topográficas das superfícies (a) lixada, (b) AM – SV, (c) AM – SR, (d) AE – SV e (e) AE – SR.....	62
Figura 29 –	Ângulo de contato das superfícies (a) lixada, (b) AM – SV, (c)	

	AM – SR, (d) AE – SV e (e) AE – SR.....	66
Figura 30 –	Fotografia dos revestimentos obtidos nas amostras: (a) AE – SR – 120, (b) AE – SR – 60 e (c) AE – SR – 30.....	69
Figura 31 –	Imagens de MEV das superfícies (a) AE – SR – 120, (b) AE – SR – 60 e (c) AE – SR – 30 nas ampliações (1) x50, (2) x500 e (3) x5000 junto a espessura da lamela.....	70
Figura 32 –	Mapeamento de elementos por EDS das amostras (a) AE – SR – 120, (b) AE – SR – 60 e (c) AE – SR – 30.....	71
Figura 33 –	Imagens topográficas das superfícies das amostras (a) AE – SR – 120, (b) AE – SR – 60 e (c) AE – SR – 30.....	73
Figura 34 –	Comparativo entre os ângulos de contato das amostras durante (a) 120, (b) 60 e (c) 30 minutos em ataque eletroquímico.....	75
Figura 35 –	Fotografia dos revestimentos obtidos nas amostras: (a) AE – SR – 30 – SA e (b) AE – SR – 30 – CA.....	77
Figura 36 –	Imagens de MEV das superfícies das amostras (a) AE – SR – 30 – SA e (b) AE – SR – 30 – CA nas ampliações (1) x500 e (2) x5000 junto a espessura da lamela.....	78
Figura 37 –	Mapeamento de elementos por EDS das amostras (a) AE – SR – 30 – SA e (c) AE – SR – 30 – CA.....	79
Figura 38 –	Imagens topográficas das superfícies de (a) AE – SR – 30 – SA e (b) AE – SR – 30 – CA.....	80
Figura 39 –	Comparativo entre os ângulos de contato das amostras sem e com agitação.....	81
Figura 40 –	Imagens de MEV das superfícies de Zinco (a) Lixada e (b) Atacada nas ampliações (1) x1000 e (2) x20000.....	83
Figura 41 –	Mapeamento de elementos por EDS da amostra atacada.....	84
Figura 42 –	Imagens topográficas das superfícies de (a) Zinco Lixada e (b) Atacada em HCl 2,0 Molar durante 1 min.....	85
Figura 43 –	Ângulos de contato da amostra (a) lixada e (b) atacada.....	86
Figura 44 –	Fotografia dos revestimentos obtidos nas amostras: superfícies (a) AE – SR – 30 – SA – ST e (b) AE – SR – 30 – CA – CT.....	87

Figura 45 –	Imagens de MEV das superfícies (a) AE – SR – 30 – SA – ST e (b) AE – SR – 30 – CA – CT nas ampliações (1) x500 e (2) x5000 junto a espessura da lamela.....	87
Figura 46 –	Mapeamento de elementos por EDS das amostras (a) AE – SR – 30 – SA – ST e (b) AE – SR – 30 – CA – CT.....	88
Figura 47 –	Espectro de FTIR da amostra AE – SR – 30 – CA – CT.....	90
Figura 48 –	Estrutura química do estearato de zinco.....	91
Figura 49 –	Imagens topográficas das superfícies revestidas (a) sem e (b) com texturização.....	91
Figura 50 –	Comparativo entre os ângulos de contato das amostras sem e com texturização.....	92
Figura 51 –	Curvas de Polarização Linear da amostra Zn e AE – SR – 30 – CA – CT.....	94
Figura 52 –	Gráfico de Nyquist da amostra AE – SR – 30 – CA – CT (em verde) em relação a amostra Zn (ampliada em vermelho).....	96
Figura 53 –	Diagrama de Bode do módulo da impedância da amostra AE – SR – 30 – CA – CT (em verde) em relação a amostra lixada (em vermelho).....	97
Figura 54 –	Ensaio visual para determinação da geometria do menisco nas amostras (a) Zn e (b) AE – SR – 30 – CA – CT.....	99
Figura 55 –	Ensaio visual para detecção de ar aprisionado na amostra (a) Zn e (b) AE – SR – 30 – CA – CT.....	99

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 –	Composição das amostras de zinco em % peso.....	47
Tabela 2 –	Simbologia utilizada para identificação das amostras.....	51
Tabela 3 –	Composição das superfícies revestidas por eletrogravação em banho etanólico de ácido mirístico ou esteárico, % em massa.....	61
Tabela 4 –	Parâmetros de rugosidade da amostra lixada e dos revestimentos obtidos por eletrogravação em banho etanólico de ácido mirístico ou esteárico com solução virgem ou reutilizada.....	65
Tabela 5 –	Composição das superfícies revestidas por eletrogravação durante 120, 60 e 30 minutos, % em massa.....	72
Tabela 6 –	Parâmetros de rugosidade do revestimento obtido durante 120, 60 e 30 minutos em ataque eletroquímico.....	74
Tabela 7 –	Composição das superfícies revestidas por eletrogravação sem e com agitação, % em massa.....	80
Tabela 8 –	Parâmetros de rugosidade do revestimento obtido sem e com agitação.....	81
Tabela 9 –	Parâmetros de rugosidade do substrato de zinco lixado e atacado.....	85
Tabela 10 –	Composição das superfícies revestidas por eletrogravação sem e com texturização, % em massa.....	89
Tabela 11 –	Parâmetros de rugosidade do revestimento obtido sem e com texturização.....	92
Tabela 12 –	Potenciais, correntes e taxa de corrosão das superfícies Zn e AE – SR – 30 – CA – CT.....	95

LISTA DE ABREVIações E SIGLAS

AC	Ângulo de Contato
AD	Ângulo de Deslizamento
Ag/AgCl	Prata/Cloreto de Prata
ASTM	<i>American Society for Testing and Materials</i>
CE	Contra-eletrodo
DRX	Difração de Raios-X
EDS	Espectroscopia de Energia Dispersiva
EG	Eletrogravação
EIE	Espectroscopia de Impedância Eletroquímica
ER	Eletrodo de Referência
FAS	<i>Fluoroalkylsilanes</i>
FTIR	Espectroscopia no Infravermelho por Transformada de Fourier
HCl	Ácido Clorídrico
MC	Microscopia Confocal
MEV	Microscopia Eletrônica de Varredura
NaCl	Cloreto de Sódio
NaNO ₃	Nitrato de Sódio
NBR	Norma Brasileira
PCA	Potencial de Circuito Aberto
PIB	Produto Interno Bruto
PL	Polarização linear
SHE	<i>Standard Hydrogen Electrode</i>
SHF	Super-hidrofobicidade
SSHF	Superfície Super-hidrofóbica
R_a	Rugosidade Média
R_{ku}	Parâmetro de kurtosis
R_q	Rugosidade quadrática média
R_{sk}	Parâmetro de skewness
γ_{lg}	Tensão superficial líquido-gás
γ_{sg}	Tensão superficial sólido-gás
γ_{sl}	Tensão superficial sólido-líquido

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	17
1.1	OBJETIVOS.....	19
1.1.1	Objetivo geral	19
1.1.2	Objetivo específicos	19
2	FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA	20
2.1	CORROSÃO: CONCEITOS INTRODUTÓRIOS.....	20
2.1.1	Impactos da corrosão	21
2.1.2	Métodos de proteção anticorrosivos em superfícies metálicas	22
2.2	ZINCAGEM.....	25
2.2.1	Propriedades e aplicações do zinco	25
2.2.2	Corrosão do zinco	28
2.2.3	Aumento da resistência à corrosão em superfícies de zinco	31
2.3	MOLHABILIDADE.....	34
2.3.1	Ângulo de contato	34
2.3.2	Modelos empíricos de Wenzel e Cassie-Baxter	35
2.3.3	Influência da molhabilidade nas propriedades dos materiais	38
2.3.4	Fabricação de superfícies com baixo grau de molhabilidade	39
2.4	MODIFICAÇÃO ELETROQUÍMICA PARA OBTENÇÃO DE SUPERFÍCIES COM BAIXO GRAU DE MOLHABILIDADE....	41
2.4.1	Eletrólise	42
2.4.2	Fabricação de superfícies super-hidrofóbicas por eletrogravação	42
3	METODOLOGIA	47
3.1	MATERIAIS E REAGENTES.....	47
3.2	ENSAIOS EM ZINCO METÁLICO.....	47
3.2.1	Fabricação dos corpos de prova e tratamento de superfície	47

3.2.2	Fabricação do filme	48
3.2.3	Parâmetros de eletrogravação	49
3.2.4	Nomenclatura das Amostras	51
3.3	ANÁLISES E CARACTERIZAÇÕES DAS SUPERFÍCIES	51
3.3.1	Análise morfológica, composicional e topográfica	52
3.3.2	Medição do ângulo do contato e deslizamento	52
3.3.3	Ensaio eletroquímico	53
3.3.4	Ensaio Visual	53
4	RESULTADOS E DISCUSSÃO	55
4.1	ETAPA 1: AVALIAÇÃO DA INFLUÊNCIA DO AGENTE REDUTOR DE ENERGIA DE SUPERFÍCIE SOBRE O FILME	55
4.1.1	Avaliação Morfológica e Composicional	55
4.1.2	Análise Topográfica	62
4.1.3	Ângulo de Contato e Deslizamento	65
4.2	ETAPA 2: AVALIAÇÃO DA INFLUÊNCIA DO TEMPO DE ELETROGRAVAÇÃO SOBRE O FILME	69
4.2.1	Avaliação Morfológica e Composicional	69
4.2.2	Análise Topográfica	73
4.2.3	Ângulo de Contato e Deslizamento	74
4.3	ETAPA 3: AVALIAÇÃO DA INFLUÊNCIA DA AGITAÇÃO SOBRE O FILME	77
4.3.1	Avaliação morfológica e caracterização do filme	77
4.3.2	Análise Topográfica	80
4.3.3	Ângulo de Contato e Deslizamento	81
4.4	ETAPA 4: AVALIAÇÃO DA INFLUÊNCIA DA TEXTURIZAÇÃO SOBRE O FILME	83
4.4.1	Análise do substrato após o ataque	83
4.4.2	Avaliação morfológica e caracterização do filme	86
4.4.3	Análise Topográfica do filme	90
4.4.4	Ângulo de Contato e Deslizamento	92
4.5	AVALIAÇÃO DAS PROPRIEDADES ANTICORROSIVAS	94

4.5.1	Ensaio Eletroquímico.....	94
4.5.2	Ensaio Visuals	98
5	CONCLUSÃO.....	101
6	PERSPECTIVAS	103
	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	104

1 INTRODUÇÃO

O fenômeno de corrosão é caracterizado pela deterioração de um material que, em geral, é metálico. Essa degradação acontece vide interação físico-química com o meio, por mecanismo químico ou eletroquímico, estando submetido ou não à sollicitação mecânica (Gentil; Carvalho, 2022). Esse fenômeno é responsável por um impacto financeiro da ordem de 3% a 4% do PIB de uma nação (Kosh, 2017), além de representar riscos à segurança operacional e ambiental (Bloch; Jung, 2014; Petrovic, 2016).

Para mitigar esse problema, são empregadas técnicas e métodos destinados a aumentar a resistência à corrosão, como modificações no processo ou projeto, aplicação de proteção anódica ou catódica, além do uso de inibidores ou revestimentos (Pannoni, 2007). Um método comum de proteção anticorrosiva, principalmente para os aços, são os revestimentos metálicos. Cladização, imersão à quente, aspersão térmica e eletrodeposição, são exemplos de técnicas utilizadas para revestir o metal base com um outro material, que pode ser de maior ou menor nobreza (Gentil; Carvalho, 2022).

O zinco é um dos metais mais utilizados nos revestimentos metálicos, especialmente no processo de galvanização, devido à sua atuação como proteção catódica, além de barreira física contra o meio (Pannoni, 2017). Vale salientar que é um material de baixo custo, alta abundância e reciclável (Cardarelli, 2008; Garcia; Sobral; Monteiro, 2016). No contexto global, estima-se que 50% do consumo total desse material seja destinado à galvanização, sobretudo para os setores automobilístico e da construção civil (Arguillarena *et al.*, 2021; Ministério de Minas e Energia, 2016).

A camada protetiva de zinco, entretanto, é passível de formação de óxido – corrosão branca – quando exposta a meios altamente úmidos ou salinos (Rosa, 2009). Diante disso, é comum a realização de um pós-tratamento, tipicamente à base de cromo, na forma iônica, para proteção contra oxidação atmosférica (Bastos, 2016). Apesar de extremamente eficaz no aumento da resistência à corrosão e na aderência a pinturas subsequentes, a cromatização faz uso do cromo hexavalente, composto agressivo ao meio ambiente e tóxico aos seres humanos, sendo tanto alergênico quanto carcinogênico, com efeitos nocivos à pele, ao trato respiratório e gastrointestinal e ao sistema cardiovascular (Shekhawat; Chatterjee; Joshi, 2015). A

aplicação deste revestimento demanda uso extensivo de água, o que culmina em elevada geração de efluente líquido contaminado, que deve ser tratado para posterior descarte (Rocha, 2019). O cromo VI apresenta, também, alto potencial de bioacumulação, sendo maléfico tanto à fauna quanto à flora (Costa *et al.*, 2005). Por isso, é imprescindível a substituição deste mecanismo por um processo ecologicamente correto.

Nesse contexto, estudos sobre alteração da morfologia superficial dos materiais, de modo a propiciar mudanças na molhabilidade, têm ganhado destaque nos últimos anos. Essas mudanças possibilitam a obtenção de características de elevado interesse industrial, tais como: propriedades autolimpante (Fürstner *et al.*, 2005) e anticongelante (Wang *et al.*, 2013), redução no arrasto (Truesdell *et al.*, 2006), melhoria na transferência de calor (Huang; Leu, 2015), separação entre óleo e água (Pan; Wang; Wang, 2008) e, principalmente, resistência à corrosão (Wang *et al.*, 2011).

Diversos métodos de modificações superficiais foram implementados em substratos de zinco para obtenção de alta repelência à água, destacando-se: imersão em solução (Wu *et al.*, 2017), sol-gel (Lakshmi; Basu, 2009), hidrotermal (Lai; Kong; Che, 2017), spray pirólise (Tarwal; Patil, 2010) e ataque químico (Qi *et al.*, 2014). Entretanto, muitos desses apresentam demasiado tempo de processo, condições restritivas e, por vezes, o uso de etapas prejudiciais ao meio ambiente e a segurança operacional humana. Em contrapartida, a obtenção de superfícies com alta hidrofobicidade via rotas eletroquímicas possibilita uma redução no tempo total do processo e no custo, além de não necessitar de equipamentos sofisticados, e permitir a realização de alterações de parâmetros com facilidade (Sun *et al.*, 2014; Wang *et al.*, 2022).

Diante da grande importância do zinco como insumo para os processos industriais de revestimentos para proteção anticorrosiva e a necessidade de alternativas mais sustentáveis de pós-tratamento para o processo de galvanização, o presente trabalho visa desenvolver revestimentos repelentes à água em superfície de zinco metálico via processo de eletrogravação, com potencial aplicação como pós-tratamento, em substituição ao processo de cromatização, para processos industriais de galvanização por imersão a quente de zinco.

1.1 OBJETIVOS

1.1.1 Objetivo geral

O presente trabalho tem como objetivo obter, caracterizar e otimizar revestimentos repelentes à água em superfície de zinco metálico, por meio do processo de eletrogravação, utilizando soluções à base de agentes redutores de energia de baixo custo, com foco em aplicações anticorrosivas para o setor industrial.

1.1.2 Objetivo específicos

- Desenvolver superfícies altamente repelentes à água em substrato de zinco via processo de eletrogravação, a partir de banhos ácidos contendo agentes redutores de energia de superfície;
- Investigar a influência de parâmetros do processo de eletrogravação (agente redutor de energia de superfície e condição da solução, tempo de eletrogravação, agitação e texturização) na morfologia e propriedades do revestimento obtido;
- Analisar a morfologia e topografia das superfícies, respectivamente através de microscopia eletrônica de varredura (MEV) e microscopia confocal (MC);
- Caracterizar a composição das superfícies modificadas através de espectroscopia de energia dispersiva (EDS) e espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier (FTIR);
- Avaliar a molhabilidade das superfícies, por meio de medição do ângulo de contato (AC), ângulo de deslizamento (AD) e através da realização de ensaios visuais;
- Estudar o comportamento de proteção à corrosão dos revestimentos obtidos por meio de ensaios eletroquímicos de circuito aberto (OCP), polarização linear (PL) e espectroscopia de impedância eletroquímica (EIS).

2 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

2.1 CORROSÃO: CONCEITOS INTRODUTÓRIOS

O fenômeno de corrosão corresponde à degradação de um material decorrente de sua interação físico-química com o meio, associado ou não à sollicitação mecânica. Este processo é, em geral, espontâneo e caracterizado por reações de oxirredução que, usualmente, ocorrem na interface de separação entre material e meio corrosivo mediante mecanismos químicos e eletroquímicos (Gentil; Carvalho, 2022).

Os materiais metálicos não são os únicos suscetíveis a esta deterioração, cerâmicas, polímeros e semicondutores, por exemplo, também são alvos da ação físico-química do meio. Trata-se, então, de um fenômeno geralmente indesejável, por propiciar mudanças químicas e estruturais no material, afetando a durabilidade e desempenho (Callister; Rethwisch, 2018; Gentil; Carvalho, 2022).

No caso específico dos metais, a corrosão pode ser considerada, do ponto de vista energético, como o inverso do processo siderúrgico. Neste último, para redução do minério à sua forma metálica, é utilizado um grande aporte de energia, levando o metal a um nível energético superior ao do composto de origem. Em contrapartida, com a oxidação, há a liberação de energia excedente – o que explica a espontaneidade termodinâmica do fenômeno corrosivo (Pannoni, 2007).

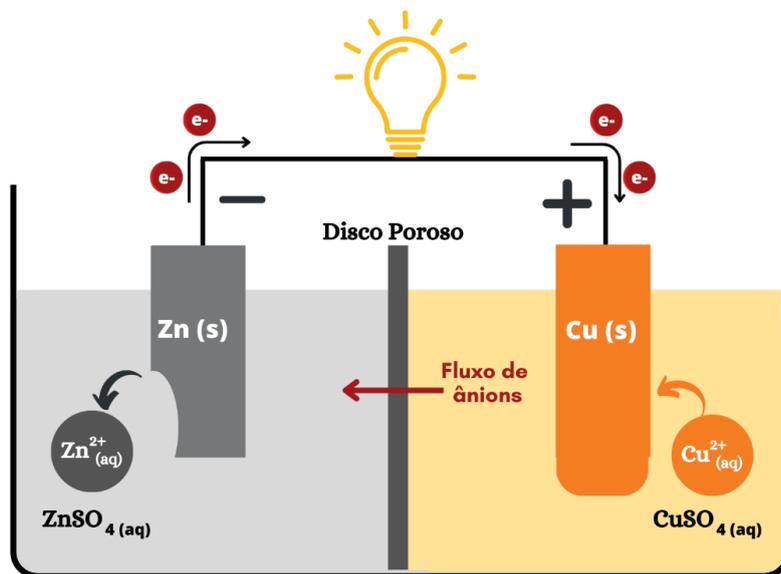
Os mecanismos pelos quais ocorrem a oxidação do material podem ser de natureza química ou eletroquímica. No primeiro caso, a reação ocorre de modo independente à presença de água, tipicamente em altas temperaturas, propiciando a formação de um produto de corrosão sobre a superfície metálica. O mecanismo químico é caracterizado pelo ataque direto de um agente químico ao material, sem transferência de cargas ou elétrons de uma região para outra, ou seja, não há corrente elétrica (Gentil; Carvalho, 2022). Um exemplo clássico é a deterioração do concreto em razão da ação de agentes químicos ou biológicos sobre os seus constituintes afetando sua durabilidade e estabilidade (Barretto; Parente, 2018).

Na presença de um eletrólito, os metais e ligas metálicas estão suscetíveis à corrosão eletroquímica, fenômeno que apresenta fluxo de elétrons entre a região anódica e catódica – onde ocorrem a oxidação e a redução, respectivamente. No ânodo, a corrente elétrica na forma de íons metálicos entra no eletrólito, enquanto

no cátodo a corrente sai do eletrólito e é consumida pela reação de redução na superfície do eletrodo. As reações de oxidação e redução ocorrem simultaneamente, assim como a transferência de carga entre metal e solução (Callister; Rethwisch, 2018; Gemelli, 2001).

A corrosão em meio aquoso corresponde a 90% dos casos, logo é visivelmente a mais recorrente (Pannoni, 2007). Na Figura 1 está representada uma pilha eletroquímica com seus elementos fundamentais, ânodo, cátodo, eletrólito e circuito metálico. Retirando-se qualquer um desses, elimina-se a pilha (Gentil; Carvalho, 2022).

Figura 1 - Esquema de uma pilha eletroquímica $\text{Zn} \mid \text{Zn}^{2+} (1 \text{ M}) \parallel \text{Cu}^{2+} (1 \text{ M}) \mid \text{Cu}$



Fonte: O autor (2024).

2.1.1 Impactos da corrosão

Tendo em vista que em 2022, o PIB global foi de US\$101,6 trilhões, é possível estimar que o custo total com o efeito da corrosão foi superior a US\$3 trilhões (Marcolino; Lorenzo, 2023).

As perdas econômicas podem ser representadas pela necessidade de realização de manutenções corretivas aliadas à substituição de peças e equipamentos, implementação e manutenibilidade dos métodos de proteção contra a corrosão, perda de eficiência, contaminação de produtos e paralisações, assim como superdimensionamento devido à adição de sobresspessura (Gentil; Carvalho, 2022).

Além disso, questões ambientais e de segurança também estão atreladas ao impacto negativo da corrosão:

- A corrosão é o segundo mecanismo de falha mais frequente em aeronaves, correspondendo a 25% dos casos, perdendo apenas para a fadiga que representa 55% das falhas. Entretanto, é importante destacar que esse mecanismo também é impactado pelo meio corrosivo, visto que um ambiente agressivo reduz a resistência à fadiga e o ataque ao material gera pontos de concentração de tensão facilitando a formação de trincas (Petrovic, 2016);
- Historicamente, a corrosão foi responsável por falhas de consequências catastróficas. Em 1984, um vazamento de gases extremamente tóxicos matou 8 mil pessoas em Bophal, na Índia, e estima-se ter afetado mais de 500 mil pessoas. O acidente ocorreu devido ao vazamento de água, decorrente da corrosão de tubulações de aço, sobre um tanque contendo 40 toneladas de isocianato de metila. Os produtos de corrosão funcionaram como um catalisador para a reação exotérmica, cujos efeitos ainda são perceptíveis (Bloch; Jung, 2014);
- Estima-se que 25% da produção mundial de aço seja destinada à reposição de peças e partes de equipamentos, o que, junto ao impacto ambiental da extração e do processo siderúrgico, gera uma problemática quanto à preservação de minérios (Gentil; Carvalho, 2022).

Assim, é possível compreender que a corrosão, além de impactar economicamente as indústrias e a sociedade como um todo, pode afetar significativamente a segurança das pessoas e do meio ambiente. Por isso, a implementação de métodos protetivos para reduzir, ou mitigar, os impactos do meio sobre os materiais metálicos, é de fundamental importância.

2.1.2 Métodos de proteção anticorrosivos em superfícies metálicas

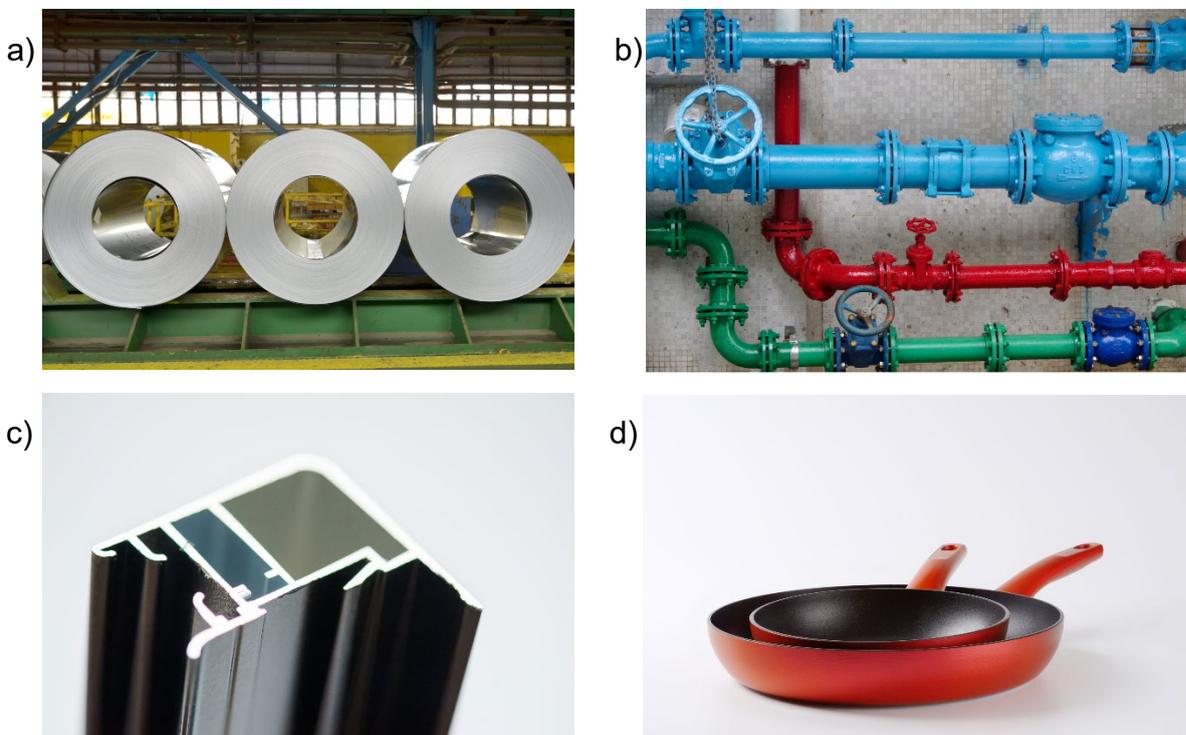
A avaliação da agressividade do meio é um critério primordial de qualquer projeto que envolva estruturas metálicas. O sucesso de uma proteção anticorrosiva é resultado direto da aplicação de um sistema normatizado, cuja seleção condiz com a corrosividade do meio, somado a um bom detalhamento de projeto (Pannoni, 2017).

A seleção do material que proporcionaria a melhor resistência à corrosão nem

sempre é viável financeiramente em um projeto. Dessa forma, os métodos de proteção para barrar o mecanismo eletroquímico tornam-se opções mais vantajosas. Eles visam impedir, ou controlar, o funcionamento da pilha eletroquímica, atuando sobre o metal, os potenciais da pilha, o meio corrosivo ou sobre a interface condutor metálico/condutor iônico. (Pannoni, 2017; Dutra; Nunes, 2006)

Os revestimentos são películas aplicadas artificialmente de modo a impedir o contato do meio corrosivo com o material que se deseja proteger (Telles, 2003). Esses, além de serem barreiras físicas contra corrosão, podem também atuar através de mecanismos de inibição anódica ou de proteção catódica. Na maioria das vezes, apresentam baixa reatividade no meio corrosivo, além de serem resistentes a danos mecânicos que possam expor a superfície do material ao ambiente (Callister; Rethwisch, 2018). Esses revestimentos, como mostra a Figura 2, podem ser metálicos (zincagem, aluminização), não metálicos orgânicos (tintas, resinas, polímeros) ou não metálicos inorgânicos (anodização, cromatização, fosfatização) (Gentil; Carvalho, 2022).

Figura 2 – Diferentes tipos de revestimentos: (a) Chapas de aço galvanizado; (b) Tubulação protegida por pintura anticorrosiva; (c) Perfil de alumínio anodizado; (d) Panela com revestimento Teflon®



Fonte: Getty Images, [s.d.].

Dentre os métodos de proteção, a zincagem destaca-se por utilizar um material

de baixo custo, com grande fonte de recursos, e apresentar ótimo desempenho (Pannoni, 2017). A seguir será apresentado de forma detalhada as características, etapas processuais e propriedades dos revestimentos obtidos por esse método de revestimento.

2.2 ZINCAGEM

2.2.1 Propriedades e aplicações do zinco

O zinco (Zn), trigésimo elemento químico da tabela periódica de Mendeleev, é um material denso (7133 kg.m^{-3}), maleável e com brilho característico branco-azulado. Ele possui estrutura cristalina hexagonal compacta, apresenta baixo ponto de fusão ($419,527^\circ\text{C}$), preço atrativo (2456,00 US\$/t em 2023), baixa resistividade elétrica ($5,916 \mu\Omega.\text{cm}$) e boa condutibilidade térmica ($113 \text{ W.m}^{-1}\text{K}^{-1}$) (Cardareili, 2008; London Metal Exchange, 2023).

O zinco pode ser obtido a partir de seus minérios, sobretudo a esfarelita, através de processos como a biolixiviação, lixiviação sobre pressão ou ustulação seguida de lixiviação ácida, por exemplo, que consistem basicamente na dissolução de sulfetos ou óxidos de zinco, como também pode ser adquirido através da reciclagem, que é responsável pela produção de um terço de zinco metálico puro no mundo (Garcia; Sobral; Monteiro, 2016; ICZ, 2010)

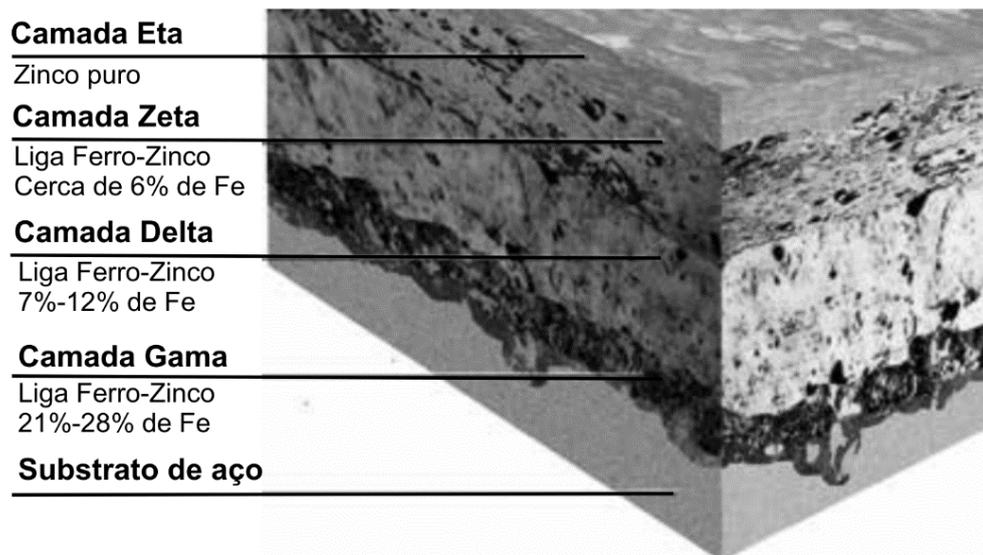
Esse metal possui baixa resistência mecânica quando comparado ao aço. Na forma pura, quando laminado, apresenta resistência a tração de 165 MPa e alongação de 35%. Possui, também, dureza superior à do estanho, cerca de 45 *Hardness Vickers* no caso de uma placa eletrodepositada (Brady; Clauser; Vaccari, 2006; Cardareili, 2008).

Devido às suas propriedades eletroquímicas, o zinco tem grande destaque como revestimento protetivo, principalmente em substratos de aço, como no aço galvanizado. Apenas o processo de galvanização, em 2014, foi responsável pelo consumo de praticamente metade do zinco no Brasil (Ministério de Minas e Energia, 2016).

Na zincagem eletrolítica ou por imersão à quente, o zinco desempenha um papel crucial na proteção anticorrosiva, agindo tanto como barreira mecânica quanto como proteção galvânica. Na proteção por barreira, o zinco, que está em contato com o meio externo, atua protegendo o aço de potenciais danos provenientes do meio corrosivo. Já na proteção galvânica, o zinco atua como ânodo da pilha eletroquímica, devido ao seu menor potencial de redução ($-0,762 \text{ V/SHE}$) em comparação com o ferro ($-0,44 \text{ V/SHE}$), que passa a atuar como cátodo (Brady; Clauser; Vaccari, 2006; Cardareili, 2008; Santos *et al.*, 2021).

A zincagem a quente, comumente chamada de galvanização, é o processo mais utilizado para aplicação de revestimentos de zinco. Esse procedimento consiste na imersão do componente em banho de zinco fundido, a uma temperatura de aproximadamente 450°C. Primeiramente, ocorre a formação de uma camada intermetálica na superfície da peça devido à difusão atômica e posteriormente, com o aumento da espessura, as camadas tornam-se mais ricas em zinco, como mostra a Figura 3. A morfologia e a espessura do filme estão intrinsecamente ligadas ao tempo de imersão, à cinética da deposição e ao preparo superficial do metal base (Brepohl, 2013; Olivato, 2000).

Figura 3 – Camadas formadas no processo de galvanização

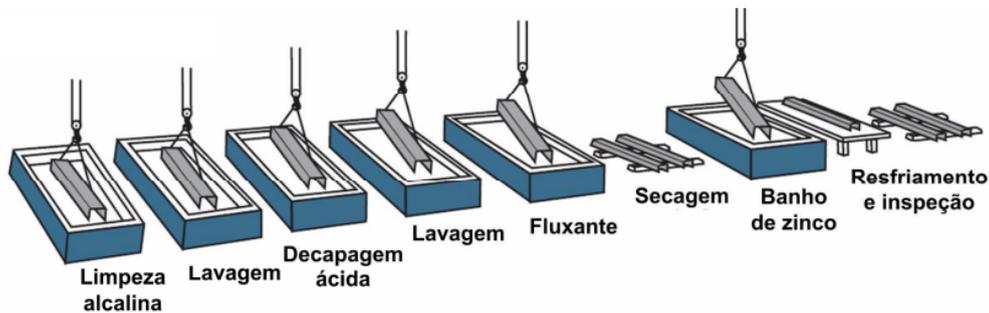


Fonte: Adaptado de Armco Staco (2014).

Existe um conjunto de etapas que antecedem a galvanização à quente. Inicialmente, a peça precisa ser submetida a um processo de desengraxe em solução alcalina, seguida de lavagem, para a remoção dos resíduos. Posteriormente, o material passa por decapagem, em solução de ácido sulfúrico ou clorídrico, a fim de remover a camada de óxido, visto que na imersão à quente essas substâncias aumentam o consumo de zinco e, conseqüentemente, diminuem a eficiência do processo. Após uma segunda lavagem, é realizada a etapa de fluxagem. Nesse estágio, utilizam-se inibidores para atenuar o ataque do ácido a superfície metálica assim como agentes redutores de energia superficial para facilitar a umectação do substrato. Além disso, os agentes fluxantes removem as impurezas residuais e propiciam uma melhor molhabilidade do componente pelo zinco fundido (Pannoni,

2008; Teixeira, 2019). A sequência de banhos do processo de galvanização a quente está ilustrada na Figura 4.

Figura 4 – Etapas do processo de galvanização a quente

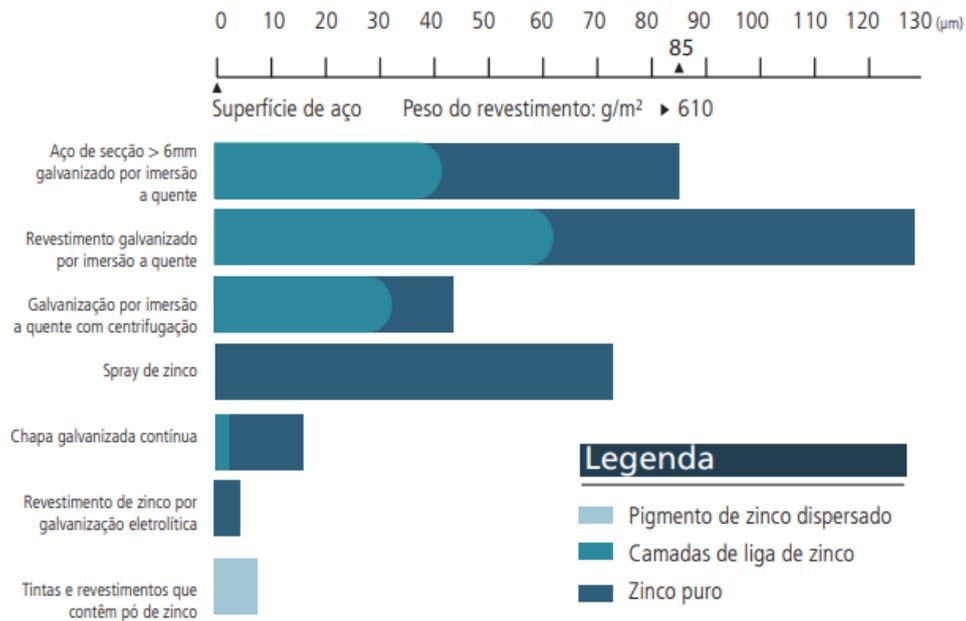


Fonte: Adaptado de Pannoni (2008)

Já na zincagem eletrolítica, uma camada fina, aderente e homogênea é formada na superfície do material através de eletrólise em solução com sais de zinco. Nesse processo, não há formação de liga intermetálica, apenas o zinco puro compõe a camada depositada. A zincagem eletrolítica é utilizada para obtenção de superfícies que receberão outra camada protetora ou para conferir aspecto brilhante e decorativo a um produto. Além disso, é adequada a produtos que passarão por etapa de conformação posteriormente (Antonetti *et al.*, 2021).

Na Figura 5 é possível visualizar a espessura das camadas de zinco obtidas por diversos métodos de zincagem, assim como a fração de metal puro e ligas de zinco presentes no revestimento.

Figura 5 – Espessura da camada de zinco, a partir da superfície do aço, obtida por diferentes técnicas de revestimento



Fonte: ICZ (2010).

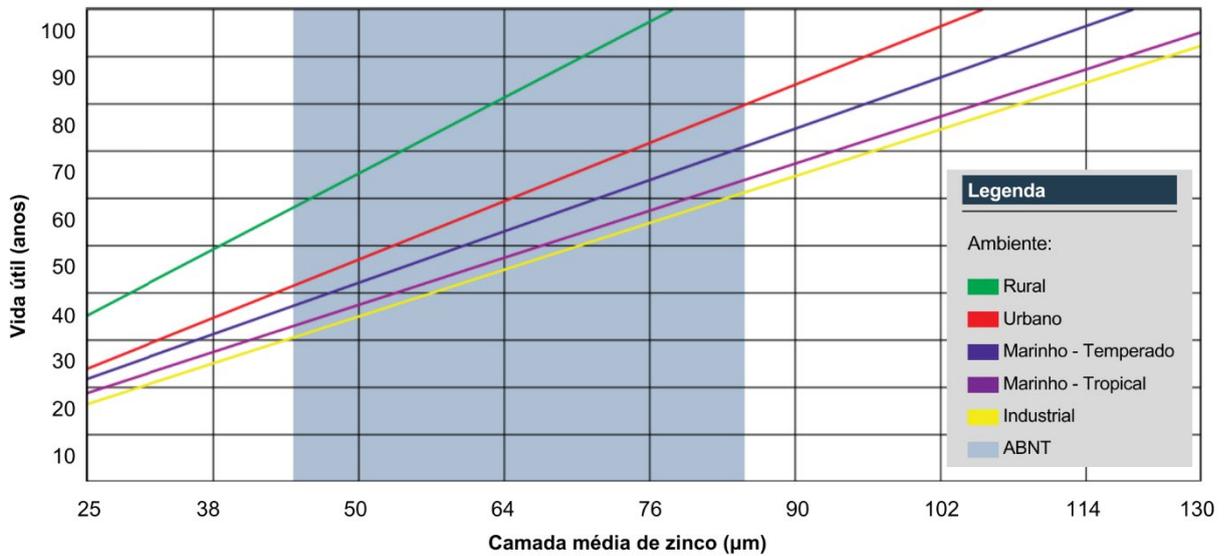
Industrialmente, além do seu intenso uso como revestimento em aços e, por vezes, em alumínio, pode ser usado para fabricação de latão (liga Cu-Zn), baterias, peças estampadas, ânodos de sacrifício, produtos emborrachados e químicos e na fundição injetada (Cardareili, 2008).

2.2.2 Corrosão do zinco

O zinco possui resistência à deterioração oxidativa relativamente alta em atmosfera seca e não poluída. No entanto, em atmosfera úmida e confinada, o metal puro sofre uma degradação gradual, com formação de produto pulverulento e não-aderente, chamada de corrosão branca (Gentil; Carvalho, 2022; Lumpp, 2005). Além disso, ele apresenta alta reatividade em meio ácido, provocando a redução de H^+ e consequente evolução de gás hidrogênio (Cardareili, 2008).

A taxa de corrosão do zinco é, em geral, linear, o que permite avaliar a vida útil dos revestimentos com base na espessura. Na Figura 6 aponta-se o tempo de vida esperado para estruturas em aço galvanizado de acordo com a espessura e o ambiente. O gráfico foi traçado considerando o tempo total para a corrosão de 5% da superfície de aço e, em azul, é destacada a faixa de valores mínimos de espessuras especificada pela norma ASTM NBR 6323, que trata de imersão a quente. (ICZ, 2010).

Figura 6 – Tempo de vida útil esperado para estruturas em aço galvanizado em função da camada de zinco em diferentes ambientes



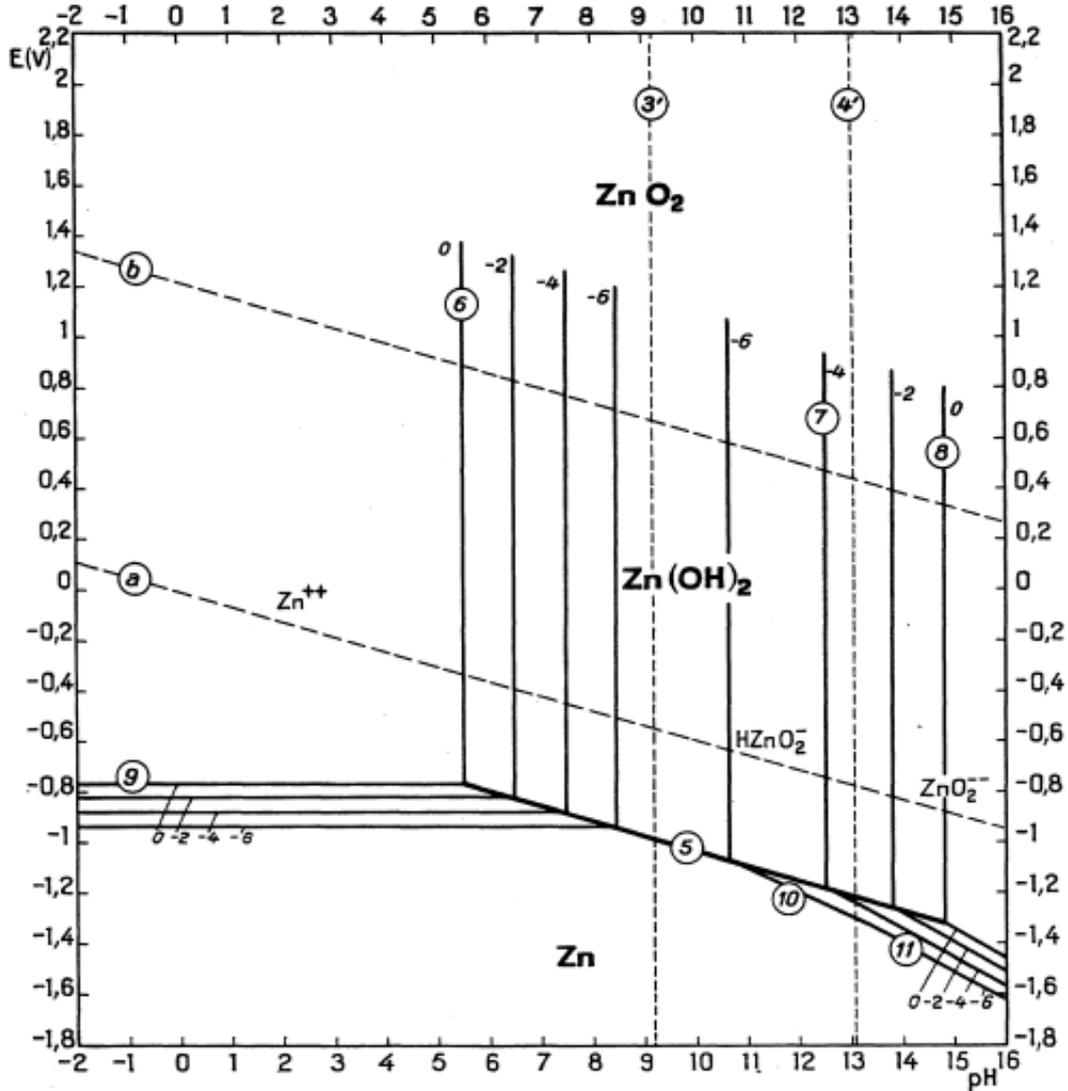
Fonte: ICZ (2010).

Para avaliar o comportamento do zinco quanto à corrosão, pode-se fazer uso dos diagramas de equilíbrio termodinâmico que relacionam pH e potencial, desenvolvidos por Pourbaix. Estes diagramas estabelecem as possíveis fases de equilíbrio químico e eletroquímico – a 25°C e 1 atm – entre o material e o eletrólito. Sua maior limitação é a impossibilidade de previsão da velocidade da reação (Pourbaix, 1974).

A partir do diagrama, é possível determinar as condições nas quais podem ocorrer corrosão, passivação e imunidade do metal. Na zona de corrosão do diagrama, as condições termodinâmicas são favoráveis a dissolução do material, com as formas iônicas prevalecendo como as mais estáveis. Em contrapartida, na zona de imunidade, as reações químicas e eletroquímicas são termodinamicamente desfavoráveis, resultando em um comportamento inerte. Já a passivação é caracterizada pela formação de uma película fina, compacta e aderente de óxidos ou hidróxidos sobre a superfície do material proporcionando proteção contra corrosão (Bezerra, 2012; Callister; Rethwisch, 2018; Gentil; Carvalho, 2022).

No diagrama de Pourbaix para o sistema zinco-água apresentado na Figura 7, nota-se que a passivação do zinco ocorre no intervalo de pH de 8,5 a 10,5, mediante a formação de uma camada de hidróxido de zinco. A transpassivação do composto pode gerar os íons Zn^{2+} , $HZnO_2^-$ ou ZnO_2^{2-} , o que demonstra um caráter anfótero do hidróxido de zinco (Pourbaix, 1974).

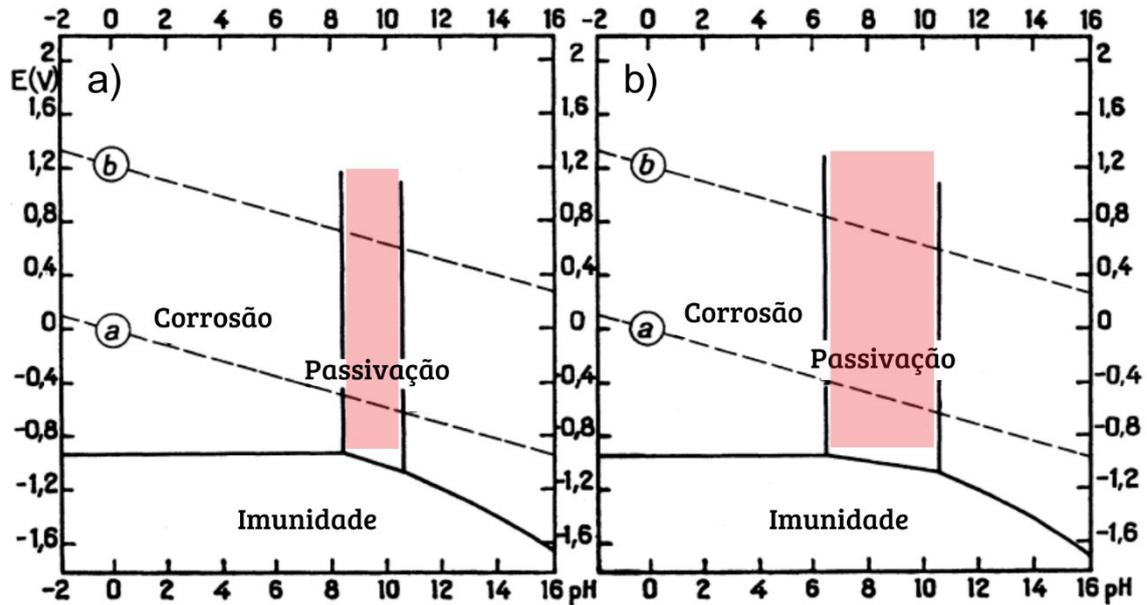
Figura 7 – Diagrama de equilíbrio termodinâmico E_H/pH para o sistema zinco-água, a 25°C e 1 atm



Fonte: Pourbaix (1974).

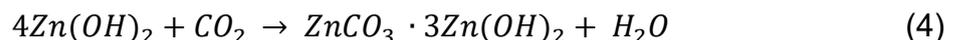
Perante a ação corrosiva atmosférica, há a formação da película $Zn(OH)_2$, que, posteriormente, é convertida em $ZnCO_3 \cdot 3Zn(OH)_2$, devido à presença de gás carbônico no ambiente. Este carbonato básico de zinco forma um filme insolúvel, compacto e aderente (Rosa, 2009). Conforme ilustrado na Figura 8, a presença de dióxido de carbono em solução amplia a faixa de passividade do zinco.

Figura 8 – Comparativo do diagrama de equilíbrio termodinâmico E_H/pH para o sistema zinco-água, a 25°C e 1 atm, (a) na ausência de CO_2 e (b) na presença de CO_2 em solução



Fonte: Adaptado de Pourbaix (1974).

No entanto, como já citado, em atmosfera úmida e poluída, com a condensação de umidade saturada em ácido carbônico (H_2CO_3), a reação de passivação não acontece, dando lugar a formação de um produto de corrosão pulverulento acinzentado (Gentil; Carvalho, 2022; Rosa, 2009). As equações 1 e 2 apresentam, respectivamente, as reações nas regiões anódicas e catódicas, enquanto as equações 3 e 4 indicam a formação do produto de corrosão que culmina na película protetora.



2.2.3 Aumento da resistência à corrosão em superfícies de zinco

A realização de pós-tratamento em superfícies zincadas é uma prática comum nas indústrias de galvanização. A cromatização, por exemplo, é um método bastante empregado para aumentar a durabilidade dos revestimentos. Além de possuir alta

eficiência no combate à corrosão e baixo custo de aplicação, essa etapa contribui no aumento da resistência ao desgaste e torna a superfície mais receptiva à aplicação de pintura (Bastos, 2016).

A composição do banho para obtenção do revestimento cromatizado é variável. Tradicionalmente, é usado ácido crômico (H_2CrO_4) que reage com a superfície metálica dissolvendo as camadas mais externas. A partir das reações de oxirredução posteriores, precipita-se hidróxido de cromo que forma uma camada aderente e coesa, além de estável a sistemas de proteção subsequentes. Uma certa quantidade de cromo hexavalente, que não reagiu, permanece na camada cromatizada, o que garante propriedades autorregenerativas (*self-healing*) ao filme, permitindo a reparação de defeitos do mesmo (Ooij *et al.*, 2005).

Apesar de extremamente eficaz no aumento da resistência à corrosão, a cromatização tem impactos severos ao meio ambiente e à saúde humana. O cromo hexavalente utilizado no processo é um composto tóxico, mutagênico, alergênico e carcinogênico. Apresenta efeitos nocivos à pele, ao trato gastrointestinal, ao sistema cardiovascular e, principalmente, ao sistema respiratório, causando ulcerações e até perfuração do septo nasal (Shekhawat; Chatterjee; Joshi, 2015; Silva *et al.*, 2008).

Esse metal pesado tem alto potencial de bioacumulação, especialmente em espécies aquáticas. Pesquisas conduzidas com girassóis (*Helianthus annuus* L.) em solo contaminado com Cr^{6+} , demonstraram redução na taxa de fotossíntese e biomassa, contaminação do óleo e alteração na membrana plasmática, enzimas e cloroplastos. (Costa *et al.*, 2005). O extensivo consumo de água para cromatização também é uma problemática, além da grande geração de efluentes contaminados que demandam um correto tratamento antes do descarte (Rocha, 2019).

Por esses motivos, a produção de compostos inorgânicos contendo Cr^{6+} deve ser autorizada pela Agência Europeia das Substâncias Químicas. A ausência desse registro tornará ilegal a produção desses compostos após uma data predeterminada (Pokorny; Tej; Szelag, 2016).

Nesse aspecto, processos que dispensem o uso de cromo hexavalente para aumento da resistência à corrosão do zinco têm ganhado destaque, como o uso de silanos e do próprio cromo trivalente. Revestimentos a base de silanos apresentam propriedades de barreira, porém pouco eficientes quando utilizados de modo isolado, o que motiva a adição de inibidores (Schmidt, 2016). O cromo trivalente também passou a ser utilizado, porém, assim como no método anterior, apresenta resistência

à corrosão inferior ao cromo hexavalente, além de custo mais elevado e maior dificuldade no controle de processo (Tomachuk; Santos; Queiroz, 2012).

Inspirando-se em estruturas encontradas na natureza (biomimetismo), superfícies super-hidrofóbicas, ou seja, que apresentam elevada repelência à água, têm sido alvo de estudos recentes, surgindo como uma alternativa promissora para combater o processo de corrosão eletroquímica, retardando ou impedindo o acesso do eletrólito à superfície a ser protegida. Essas superfícies são obtidas através da combinação de rugosidade em padrão hierárquico micro-nanométrico e baixa energia superficial (Simpson; Hunter; Aytug, 2015). Para entender melhor as características desse fenômeno, é importante detalhar o conceito e os parâmetros que interferem na molhabilidade de superfícies sólidas, como a rugosidade e energia superficial.

2.3 MOLHABILIDADE

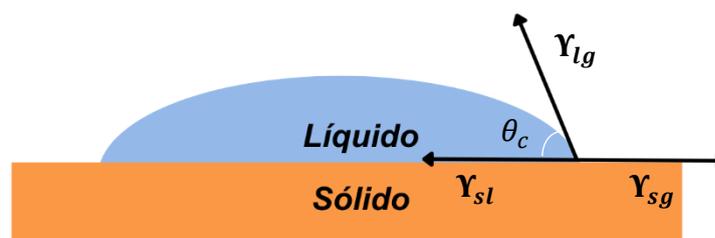
A molhabilidade pode ser definida como a capacidade do líquido se espalhar sobre uma superfície sólida (E *et al.*, 2018). Essa interação depende mutuamente da composição química e da morfologia microestrutural do substrato, podendo ser impactada por fatores externos, como a temperatura (Krishnakumar, 2010; Qi *et al.*, 2014). A caracterização da interação gota/superfície pode ser realizada por meio do ângulo de contato (θ_c) (E *et al.*, 2018; Hooda *et al.*, 2020).

Nesta seção, serão abordados os regimes de molhabilidade de Young, Wenzel e Cassie-Baxter, assim como a influência da molhabilidade sobre as propriedades dos materiais.

2.3.1 Ângulo de contato

Ao se estabelecer o contato entre uma gota líquida e uma superfície sólida horizontal – quimicamente e topograficamente homogênea – formam-se três interfaces (sólido-líquido, sólido-gás e líquido-gás) e três tensões superficiais (γ_{sl} , γ_{sg} e γ_{lg}). O ângulo mensurado entre a tangente à interface sólido-líquido e a tangente à interface líquido-gás na linha de encontro das três fases é chamado de ângulo de contato, ilustrado na Figura 9 (Kwok; Neumann, 1999; Marmur *et al.*, 2017).

Figura 9 – Esquema representativo das tensões superficiais e ângulo de contato de uma gota sésnil



Fonte: Adaptado de Kwok e Neumann (1999).

Em 1805, o cientista britânico Thomas Young propôs uma relação que definia o ângulo de contato como o resultado do equilíbrio mecânico entre as três tensões superficiais que atuam na gota, o que corresponde ao estado de mínima energia (Ferreira, 2013; Kwok; Neumann, 1999; Quéré, 2008). A relação de equilíbrio estabelecida, resultou na equação 5:

$$\cos(\theta_Y) = \frac{\gamma_{sg} - \gamma_{sl}}{\gamma_{lg}} \quad (5)$$

onde θ_Y é chamado de ângulo de contato de Young (ângulo de contato intrínseco). Essa equação é válida apenas para superfícies sólidas ideais, ou seja, lisas, homogêneas, indeformáveis e isotrópicas (Si *et al.*, 2018).

O ângulo de contato é um critério estático para mensuração da molhabilidade de uma superfície. Conforme ilustrado na Figura 10, de acordo com o valor desse ângulo uma superfície pode ser classificada como super-hidrofílica ($\theta_c < 10^\circ$), hidrofílica ($10^\circ \leq \theta_c < 90^\circ$), hidrofóbica ($90^\circ \leq \theta_c < 150^\circ$) ou super-hidrofóbica ($\theta_c \geq 150^\circ$) (Ferreira, 2013; Malta, 2019).

Figura 10 – Classificação da superfície quanto à molhabilidade de uma gota de água sobre um substrato sólido

Sistema	Super-hidrofílico	Hidrofílico	Hidrofóbico	Super-hidrofóbico
Representação da gota				
Ângulo de contato	$\theta_c < 10$	$10^\circ \leq \theta_c < 90^\circ$	$90^\circ \leq \theta_c < 150^\circ$	$\theta_c \geq 150^\circ$

Fonte: Adaptado de Ferreira (2013).

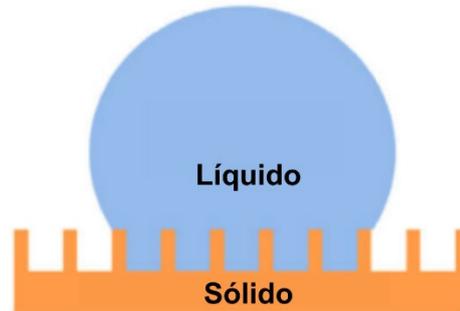
2.3.2 Modelos empíricos de Wenzel e Cassie-Baxter

Na prática, a maioria dos sólidos não apresentará superfícies ideais, visto que o próprio processo de fabricação pode acarretar a geração de irregularidades, como poros, ranhuras e microssulcos. Dessa forma, o uso da equação de Young não é possível, uma vez que, com a presença da rugosidade microscópica, a linha de contato entre as três fases não será paralela à superfície sólida macroscópica (Si *et al.*, 2018). Para sanar esse problema, mede-se o ângulo de contato aparente. Esse é o ângulo formado entre o plano de uma superfície sólida real e o plano tangente à interface líquido-gás (Vazirinasab; Jafari; Momen, 2018).

Nesse sentido, Robert N. Wenzel (1936) propôs um novo modelo a partir da equação de Young, que destaca a influência da rugosidade no aumento da área de

contato entre o líquido e o sólido, potencializando o caráter hidrofílico ou hidrofóbico da superfície. Ele indica que o líquido penetra completamente os vales da superfície rugosa de composição uniforme, formando uma interface homogênea, como ilustra a Figura 11.

Figura 11 – Regime de molhabilidade de Wenzel



Fonte: Adaptado de Zhang *et al.* (2016).

A equação formulada pelo pesquisador relaciona rugosidade, tensões superficiais e ângulo de contato, conforme apresentado na equação 6:

$$\cos(\theta_W) = r \frac{\gamma_{sg} - \gamma_{sl}}{\gamma_{lg}} = r \cos(\theta_Y) \quad (6)$$

onde r é o fator de rugosidade, razão entre a área de superfície real e a área projetada, e θ_W é o ângulo de contato de Wenzel (ângulo de contato aparente) (Zhang *et al.*, 2016). Logo, de acordo com a equação 6, para um ângulo de contato intrínseco superior a 90° e r maior que 1 tem-se um aumento da hidrofobicidade e, analogamente, para θ_Y inferior a 90° e r maior que 1 há um aumento da hidrofiliidade (Vazirinasab; Jafari; Momen, 2018).

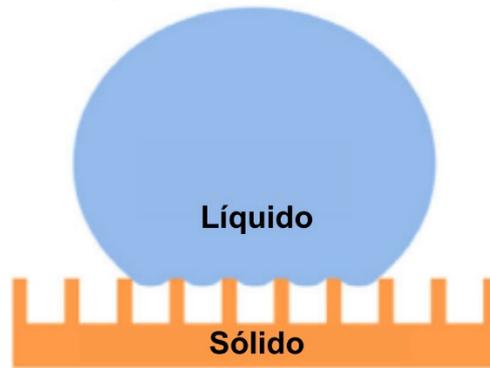
A equação de Wenzel é válida para um regime de molhabilidade homogêneo, isto é, na interface sólido-líquido há apenas o contato entre as duas fases. Para explicar o regime de molhabilidade heterogêneo, onde há a presença de uma terceira fase, a gasosa, tem-se o modelo de Cassie-Baxter (Hooda *et al.*, 2020).

Cassie e Baxter (1944) estenderam os estudos de molhabilidade para superfícies porosas, visto que o modelo proposto por Wenzel não era capaz de prever o ângulo de contato aparente nessa condição.

O aumento da rugosidade representa uma maior resistência ao preenchimento das texturas superficiais pelo líquido, o que torna favorável o armazenamento de ar abaixo da gota para diminuição da energia superficial. Dessa forma, conforme

ilustrado na Figura 12, uma fração mássica do líquido estará em contato com o gás aprisionado entre os vales da superfície rugosa e outra parte estará em contato com os picos da superfície sólida, visto que esta é a configuração energeticamente favorável (Hooda *et al.*, 2020; Jeevahan *et al.*, 2018; Zhang *et al.*, 2016).

Figura 12 – Regime de molhabilidade de Cassie-Baxter



Fonte: Adaptado de Zhang *et al.* (2016).

No regime heterogêneo de Cassie-Baxter, o ângulo de contato aparente é dado pela soma da contribuição de cada fase, conforme a equação 7:

$$\cos(\theta_{CB}) = f_1 \cos(\theta_1) + f_2 \cos(\theta_2) \quad (7)$$

onde: θ_{CB} é o ângulo de contato aparente; f_1 e f_2 representam, na ordem, a fração de área das fases 1 e 2 em contato com a gota; θ_1 e θ_2 representam, respectivamente, os ângulos de contato intrínsecos das fases 1 e 2. Como f_1 e f_2 são frações da superfície de contato, a soma desses valores adimensionais resulta em 1 (Zhang *et al.*, 2016).

Assim, como o ângulo de contato entre a gota e o ar é 180° , a equação de Cassie-Baxter pode ser escrita conforme a equação 8:

$$\cos(\theta_{CB}) = f \cos(\theta) + (1 - f) \cdot \cos(180^\circ) = f \cos(\theta) + f - 1 \quad (8)$$

onde f representa a fração de líquido em contato com a superfície sólida. Por fim, assim como no modelo de Wenzel, quando a área superficial da parte molhada for superior a área projetada, o efeito da rugosidade será considerado (Hooda *et al.*, 2020). Logo, a formulação de Cassie-Baxter é dada pela equação 9.

$$\cos(\theta_{CB}) = rf \cos(\theta) + f - 1 \quad (9)$$

2.3.3 Influência da molhabilidade nas propriedades dos materiais

O controle da molhabilidade é um tópico clássico na engenharia de superfícies. Os estudos sobre o tema, normalmente, transitam entre dois interesses extremos: a hidrofiliabilidade ($\theta_c < 90^\circ$) e a hidrofobicidade ($\theta_c \geq 90^\circ$). No primeiro caso, o objetivo é a obtenção do espalhamento espontâneo da gota de água quando em contato com a superfície. Já no segundo caso, o interesse é que haja uma repelência à água pela superfície sólida. (Luz; Ribeiro; Pandofelli, 2008; Quéré, 2008).

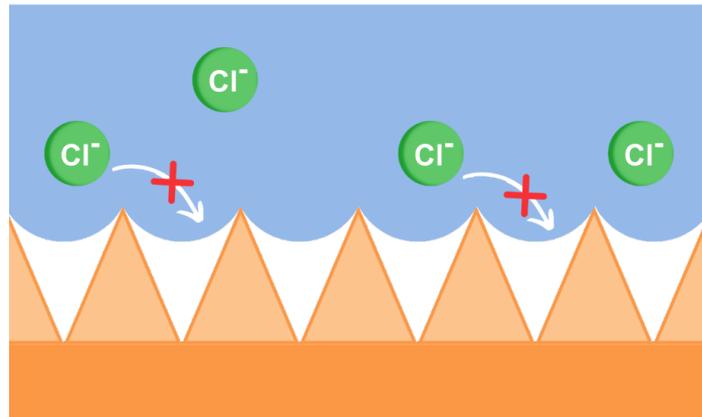
Superfícies com alta repelência à água apresentam ângulos de contato igual ou superior a 150° , e pertencem a um estado especial de molhabilidade chamado super-hidrofobicidade (SHF). De modo a atingir esse regime, a presença de uma rugosidade micro-nanoestruturada associada à baixa energia superficial é fundamental (Hooda *et al.*, 2020).

A energia de superfície está intrinsecamente relacionada com a composição química do material. Ela é caracterizada pelo quantitativo energético excedente dos átomos da camada mais externa de um sólido, devido à diferença de energia entre os átomos da superfície e aqueles mais internos (Zhang; Xu, 2021).

A partir das alterações superficiais é possível obter substratos com arrasto reduzido, melhoria na transferência de calor, separação entre óleo e água, qualidade anticongelante, autolimpeza, *antibiofouling*, resistência à água, propriedade antiembaçante e característica antirreflexiva (Jeevahan *et al.*, 2018).

Além disso, as superfícies super-hidrofóbicas (SSHF) têm demonstrado consideráveis propriedades anticorrosivas em meio altamente agressivos, pois quanto maior a hidrofobicidade da superfície, menor o contato do eletrólito com o material que se deseja proteger. Essas superfícies seguem o regime Cassie-Baxter, assim o ar armazenado pelas rugosidades micro-nanoestruturadas também atua de forma a minimizar o contato das cargas iônicas com o substrato, dificultando a realização das reações de oxirredução e, conseqüentemente, reduzindo a taxa de corrosão (Mohamed *et al.*, 2015). A Figura 13 mostra uma superfície metálica em água marinha, onde o ar aprisionado inibe o ataque dos íons cloreto ao metal.

Figura 13 – Substrato super-hidrofóbico em ambiente marinho



Fonte: Adaptado de Mohamed *et al.* (2015).

No caso dos revestimentos orgânicos, além do contato restrito com o eletrólito, acrescenta-se um aumento da resistência à difusão das espécies corrosivas (Zhang *et al.*, 2016). Wang *et al.* (2011) conseguiu obter um filme super-hidrofóbico orgânico em substrato de zinco com ângulo de contato igual a 152,5° e excelente desempenho contra corrosão. Nesse artigo, os autores enfatizam que o ar aprisionado atua como um dielétrico, aumentando a resistência à passagem das cargas.

2.3.4 Fabricação de superfícies com baixo grau de molhabilidade

Segundo Vazirinasab, Jafari e Momen (2018), para fabricação de superfícies com baixo grau de molhabilidade, tem-se empregado duas rotas: (a) Geração de uma morfologia superficial texturizada em materiais que já apresentam baixa energia superficial; (b) Aplicação de materiais com baixa energia de superfície sobre um substrato rugoso. Superfícies metálicas, naturalmente com alta energia de superfície, normalmente requerem que sejam realizadas as duas etapas, a texturização e a redução de energia de superfície.

Diversos métodos já foram implementados para obtenção de superfícies super-hidrofóbicas como: sol-gel, síntese hidrotérmica, revestimento de nanocompósitos, revestimento por pulverização, *templating*, litografia e deposição por vapor químico (Hooda *et al.*, 2020; Vazirinasab; Jafari; Momen, 2018). No entanto, esses métodos apresentam condições restritivas, necessidade de múltiplas etapas, uso demasiado de tempo, baixo rendimento econômico, proteção contra corrosão insatisfatória e, por vezes, uso de substâncias nocivas (Liang *et al.*, 2021; Sun *et al.*, 2014).

Os métodos eletroquímicos, como a eletrodeposição e a anodização, tem

ganhado destaque por dispensarem o uso de equipamentos sofisticados, possibilitarem fácil alteração dos parâmetros, não possuírem restrição de geometria, apresentarem baixo custo, alto rendimento e pequeno intervalo de tempo para deposição do filme. Além disso, a aplicação desses métodos possibilita a obtenção de superfícies super-hidrofóbicas em uma única etapa, com o controle da rugosidade e morfologia superficial (Jeevahan *et al.*, 2018).

2.4 MODIFICAÇÃO ELETROQUÍMICA PARA OBTENÇÃO DE SUPERFÍCIES COM BAIXO GRAU DE MOLHABILIDADE

A modificação eletroquímica viabiliza reprodutibilidade associada à alta eficiência e simplicidade na obtenção de superfícies super-hidrofóbicas. Dentre as técnicas utilizadas, a eletrodeposição apresenta a possibilidade de controle da velocidade de crescimento de grão, obtenção de diversas morfologias em grandes extensões e aplicação a diversos substratos condutivos (Hooda *et al.*, 2020; Zhang *et al.*, 2016). É utilizada para fomentar o crescimento de grãos na superfície do eletrodo de trabalho, direcionando as cargas iônicas a se moverem na solução sob a ação de um campo elétrico (Wang *et al.*, 2022).

Principalmente utilizada para fabricação de SSHF em alumínio, a anodização é uma técnica bem estabelecida para obtenção de camadas de óxido micro e nanoestruturadas em eletrólito sobre ação de corrente externa. Esses filmes são mais aderentes e resistentes ao desgaste do que as camadas de óxido obtidos por ataques químicos. (Vazirinasab; Jafari; Momen, 2018; Wang *et al.*, 2022)

Para o desenvolvimento de revestimentos com baixo grau de molhabilidade, estudos têm se voltado para o uso de ataques eletroquímicos – ou eletrogravação – como forma de obter rugosidades micro-nanométricas, por ser um método simples, econômico e amplamente conhecido. Através desse processo, superfícies super-hidrofóbicas foram eficientemente obtidas em diversos materiais metálicos, como aço inoxidável, alumínio, cobre, ligas de magnésio, ligas à base de níquel, titânio e zinco – tanto para obtenção de filmes orgânicos quanto inorgânicos. Esse processo é de fácil controle, permitindo a otimização da SSHF com mudanças no eletrólito, no tempo do banho eletrolítico e tensão aplicada. Apesar do grande potencial, ainda é uma técnica pouco empregada. (Saji, 2023).

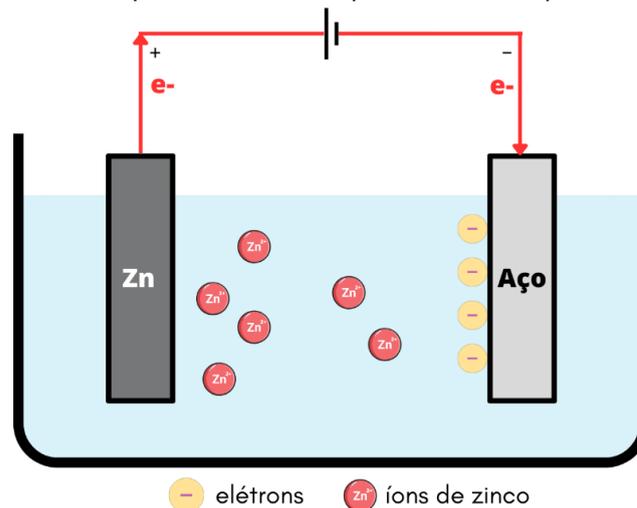
O ataque eletroquímico (*Electrochemical etching*) é classificado como um tratamento anódico, assim como a anodização. A eletrogravação, como também é conhecida, consiste na dissolução anódica da superfície metálica em um eletrólito, submetida à ação de uma fonte externa de energia, ou seja, assim como nas técnicas anteriores, utiliza-se da eletrólise. Como a energia superficial do substrato não é homogênea, há distintas velocidades de dissolução da superfície cristalográfica, o que possibilita a formação do perfil de rugosidade desejado (Engelkemeier *et al.*, 2021).

2.4.1 Eletrólise

O processo associado aos tratamentos anódicos é a eletrólise (Engelkemeier *et al.*, 2021). No processo eletrolítico, a diferença de potencial entre os eletrodos é imposta por uma fonte de tensão externa. Nessa configuração, apresentada na Figura 14, a energia elétrica é a força motriz para as reações de oxirredução nos eletrodos (Gentil; Carvalho, 2022).

Tanto nas células galvânicas quanto nas células eletrolíticas, a oxidação da espécie metálica ocorrerá no ânodo, enquanto a redução irá ocorrer sobre a superfície do cátodo. No entanto, diferentemente da pilha eletroquímica, na eletrólise, o ânodo é o polo positivo e o cátodo o polo negativo (Skoog *et al.*, 2015).

Figura 14 – Esquemático de uma pilha eletrolítica para zincagem



Fonte: O autor (2024).

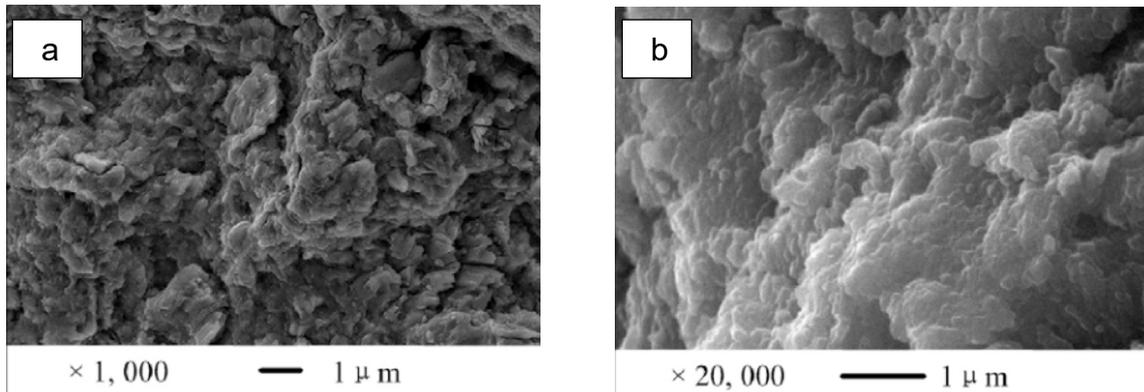
Com aplicação de energia elétrica, o material que funciona como ânodo sofre um processo oxidativo ainda mais acentuado, e rápido, em comparação ao processo espontâneo, enquanto o cátodo ficará protegido. (Gentil; Carvalho, 2022).

2.4.2 Fabricação de superfícies super-hidrofóbicas por eletrogravação

Lu *et al.* (2012) reportaram a formação de um filme super-hidrofóbico em titânio com ângulos de contato superiores a 160° , utilizando ataque eletroquímico em solução neutra de NaCl com posterior modificação por Flúor-alquil silano, ou FAS, ($C_8F_{13}H_4Si(OCH_2CH_3)_3$) durante duas horas. O filme fabricado permaneceu super-hidrofóbico mesmo após 5 meses de exposição ao ar e teste de abrasão. Este estudo tem visível aplicação industrial devido sua simplicidade, podendo ser aplicado na

indústria aeroespacial, aeronáutica e naval. A Figura 15 apresenta a microestrutura em forma de coral obtida após 8 minutos de imersão na solução neutra e modificação em FAS.

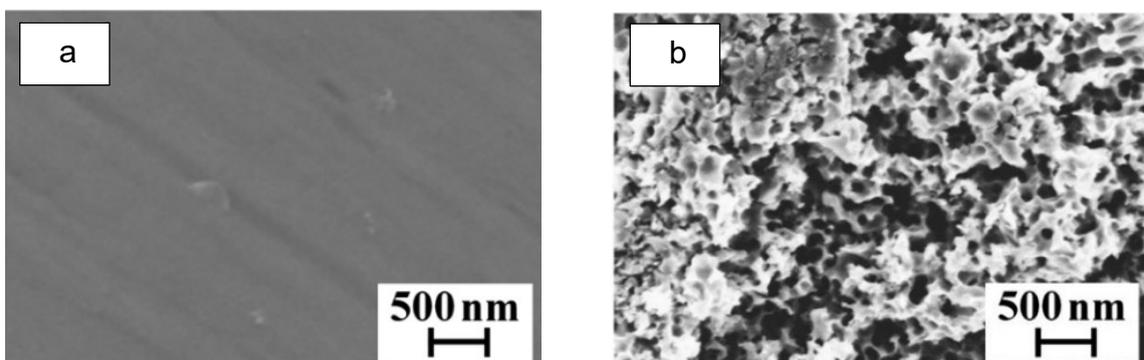
Figura 15 – Imagens de MEV das amostras de titânio obtidas após 8 minutos em solução neutra e modificação em FAS: (a) x1000, (b) x20000



Fonte: Adaptado de Lu *et al.* (2012).

De modo análogo, Liu *et al.* (2019) produziram filmes passivos super-hidrofóbicos em aço aeronáutico por ataque eletroquímico em solução de NaNO_3 e subsequente modificação em solução a 1%*m/v* de FAS em etanol por 20 minutos. Nesse estudo, a influência da densidade de corrente, da concentração da solução de gravação e do tempo de eletrólise foram analisados. Como resultado, o aumento da concentração e densidade de corrente resultaram em maiores ângulos de contato e redução no tempo de processamento. Na Figura 16, tem-se uma amostra de aço aeronáutico polida e não tratada em comparação com uma amostra eletroquimicamente atacada com formação de morfologia recoberta por estruturas em forma de coral.

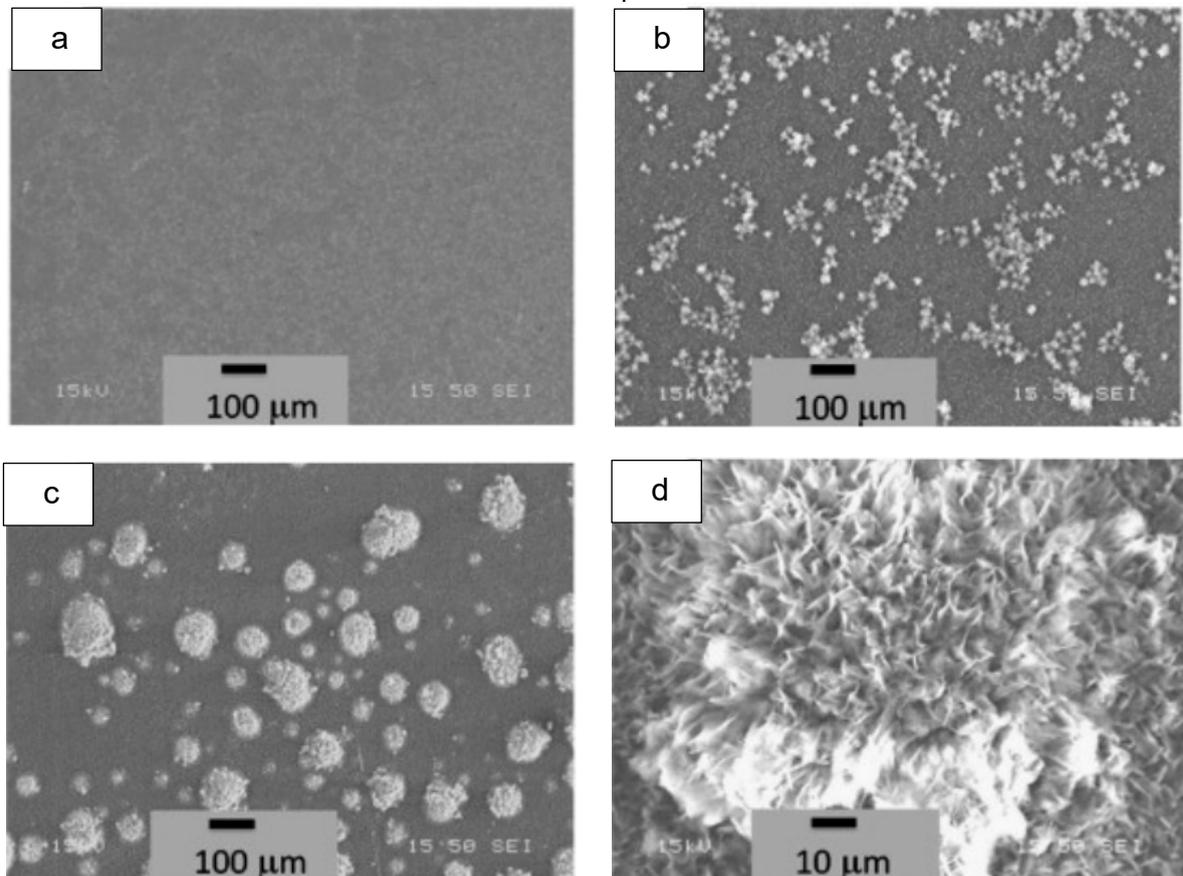
Figura 16 – Imagens de MEV das amostras em aço aeronáutico: (a) antes e (b) após o ataque eletroquímico



Fonte: Adaptado de Liu *et al.* (2019).

Um processo simplificado foi desenvolvido por Huang, Sarkar e Chen (2010) para obtenção de superfícies super-hidrofóbicas por gravação eletroquímica. Nesse estudo, duas placas de cobre foram submetidas a uma tensão constante de 30 V em solução de 0,01 M de ácido esteárico em etanol durante distintos intervalos de tempo. Ângulos de contato superiores a 150° só foram obtidos após três horas de experimento. Na Figura 17 está apresentada a progressão do filme em solução etanólica de ácido octadecanóico de acordo com o tempo de eletrogravação, assim como a morfologia floral de partículas formadas após 3h no banho eletrolítico.

Figura 17 – Imagens de MEV da superfície anódica do eletrodo de cobre após ataque eletroquímico durante (a) 0,5h, (b) 1,5 h e 3 h e (d) a morfologia da partícula formada em solução etanólica de ácido esteárico após 3h



Fonte: Adaptado de Huang, Sarkar e Chen (2010).

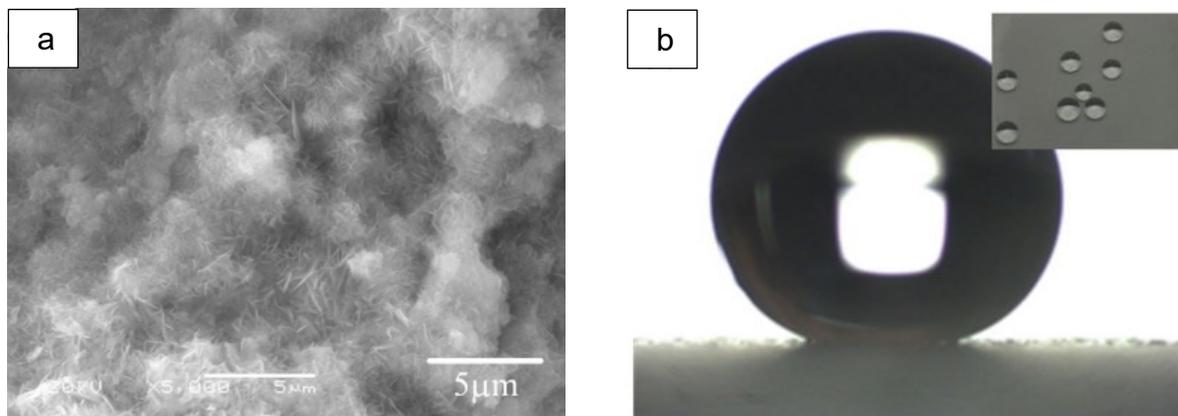
Saji (2023) aponta que o ataque eletroquímico ainda é pouco explorado, embora superfícies super-hidrofóbicas robustas possam ser obtidas pelo método. Além disso, ele indica que mais esforço deve ser dedicado à obtenção de superfícies super-hidrofóbicas por tratamentos anódicos com apenas uma etapa.

Apesar do ataque eletrolítico não formar uma camada de óxido de zinco, ela propicia a degradação e formação do perfil de rugosidade desejado para a obtenção

de SHF (Engelkemeier *et al.*, 2021).

Sun *et al.* (2014) fabricaram placas de zinco com superfície super-hidrofóbica ao utilizar um processo de duas etapas. Primeiramente, a peça foi submetida a ataque eletroquímico em eletrólito misto contendo NaCl e NaNO₃ para obtenção de rugosidade hierárquica. Posteriormente, a placa de zinco foi imersa em solução a 1% m/v de FAS em etanol durante 2 horas em temperatura ambiente e mais 20 minutos a 80°C. Como resultado da otimização dos parâmetros propostos por Liu *et al.* (2019), os autores obtiveram um ângulo de contato de 165,2° e de deslizamento de 2° em conjunto a uma nanoestrutura dendrítica, conforme apresentado na Figura 18.

Figura 18 – (a) Imagem de MEV da amostra tratada em solução neutra e (b) ângulos de contato em substrato de zinco com o filme super-hidrofóbico



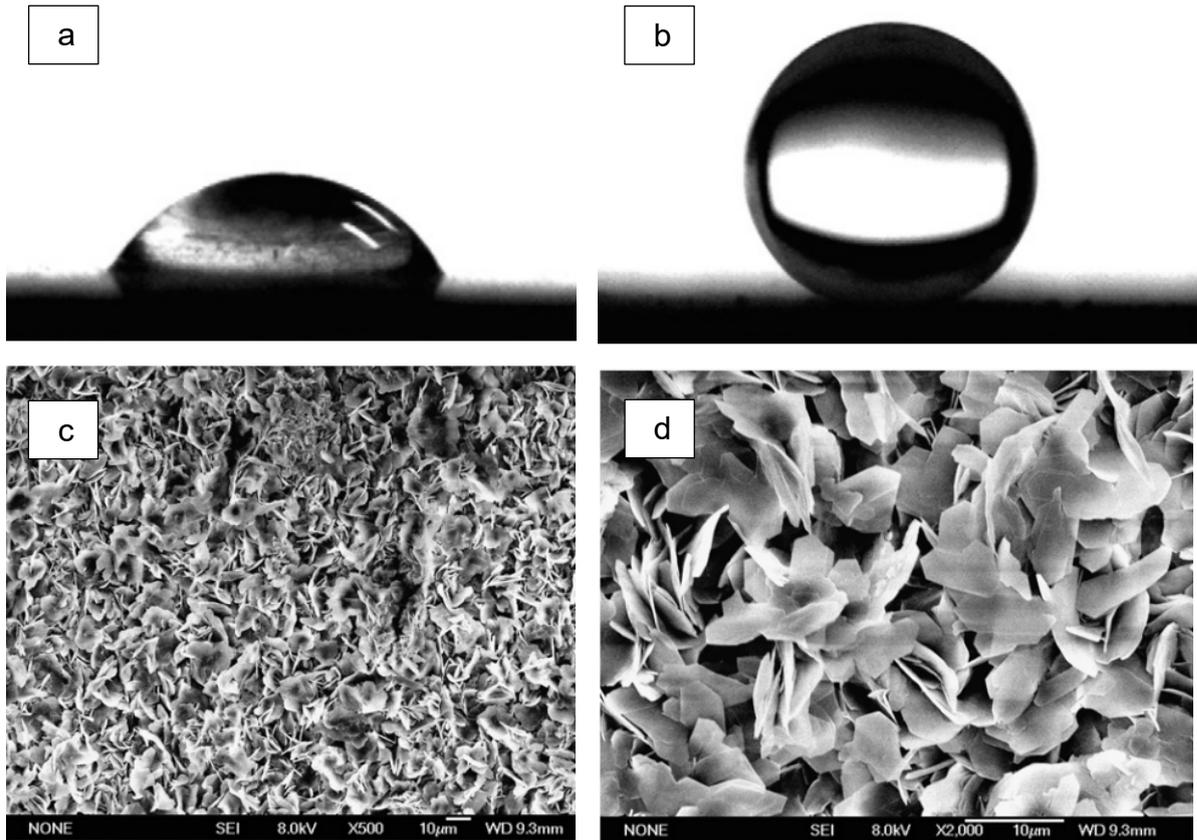
Fonte: Adaptado de Sun *et al.* (2014).

Como o FAS apresenta certa toxicidade, essa espécie química tem sido gradativamente substituída na obtenção de superfícies SHF por agentes redutores de energia superficial mais sustentáveis, como os silanos sem flúor e ácidos graxos de cadeia longa (Wang *et al.*, 2022).

Logo, para fabricação de revestimentos em substrato de zinco por ataque eletroquímico pode-se tomar como referência o experimento conduzido por Wang *et al.* (2011). Eles obtiveram, em apenas uma única etapa, uma superfície super-hidrofóbica através de eletrólise potencioestática em uma solução com ácido graxo de cadeia longa. Este método é mais rápido que o anterior, ambientalmente amigável e não necessita de aquecimento. Os autores utilizaram uma tensão de 30V, solução não desaerada de 0,1 M de ácido tetradecanóico em etanol e 2 horas de imersão em temperatura ambiente. Como resultado, obteve-se uma ótima resposta contra a deterioração oxidativa, visto que o potencial de corrosão é mais positivo com o filme

super-hidrofóbico do que sem ele. Na Figura 19 tem-se a apresentação dos ângulos de contato de uma amostra sem e com o filme super-hidrofóbico, o que evidencia a transição de molhabilidade, e a morfologia superficial com estruturas em formas de pétala.

Figura 19 – Ângulos de contato em substrato de zinco (a) sem o filme e (b) com o filme super-hidrofóbico e imagens de MEV das amostras revestidas: (c) x500, (d) x2000



Fonte: Adaptado de Wang *et al.* (2011).

Segundo Engelkemeier *et al.* (2021), os tratamentos anódicos, em geral, são influenciados pelos seguintes parâmetros:

- Densidade de corrente ou potencial aplicado;
- Concentração, pH e natureza do eletrólito;
- Tempo de duração do processo;
- Presença de agitação;
- Topografia do substrato.

3 METODOLOGIA

3.1 MATERIAIS E REAGENTES

Como substrato, foram utilizados corpos de prova de zinco nas dimensões 25 mm x 25 mm x 6,5 mm. A composição do substrato foi averiguada através de espectroscopia de fluorescência de raio-x por dispersão de energia mediante o uso do espectrômetro EDX-8000, a fim de quantificar o percentual em massa de zinco. O resultado, exposto na Tabela 1, aponta a presença majoritária de zinco (99,283%) e algumas impurezas (Fe e Cu) típicas dos minérios do qual esse é obtido (Cardarelli, 2008).

Tabela 1 – Composição das amostras de zinco em % peso

	Zn	Cu	Fe
Zinco Lixado (ZN)	99,283	0,063	0,058

Fonte: O autor (2024).

Para a rota eletroquímica implementada nesta pesquisa, fez-se uso de um contra-eletródo em formato helicoidal com fio de cobre de seção transversal de 2,5 mm², contendo 11 espiras e raio interno de 20 mm.

Os reagentes utilizados foram: ácido mirístico (CH₃(CH₂)₁₂COOH), ácido esteárico (CH₃(CH₂)₁₆COOH), ácido clorídrico (HCl), etanol anidro, acetona e álcool isopropílico, obtidos em grau analítico, sendo utilizados sem nenhuma etapa de purificação prévia.

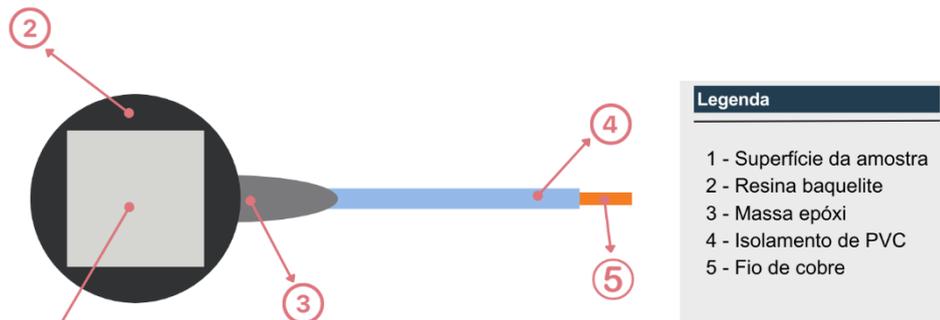
3.2 ENSAIOS EM ZINCO METÁLICO

3.2.1 Fabricação dos corpos de prova e tratamento de superfície

A partir do processo de embutimento da amostra de zinco em resina baquelite, foi delimitada uma área de trabalho de 25 x 25 mm². Em sequência, realizou-se um furo na lateral do disco embutido – com profundidade suficiente para atingir o centro do corpo de prova de zinco – no qual um fio de cobre foi introduzido por interferência, utilizando solda de estanho de modo a estabelecer uma conexão elétrica. A fim de evitar interferências no processo de eletrogravação e nas análises realizadas, esta conexão foi vedada e impermeabilizada utilizando massa epóxi. O resultado é

apresentado esquematicamente na Figura 20.

Figura 20 – Corpo de prova de zinco



Fonte: Adaptado de Silva Filho (2022).

Em seguida, submeteu-se o corpo de prova à preparação metalográfica através de lixamento com lixa d'água de carbeto de silício nas granulometrias #220, #320, #400, #600, #800 e #1000. O lixamento em politriz metalográfica foi efetuado para conferir texturização superficial uniforme em toda extensão da amostra de zinco, além de remover óxidos e desníveis.

A limpeza das amostras foi realizada através de banho ultrassônico utilizando, respectivamente, álcool isopropílico e acetona como solventes para eliminar sujidades e contaminantes orgânicos. As amostras foram submetidas à agitação ultrassônica durante 5 minutos em cada solvente e, por fim, secas através do fluxo de ar quente.

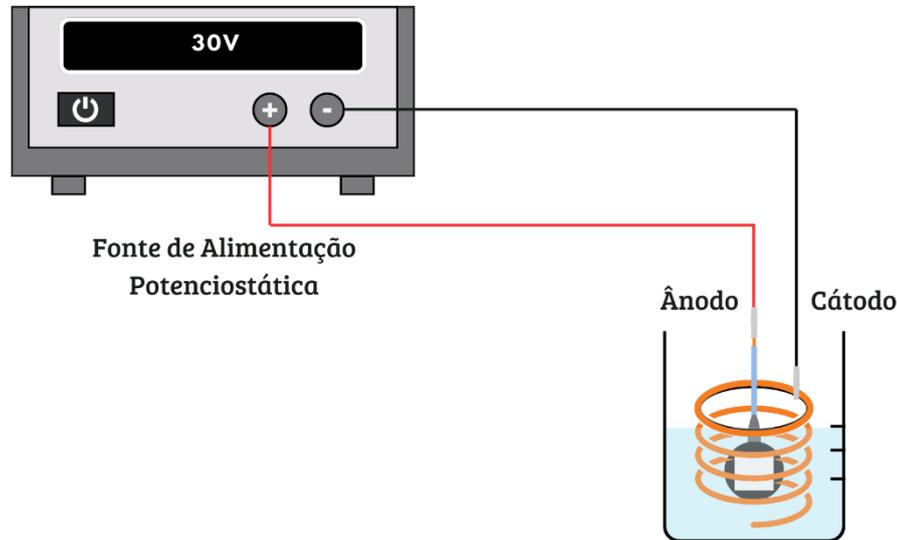
3.2.2 Fabricação do filme

Como mencionado anteriormente, a obtenção de superfícies repelentes à água requer a presença de uma rugosidade micro-nanoestruturada associada a uma baixa energia de superfície. Ao combinar o método de eletrogravação com soluções contendo agentes redutores de energia superficial, é possível obter revestimentos repelentes à água em uma única etapa. Desse modo, realiza-se, simultaneamente, a texturização e a redução de energia do substrato (Engelkemeier *et al.*, 2021; Hooda *et al.*, 2020).

A eletrogravação foi efetuada utilizando uma fonte externa alimentadora MINIPPA MPL-3303. O sistema montado foi baseado em Wang *et al* (2011) e está representado, por meio de um esquema, na Figura 21. Na configuração adotada, o potencial utilizado para todos os experimentos foi de 30V, no qual o substrato de zinco,

ligado ao polo positivo, atua como ânodo e o contra-eletrodo de cobre, ligado ao polo negativo, atua como o cátodo.

Figura 21 – Esquema do processo utilizado para eletrogravação do substrato de zinco



Fonte: O autor (2024).

Após o processo de eletrogravação, realizado à temperatura ambiente, submerge-se a amostra rapidamente em etanol puro para remover o excesso de ácido graxo não adsorvido ao filme. Por último, a amostra é exposta ao ar atmosférico para que o etanol seja completamente volatizado.

3.2.3 Parâmetros de eletrogravação

O presente estudo foi realizado em quatro etapas, executadas sequencialmente. Cada etapa teve por objetivo avaliar a influência de um parâmetro do processo de eletrogravação na obtenção do revestimento. Buscou-se sempre reduzir o tempo e os custos do processo em conjunto a obtenção de um filme repelente à água e aderente ao substrato.

- **Composição da solução**

Foram investigadas duas composições, variando-se o tipo de agente redutor de energia de superfície, sendo utilizada as soluções de ácido mirístico (AM) e esteárico (AE), de concentração de 0,1 M, baseado na metodologia adotada por Wang *et al.* (2011).

Essa etapa foi realizada a fim de investigar a influência do agente redutor de energia de superfície sobre a microestrutura formada e sua interação com o substrato. Ademais, de forma a avaliar a possibilidade de reaproveitamento das soluções, tornando o projeto mais sustentável e econômico, o eletrólito foi utilizado duas vezes, recebendo a designação de solução virgem (SV) para o primeiro uso e solução reutilizada (SR) no segundo.

▪ **Tempo de Eletrogravação**

Selecionada a solução e sua condição de uso, partiu-se para o estudo do efeito do tempo sobre a molhabilidade do revestimento obtido. Os intervalos investigados foram 30, 60 e 120 minutos.

Foi investigado se a redução temporal impactava significativamente as características do filme, assim como sua adesão ao substrato. Nesta etapa, buscou-se avaliar a possibilidade de diminuir o tempo de processamento, visto que, industrialmente, é economicamente mais favorável um processo que tenha uma duração mais curta.

▪ **Agitação da solução durante eletrogravação**

Conforme o tempo definido na etapa anterior, realizou-se ensaios com e sem agitação averiguando o incremento ou redução da taxa de deposição, a adesão do filme ao substrato e a possibilidade de aumento do caráter hidrofóbico do mesmo. A agitação foi estabelecida em 300 rpm.

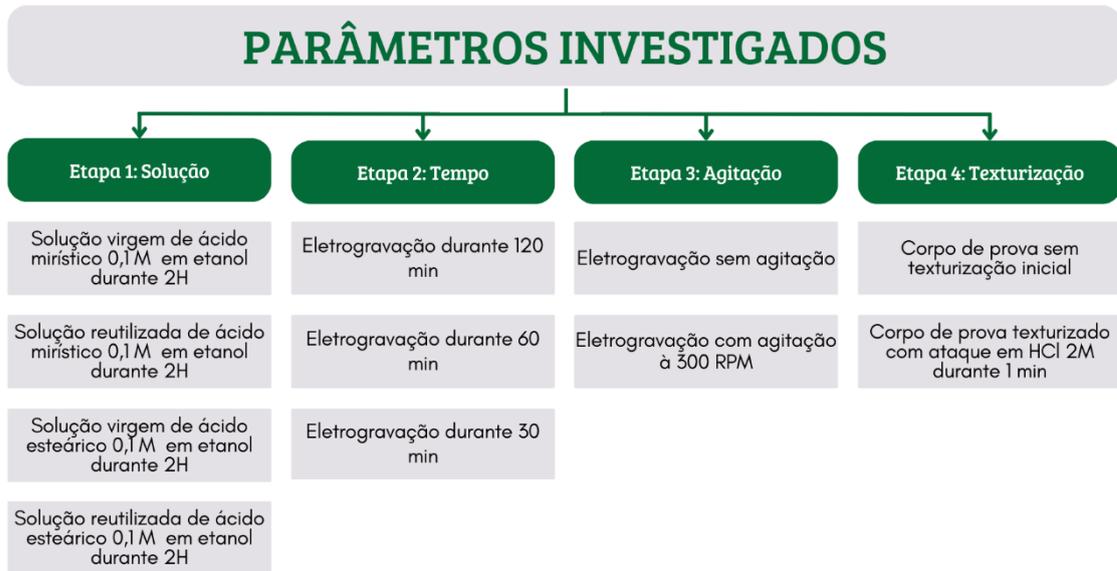
▪ **Texturização do substrato**

Por fim, averiguou-se a influência da texturização inicial do substrato sobre o filme formado. Para tanto, utilizou-se um ataque químico de 1 min em solução de ácido clorídrico com concentração de 2M.

Tratando-se da última etapa, selecionaram-se as condições, com base nas características morfológicas e topográficas, que resultaram em melhor adesão superficial do filme, maior repelência à água da superfície, menor perda de massa e por fim, melhor comportamento anticorrosivo.

A Figura 22 a seguir, mostra de forma resumida, os parâmetros investigados no processo de eletrogravação das amostras de zinco.

Figura 22 – Parâmetros que afetam a eletrogravação investigados na pesquisa e configuração do ensaio realizado



Fonte: O autor (2024).

3.2.4 Nomenclatura das Amostras

De modo a facilitar a discussão e compreensão dos resultados, optou-se por adotar uma nomenclatura de letras e números para referir-se aos parâmetros de interesse, conforme indicado na Tabela 2.

Tabela 2 – Simbologia utilizada para identificação das amostras

Parâmetro	Simbologia utilizada
Substrato	ZN (Zinco lixado)
Agente Redutor	AM (Ácido Mirístico); AE (Ácido Esteárico)
Condição da Solução	SV (Solução Virgem); SR (Solução Reutilizada)
Tempo	120 (120 minutos), 60 (60 minutos), 30 (30 minutos)
Agitação	SA (Sem Agitação); CA (Com Agitação)
Texturização	ST (Sem Texturização); CT (Com Texturização)

Fonte: O autor (2024).

3.3 ANÁLISES E CARACTERIZAÇÕES DAS SUPERFÍCIES

As análises e caracterizações das superfícies dos revestimentos desenvolvidos

foram realizadas no Laboratório de Materiais Compósitos e Integridade Estrutural (LBC-COMPOLAB) e no Laboratório de Petróleo e Derivados (LPD-LAC), localizados no Instituto de Pesquisa em Petróleo e Energia (i-LITPEG). Algumas análises também foram realizadas no Instituto Nacional de Tecnologia em União e Revestimento de Materiais (INTM).

Todos os laboratórios acima citados estão localizados na Universidade Federal de Pernambuco (UFPE).

3.3.1 Análise morfológica, composicional e topográfica

Visando analisar as características morfológicas das micro-nanoestruturas formadas, fez-se uso do microscópio eletrônico de varredura (MEV) modelo *Mira3* da marca *Tescan*, com o auxílio do *software MiraTC*.

O módulo de espectroscopia de energia dispersiva de raios-x (EDS), acoplado ao MEV, foi utilizado para a avaliação qualitativa da composição química dos filmes depositados. Este módulo, da marca *Oxford* e modelo *Xact*, é utilizado junto ao *software AZtec* para realização das análises.

Somado a isso, foi implementada a técnica de espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier (FTIR) para determinação dos grupos orgânicos presentes no filme adsorvido à superfície da amostra na melhor condição. Utilizou-se o espectrômetro *Spectrum 3* da *Perkin Elmer*, equipado com o módulo *ATR*, em conjunto com o *software Spectrum* para realizar essa análise na faixa de 4000 a 550 cm^{-1} .

Já a análise topográfica e dos parâmetros de rugosidade (R_a , R_q , R_{sk} e R_{ku}) do substrato e das amostras fabricadas foi realizada através do microscópio confocal a laser *Zeiss Axio Imager Z2m*, por meio do *software*.

3.3.2 Medição do ângulo do contato e deslizamento

A molhabilidade dos revestimentos foi avaliada por meio da determinação do ângulo de contato (AC) da superfície, realizada através do tensiômetro óptico *Biolin Scientific Attension* por meio do *software OneAttension 3.0*.

Para garantia da repetibilidade do experimento, foram utilizadas gotas de volume constante de 8 μL , em cinco pontos distintos da amostra, vertidas à temperatura ambiente, sendo o ângulo de contato obtido, correspondente à média

destas aferições (Li *et al.*, 2019; Malta, 2019).

De modo análogo, e no mesmo equipamento, foi obtido o ângulo de deslizamento para avaliação do caráter autolimpante dos revestimentos. O ensaio foi realizado, ao inclinar a mesa na qual se encontra a amostra, sendo o ângulo de 30° o valor limite de inclinação adotado.

3.3.3 Ensaio eletroquímico

Para análise da resistência à corrosão dos revestimentos foram realizados os ensaios de potencial de circuito aberto (PCA), polarização linear (PL) e espectroscopia de impedância eletroquímica (EIE) utilizando um potenciostato *AUTOLAB PGSTAT 302N*. Esses ensaios eletroquímicos foram efetuados, em duplicatas, em células de três eletrodos e solução aquosa de 3,5% (m/v) de NaCl à temperatura ambiente. Na célula, um eletrodo de platina foi utilizado como contra-eletrodo (CE) e um eletrodo de prata/cloreto de prata (saturado) atuou como eletrodo de referência (ER), enquanto as amostras (zinco metálico e revestimentos obtidos) atuaram como eletrodo de trabalho.

As curvas de polarização foram obtidas a uma taxa de varredura de 1mV/s em um intervalo de -1V a 1V em relação ao potencial de circuito aberto registrado após 24hs, tempo utilizado para estabilização do potencial do sistema. O ensaio de espectroscopia de impedância eletroquímica foi efetuado numa faixa de frequência de 100kHz a 10mHz, com amplitude de 10mV.

3.3.4 Ensaio Visual

Visando avaliar qualitativamente as propriedades do revestimento obtido nas melhores condições, foram realizados ensaios visuais para detecção de ar aprisionado na amostra (presença do efeito salvinia) e prevalência de forças coesivas ou adesivas entre o filme e a água (determinação da geometria do menisco).

O primeiro ensaio visa determinar a natureza da interação entre a água e a amostra. Já o segundo, foi utilizado com a finalidade de avaliar a presença de uma fina camada de ar retida pelo revestimento ao ser submerso.

As análises e ensaios realizados estão sumarizados na Figura 23, a seguir.

Figura 23 – Técnicas utilizadas para avaliação e caracterização das amostras confeccionadas

Fonte: O autor (2024).

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Neste capítulo, serão apresentados e discutidos os resultados obtidos a partir do estudo dos parâmetros selecionados, e sua influência no desenvolvimento de superfícies repelentes à água, conforme a metodologia anteriormente citada.

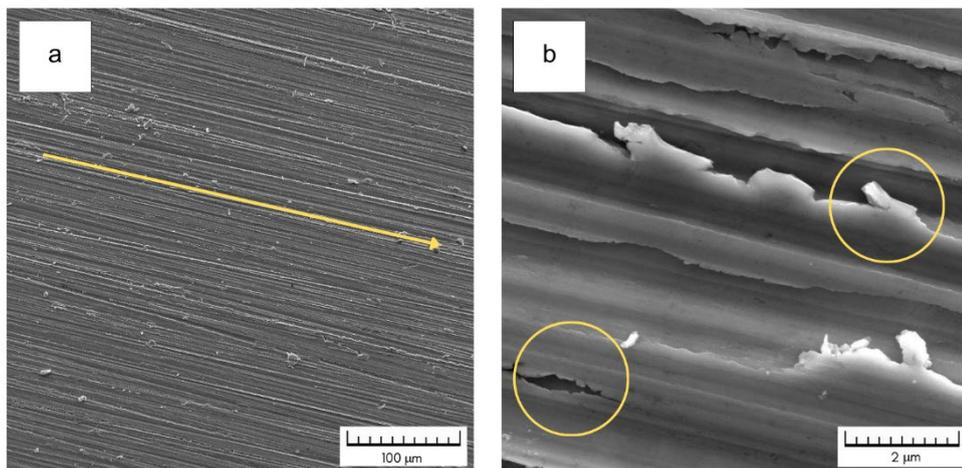
4.1 ETAPA 1: AVALIAÇÃO DA INFLUÊNCIA DO AGENTE REDUTOR DE ENERGIA DE SUPERFÍCIE SOBRE O FILME

Nesta etapa, avaliou-se a influência do ácido carboxílico, juntamente com o reaproveitamento da solução sobre a morfologia e a topografia do revestimento.

4.1.1 Avaliação Morfológica e Composicional

As imagens de MEV das amostras de zinco lixadas (Figura 24(a)) exibem acabamento superficial uniforme em toda a sua extensão com riscos paralelos unidirecionais típicos do processo empregado. Na Figura 24(b), é possível identificar um conjunto de falhas, semelhantes a rebarbas, nos sulcos formados, o que pode ser atribuído à ductilidade do material.

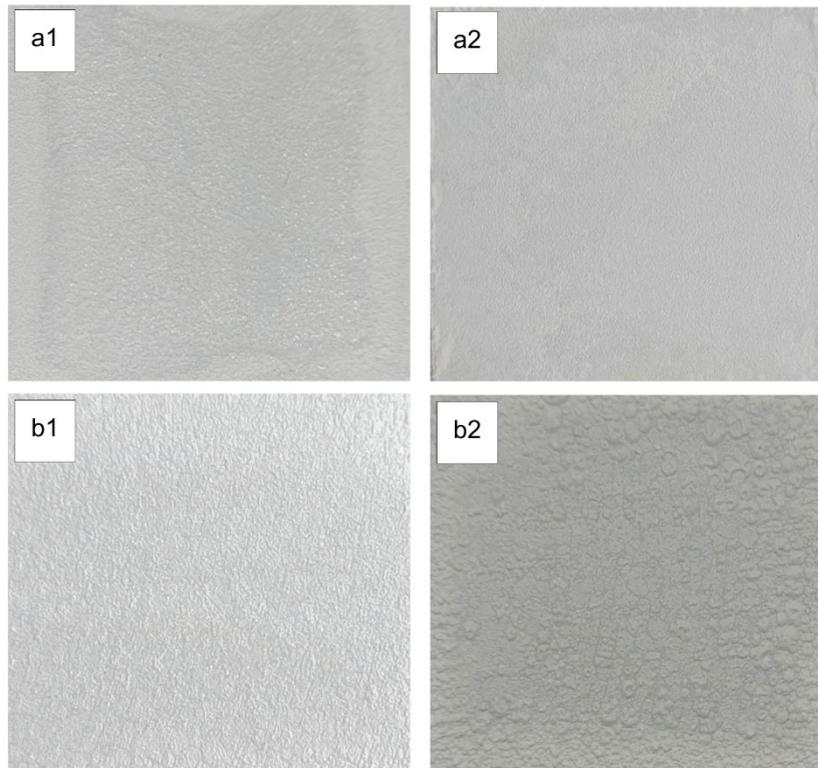
Figura 24 – Imagens de MEV da superfície de zinco lixada nas ampliações (a) x500 e (b) x20000



Fonte: O autor (2024).

Com o auxílio de fotografias, Figura 25, é possível ter uma visão mais ampla dos revestimentos obtidos em cada configuração experimental. Esse registro visual do revestimento foi efetuado através da captação de imagens fotográficas. Nota-se que em todas as condições o composto formado aparenta baixa adesão ao substrato.

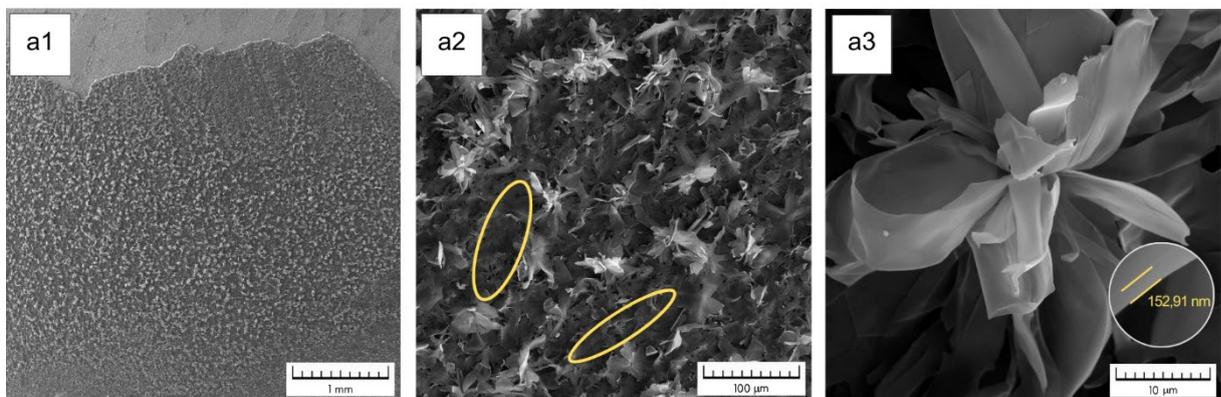
Figura 25 – Fotografia das amostras eletrogravadas em banho etanólico de (a) ácido mirístico e (b) esteárico 0,1 M com (1) solução virgem e (2) reutilizada

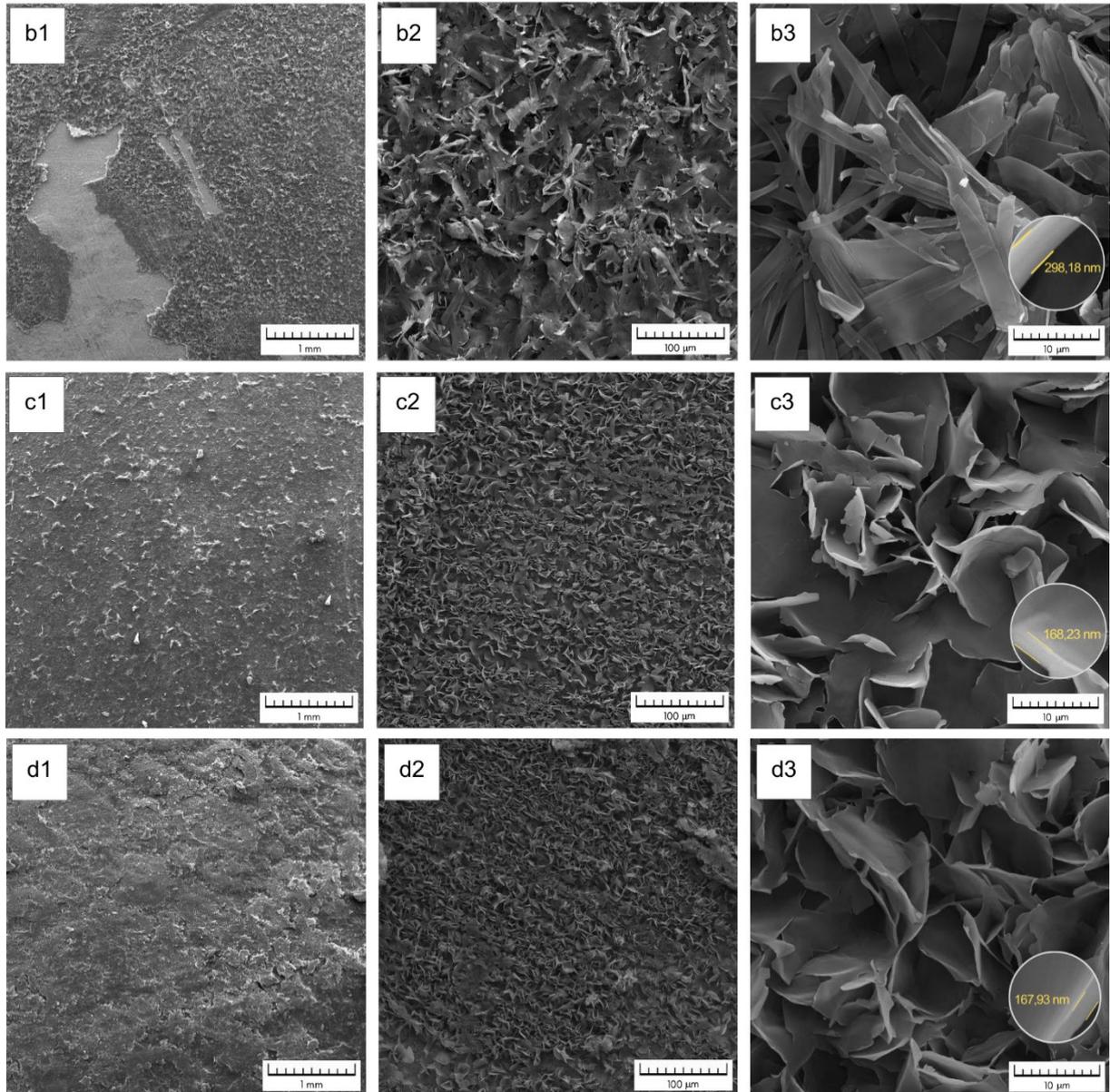


Fonte: O autor (2024).

A Figura 26 exibe as características dos filmes obtidos, mostrando as morfologias formadas a partir do ataque eletroquímico realizado durante 2h em soluções alcoólicas dos ácidos orgânicos selecionados (mirístico e esteárico). As amostras de zinco com AM e AE foram comparadas, assim como as amostras SV e SR.

Figura 26 – Imagens de MEV das superfícies (a) AM – SV, (b) AM – SR, (c) AE – SV e (d) AE – SR nas ampliações (1) x50, (2) x500 e (3) x5000 junto a espessura da lamela





Fonte: O autor (2024).

Novamente, é possível observar na Figura 26(a1) que o filme desenvolvido em banho de ácido mirístico com solução virgem é pouco aderente ao substrato. Esta falta de adesão continua com a reutilização do eletrólito, como pode ser visto na Figura 26(b1). Embora coeso, o filme é facilmente destacável do substrato, não atendendo, portanto, ao pré-requisito indispensável de um revestimento, o de adesão ao material de base.

No banho eletrolítico em ácido esteárico e solução virgem, Figura 26(c1), nota-se que o revestimento não apresentou deslocamento. Na Figura 26(d1) observa-se que ao reutilizar a solução, o substrato também é revestido em sua totalidade.

Em todas as situações testadas, conforme a terceira coluna da Figura 26,

obtiveram-se estruturas com aspecto lamelar de tamanho micrométrico e espessura nanométrica. É possível notar que nas amostras AM, as lamelas apresentaram formato alongado, ao contrário das amostras AE, que apresentaram lamelas curtas.

Observa-se na amostra AM – SV, Figura 26(a2), a existência de estruturas sobrepostas dispersas ao longo da superfície, com densidade reduzida, resultando em uma configuração hierárquica com porosidade considerável, conforme destacado em amarelo. De acordo com a Figura 26(a3), essas estruturas consistem em combinações de lamelas longas com espessura média de 150nm, resultando em uma aparência floral.

Já na Figura 26(b2) verifica-se que a estrutura formada ao reutilizar a solução apresenta maior densidade e, conseqüentemente, poros menores. Adicionalmente, a Figura 26(b3) indica um aumento no entrelaçamento e na espessura média das lamelas, que agora atinge 300 nm.

Conforme a Figura 26(c2), as amostras obtidas em solução virgem de ácido esteárico exibem a formação de um agrupamento mais denso das lamelas, resultando em poros de dimensões significativamente reduzidas, o que pode favorecer um armazenamento mais eficiente de ar nesta configuração. As lamelas formadas em solução de AE também se agrupam em estruturas com aspecto floral, conforme ilustrado na Figura 26(c3), porém em dimensões inferiores em comparação às obtidas em AM e espessura média de 168 nm.

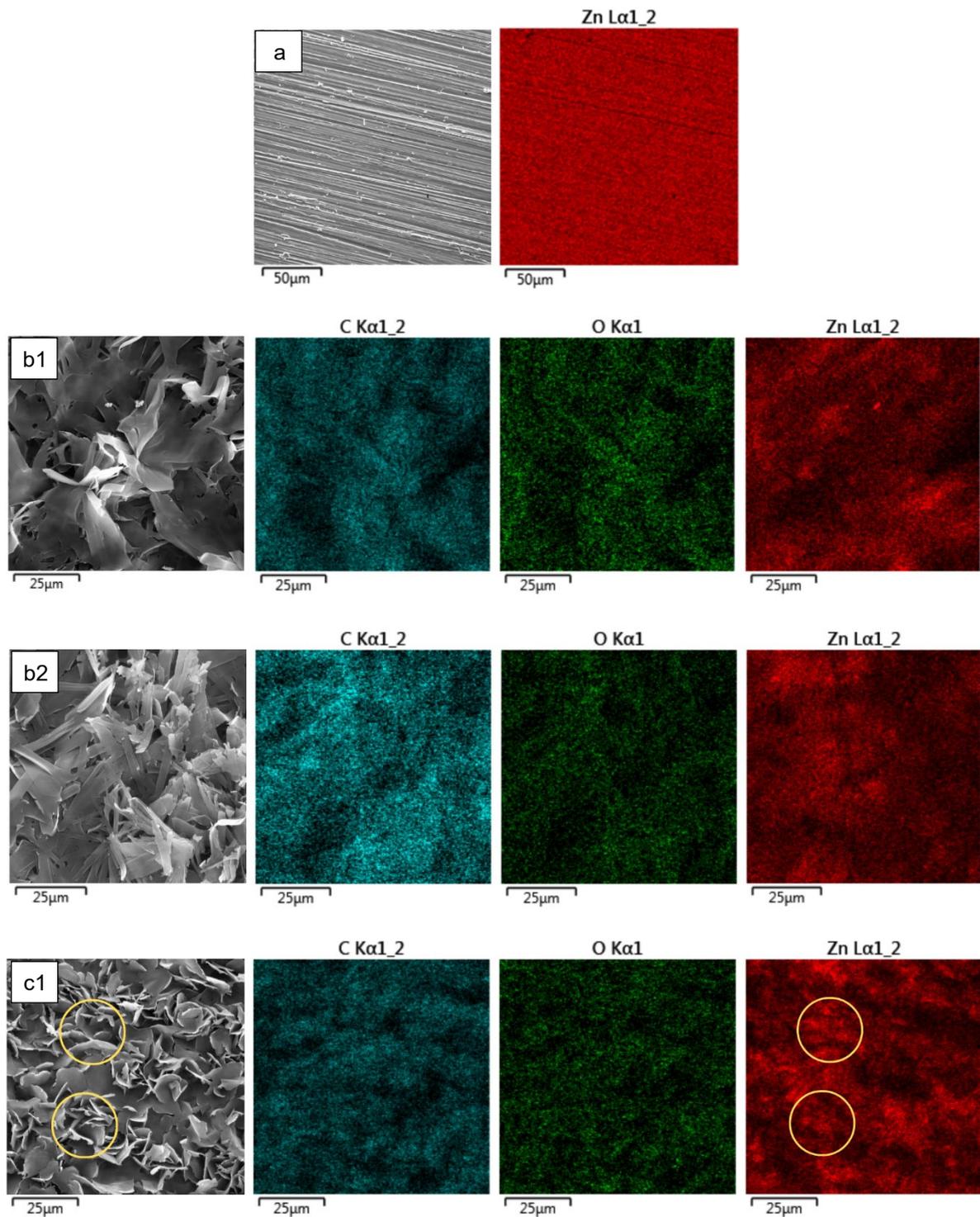
Comparativamente, as amostras provenientes de solução reaproveitada, Figura 26(d2), demonstram um grau de empacotamento ainda mais elevado e, conseqüentemente, porosidades menores. Quando comparado à amostra AE – SV, observa-se na Figura 26(d3) um entrelaçamento mais pronunciado entre as lamelas. Ao contrário das amostras produzidas em AM, estas lamelas não exibem aumento em sua espessura da condição SV para a SR, mantendo o valor de cerca de 168 nm.

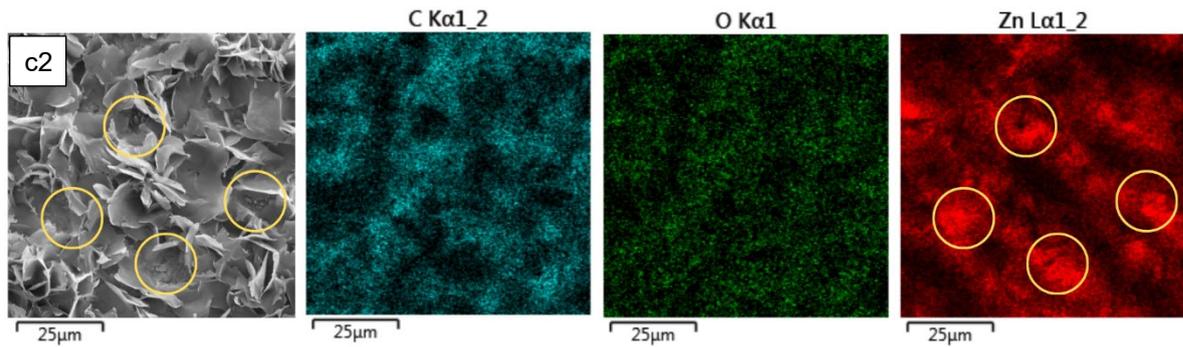
As lamelas obtidas em banho eletrolítico de AE apresentam similaridades com a microestrutura em pétalas desenvolvida por Wang *et al.* (2011), embora nessa pesquisa os autores tenham utilizado o ácido mirístico para obtê-las.

No que tange a reutilização da solução, em ambos os casos, fica evidente que o filme é mais desenvolvido. Enquanto nas amostras AM há um crescimento das lamelas o que acaba fragilizando-as, nas amostras AE tem-se um recobrimento melhor da superfície aliado a uma porosidade com dimensões menores, o que é interessante para transição do modelo de Wenzel para o de Cassie-Baxter.

A composição química dos revestimentos foi retratada por meio de mapeamento dos elementos, como mostra a Figura 27.

Figura 27 – Mapeamento de elementos por EDS da amostra de (a) zinco lixada e amostras eletrogravadas em banho etanólico de (b) ácido mirístico e (c) esteárico 0,1 M com (1) solução virgem e (2) reutilizada





Fonte: O autor (2024).

Conforme a Figura 27(a), não há indicativo da presença de óxido (ou hidróxido) de zinco no substrato, visto que o resultado obtido não aponta a presença de oxigênio. Esse resultado demonstra que o lixamento e o processo de limpeza removeram produtos de corrosão e contaminantes da superfície.

A presença significativa de carbono (C) e oxigênio (O), elementos que não fazem parte do substrato, indica a deposição do composto orgânico na superfície. Por outro lado, as impurezas anteriormente identificadas por meio de EDX não são mais visíveis, sugerindo a ausência de interação do ácido graxo com esses elementos (Fe e Cu).

O mapeamento dos elementos nas amostras obtidas em AM aponta a formação de um composto constituído de C, O e Zn, dado à similaridade da distribuição dos elementos nas lamelas. Como já investigado por Wang *et al.* (2011), no caso da solução etanólica de ácido mirístico, sabe-se que, a partir do ânodo, íons de zinco migram para solução e são imediatamente capturados pela parte catiônica do ácido graxo levando à formação de miristato de zinco, conforme a equação 10.



Com o processo eletrolítico em andamento, há uma contínua formação do queleide citado, que, ao supersaturar na solução, precipita e adsorve ao substrato de zinco dado a polaridade do composto.

Na Figura 27(b1), a distribuição do zinco também indica que o revestimento obtido em solução virgem apresenta porosidades que, potencialmente, alcançam o substrato, visto a concentração do elemento zinco mais expressiva nos contornos da estrutura lamelar. Já a amostra com solução reutilizada, conforme a Figura 27(b2), exibe uma melhor distribuição dos elementos. Carbono, oxigênio e zinco estão dispostos uniformemente na seção analisada, o que sugere uma deposição maior e

mais uniforme dos compostos formados. Esta deposição pode ser justificada pelo uso de uma solução já supersaturada.

A disposição dos elementos C, O e Zn nas amostras obtidas em AE e solução virgem, Figura 27(c1), está alinhada com a disposição das lamelas, indicando a possível formação de estearato de zinco. Como pode ser visto nas marcações, há presença mais acentuada de zinco nas pétalas nessa condição experimental, o que contrasta com as amostras AM. A presença do elemento também é forte no contorno das lamelas.

No caso da amostra AE – SR, Figura 27(c2), o mapeamento apresentou distribuição mais expressiva de C, o que aponta maior taxa de deposição do composto mediante o uso de solução já supersaturada. Marcados com círculos amarelos, pode-se identificar alguns poros no entorno das estruturas em pontos que são possíveis falhas de revestimento. Nas cavidades marcadas, nota-se a presença de particulados.

Comparativamente, é possível observar uma melhor eficiência de adsorção ao utilizar AE, vide a concentração mais expressiva de zinco na estrutura formada, e o uso de solução reutilizada.

Uma estimativa da distribuição em massa dos elementos químicos identificados nas amostras está detalhada na Tabela 3. A análise abrangeu uma região de revestimento, onde não foram observados indícios visíveis de deslocamento na ampliação de 1000 vezes.

Tabela 3 – Composição das superfícies revestidas por eletrogravação em banho etanólico de ácido mirístico ou esteárico, % em massa

	C	O	Zn
AM - SV	59,51	12,44	28,06
AM - SR	54,65	11,42	33,94
AE - SV	52,18	9,7	38,13
AE - SR	49,18	7,58	43,24

Fonte: O autor (2024).

O percentual relativo dos elementos C e O é similar nas quatro amostras. Os revestimentos apresentam elevado teor de Zn, o que é um indicativo da presença de poros e falhas.

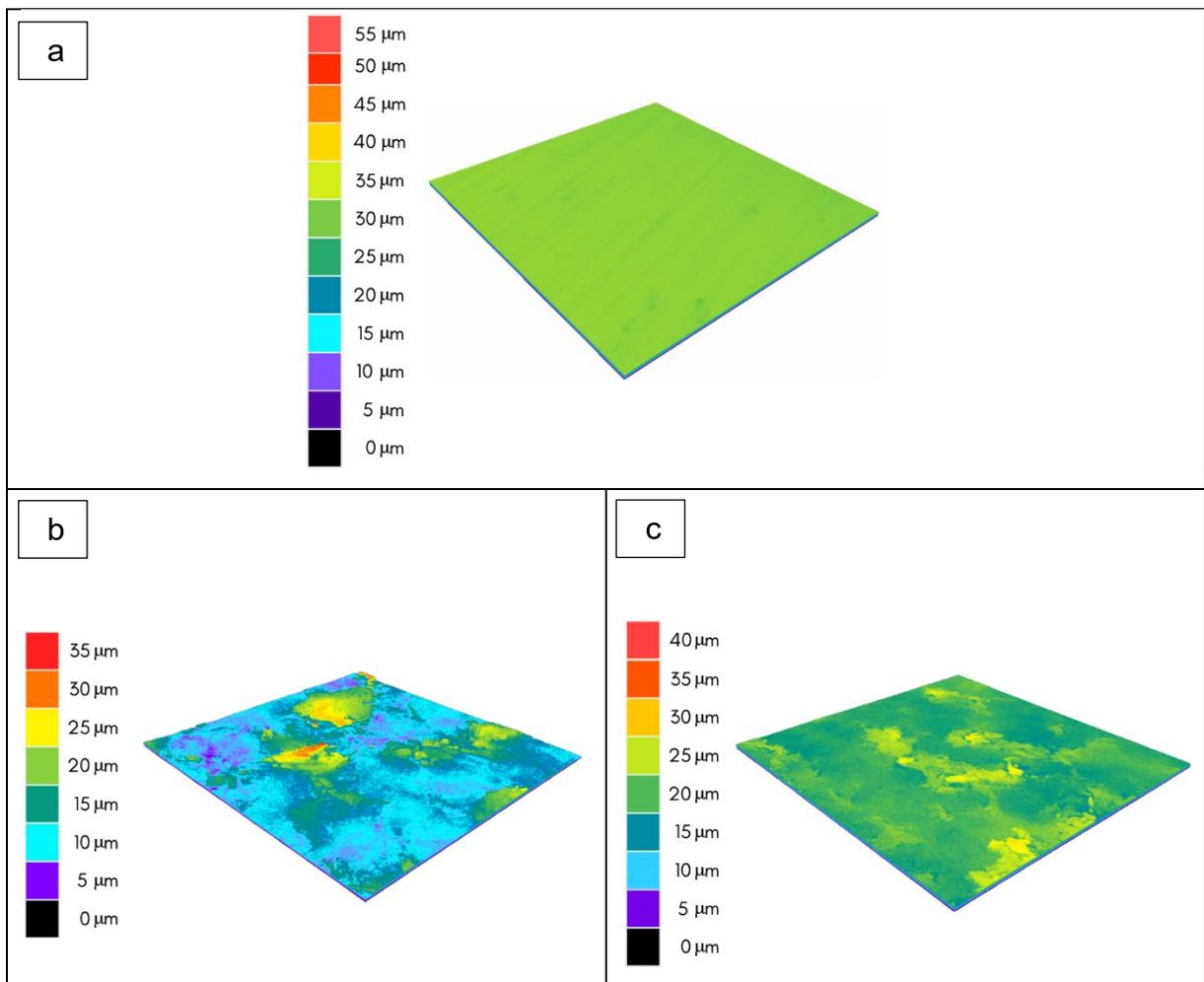
4.1.2 Análise Topográfica

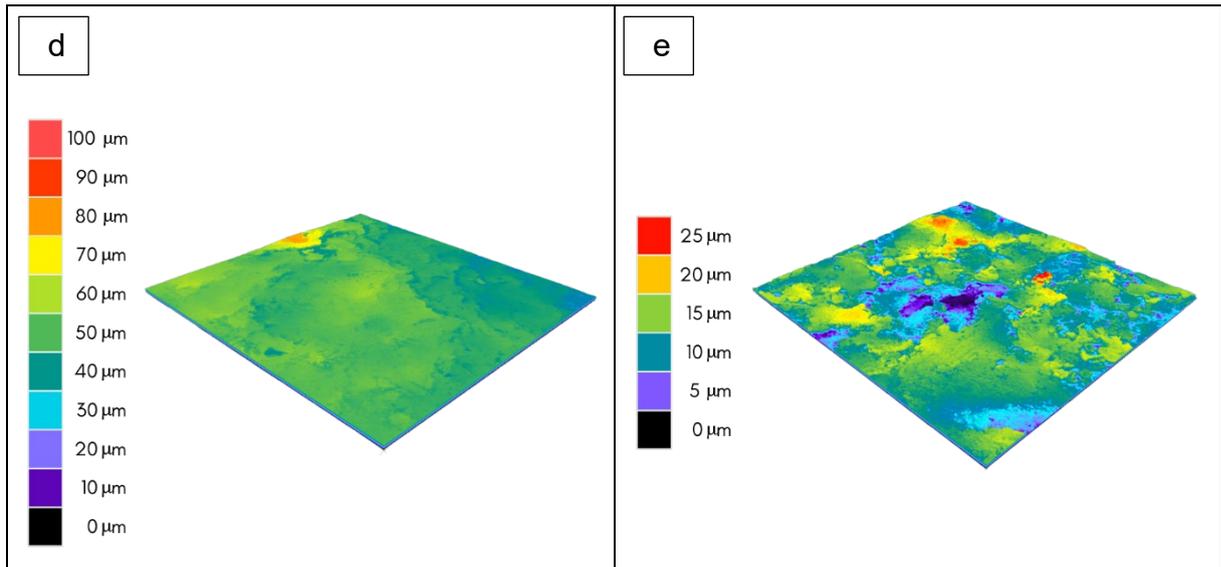
Além da morfologia, é fundamental a compreensão da topografia do substrato e dos revestimentos obtidos, visto que essa variável influenciará diretamente no grau de repelência à água.

Segundo Xie e Li (2011), as topografias observadas a partir das imagens de MEV diferem das imagens topográficas tridimensionais obtidas por meio do confocal dado a natureza das imagens.

Destacadamente, conforme ilustrado na Figura 28, a representação topográfica dos revestimentos foi realizada através de histogramas de cor. Estes devem ser analisados individualmente, visto que as imagens geradas possuem escalas diferentes.

Figura 28 – Imagens topográficas das superfícies (a) lixada, (b) AM – SV, (c) AM – SR, (d) AE – SV e (e) AE – SR





Fonte: O autor (2024).

O histograma de cor do substrato, Figura 28(a), ressalta que o lixamento (#220, #320, #400, #600, #800 e #1000) resultou em uma superfície de acabamento uniforme com ínfima variação topográfica. As ranhuras paralelas do processo de lixamento deram lugar a picos e vales não uniformes.

É possível observar que todos os processos de eletrogravação conferiram à superfície de zinco um aumento da heterogeneidade topográfica.

Analisando a amostra AM – SV, apresentada da Figura 28(b), observa-se principalmente uma variação topográfica de 5 a 20 μm com pequenas áreas localizadas apresentando variação de até 35 μm. O histograma de cor corrobora com as imagens de MEV, nota-se a presença de picos isolados por vales extensos. Já a amostra AM – SR apresenta variações de 15 a 30 μm com uma distribuição ligeiramente melhor de picos, conforme a Figura 28(c), o que também está de acordo com a morfologia observada.

Conforme a Figura 28(d), a amostra AE – SV revela uma distribuição homogênea, com uma variação topográfica predominantemente entre 40 a 60 μm, havendo pontuais presenças de picos que alcançam até 100 μm. Em contrapartida, a amostra AE – SR exhibe uma distribuição heterogênea, com uma variação topográfica entre 5 a 20 μm e alguns picos maiores, atingindo até 25 μm – como pode ser visto na Figura 28(e). Como para acomodação da gota e formação dos bolsões de ar, é preciso uma rugosidade heterogênea, a amostra AE – SR destaca-se em comparação com as demais.

Nota-se que as amostras fabricadas em solução virgem exibem regiões mais

homogêneas, com pequenas variações topográficas localizadas, enquanto as amostras produzidas em solução reutilizada apresentam uma variação topográfica maior, com distribuição mais equitativa entre picos e vales.

Os parâmetros de amplitude são imprescindíveis na caracterização da topografia de uma superfície. A rugosidade média (R_a), parâmetro frequentemente utilizado por fornecer uma informação geral acerca do perfil de rugosidade, consiste na média aritmética dos afastamentos em relação à linha média ao longo de um dado comprimento traçado na superfície da amostra. Tratando-se de um valor médio, este parâmetro não confere pleno entendimento do perfil de rugosidade e, ademais, não é sensível a pequenas mudanças no perfil, o que pode ocultar defeitos no filme obtido. Logo, é necessária a avaliação de outros parâmetros, como Skewness e Kurtosis (Gadelmawla *et al.*, 2002).

O parâmetro de Skewness (R_{sk}) é utilizado para avaliar a simetria do perfil de rugosidade em relação à linha média, sendo sensível a mudanças no mesmo, ou seja, a presença de vales profundos e picos elevados tornam-se perceptíveis. Quando há uma predominância de vales na superfície, R_{sk} é negativo, enquanto que na predominância de picos R_{sk} é positivo. Embora uma assimetria negativa propicie uma melhor ancoragem ao substrato, a prevalência de picos é importante para se atingir o modelo de Cassie-Baxter (Malta, 2019; Stout, 1981).

O parâmetro de Kurtosis (R_{ku}) está atrelado a geometria dos picos e vales. Valores de R_{ku} superiores a 3 indicam a presença de vales e picos agudos ao longo da superfície, já para $R_{ku} < 3$, há a presença de picos relativamente baixos e vales rasos (Gadelmawla *et al.*, 2002).

Além disso, Lu *et al.* (2023), através de um modelo numérico, constataram que o aumento da assimetria e do parâmetro de Kurtosis somado ao aumento da rugosidade quadrática média (R_q) – desvio padrão da distribuição dos afastamentos em relação à linha média – diminuem o comprimento de espalhamento da gota sobre a superfície.

A fim de avaliar o perfil de rugosidade do substrato e dos revestimentos, extraiu-se das imagens topográficas os parâmetros de rugosidade indicados na Tabela 4.

Tabela 4 – Parâmetros de rugosidade da amostra lixada e dos revestimentos obtidos por eletrogravação em banho etanólico de ácido mirístico ou esteárico com solução virgem ou reutilizada

	$R_a(\mu\text{m})$	$R_q(\mu\text{m})$	R_{sk}	R_{ku}
ZN	0,209	0,265	-0,925	5,078
AM - SV	3,302	4,331	1,338	4,625
AM - SR	1,551	2,064	1,233	4,925
AE - SV	4,035	5,493	0,991	7,742
AE - SR	2,947	3,739	-0,122	3,278

Fonte: O autor (2024).

Para todas as amostras, fica visível que o processo de eletrogravação conferiu um aumento da rugosidade média e quadrática média.

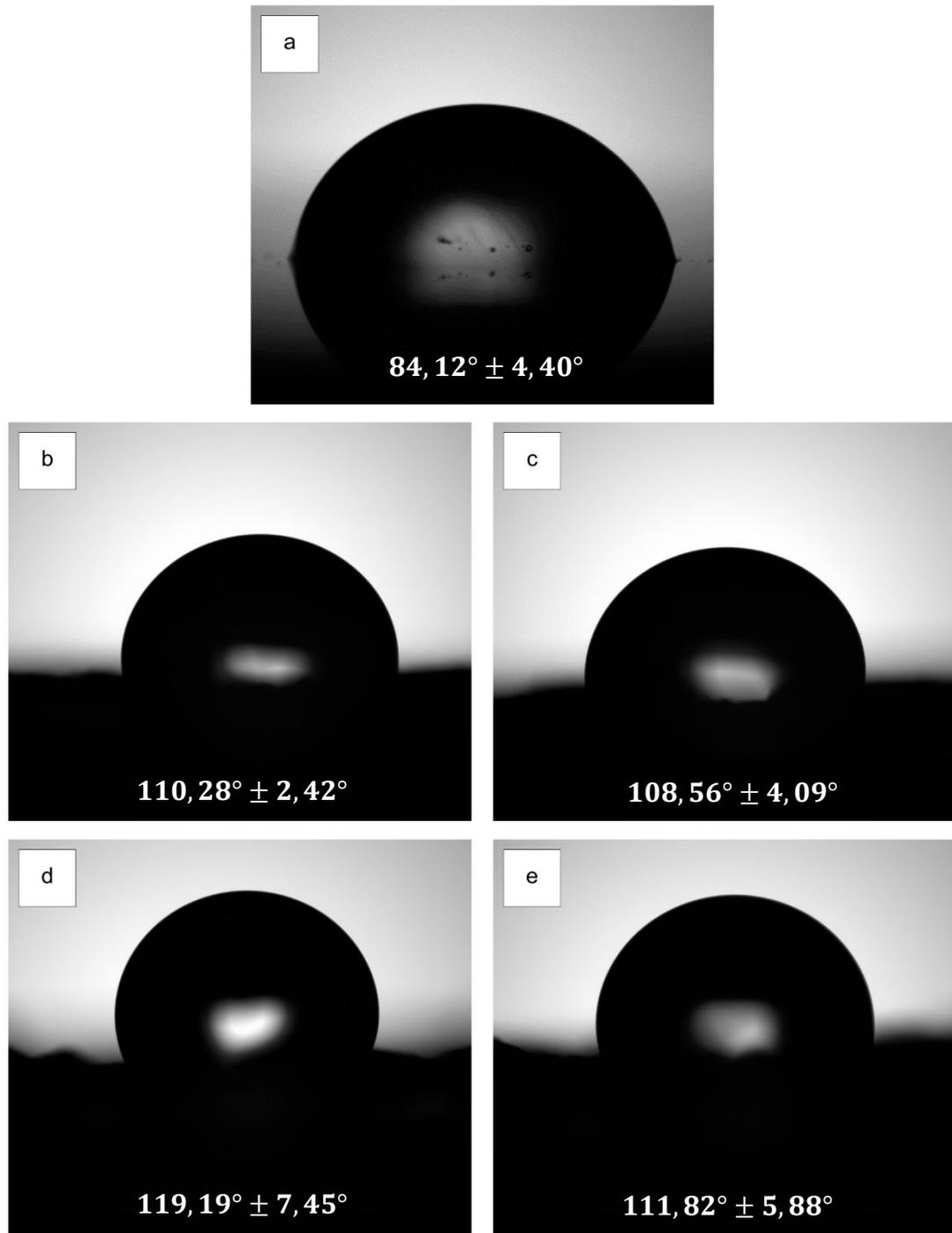
As amostras desenvolvidas em AM apresentam revestimentos com prevalência de picos, conforme o parâmetro de Skewness, embora, segundo os histogramas de cor, as regiões mais elevadas estejam segregadas por grandes vales. Além disso, a reutilização da solução aparenta ter pouco efeito sobre geometria de picos e vales, dado a pequena mudança no valor do R_{ku} .

Os parâmetros R_a e R_q são maiores nas amostras fabricadas em AE, o que reforça, mais uma vez, o potencial para criação de um filme repelente à água de modo mais eficaz. Além disso, conforme destacado por Lu *et al.* (2023), supõe-se que as amostras AE – SV apresentem a menor interação com a gota, considerando os valores dos parâmetros de assimetria e kurtosis. Na Tabela, observa-se que a reutilização da solução resultou em uma predominância de vales em relação aos picos, o que pode ser consequência de poros mais profundos, conforme evidenciado nas imagens de MEV e EDS.

4.1.3 Ângulo de Contato e Deslizamento

Os ângulos de contato utilizados para mensuração da molhabilidade da amostra bruta e dos revestimentos estão apresentados na Figura 29 a seguir.

Figura 29 – Ângulo de contato das superfícies (a) lixada, (b) AM – SV, (c) AM – SR, (d) AE – SV e (e) AE – SR



Fonte: O autor (2024).

Como ilustrado na Figura 29(a), o substrato apresentou comportamento hidrofílico com ângulo de contato de $84,12^\circ \pm 4,40^\circ$, o que intensifica a necessidade do uso de um agente modificador de energia de superfície a fim de propiciar a mudança para o regime hidrofóbico.

Já os revestimentos fabricados resultaram em superfícies hidrofóbicas com

ângulos de contato superiores a 100° . No caso das amostras obtidas em AM na condição SV, o ângulo de contato é de $110,28^\circ \pm 2,42^\circ$, como mostrado na Figura 29 (b). Já na condição SR, ilustrado na Figura 29(c), o ângulo de contato foi de $108,56^\circ \pm 4,09^\circ$. Este resultado condiz com a análise topográfica, visto que, apesar do aumento da rugosidade em relação ao substrato, o revestimento obtido em AM apresenta ínfima heterogeneidade na sua distribuição de picos e vales. Além disso, a diminuição no ângulo de contato da condição SV para SR pode ser justificada pela redução nos valores dos parâmetros de rugosidade. Essa redução é pequena tendo em vista que tanto o R_{sk} e o R_{ku} não foram significativamente impactados pelo reuso da solução.

Com ângulos de contato superiores, as amostras fabricadas em AE exibiram AC na condição SV de $119,19^\circ \pm 7,45^\circ$ e na condição SR de $111,82^\circ \pm 5,88^\circ$, ilustrado nas Figura 29(d) e Figura 29(e), respectivamente. Como evidenciado nas análises prévias, a utilização de AE resultou em uma morfologia com uma configuração mais favorável para o armazenamento de ar, especialmente na condição SR, que apresentou uma distribuição topográfica mais heterogênea. Essas características tornam o uso de AE propício para a obtenção de superfícies repelentes à água, refletindo-se nos valores dos ângulos de contato obtidos.

Além disso, o AC da amostra AE – SV está em conformidade com o que foi proposto por Lu *et al.* (2023), pois a presença de parâmetros de rugosidade mais eficientes nessa configuração se traduziu em um ângulo de contato mais expressivo. Logo, o resultado alcançado nesta etapa está em conformidade com a pesquisa destes autores.

Como pontuado nas análises das imagens da microscopia confocal e eletrônica de varredura, já era esperado um melhor resultado com o uso do ácido esteárico. Todavia, ainda é necessário refinar o projeto de modo a diminuir o tempo de processo, além de conferir maior adesão ao substrato.

Os ângulos de deslizamento dos revestimentos hidrofóbicos, em todas as condições avaliadas, excederam 30° . Essa observação pode ser atribuída à presença do Efeito Pétala.

Diferentemente das folhas de lótus, que exibem alta repelência à água e ínfimos ângulos de deslizamento, certas pétalas de rosas, cebolinhas e alho, apesar da elevada hidrofobicidade, apresentam uma maior resistência ao rolamento da gota para fora de sua superfície. Justifica-se esse comportamento a partir das diferentes relações dimensionais hierárquicas (Bhushan, 2012).

Em analogia às pétalas de rosa, no Efeito Pétala as micro-nanoestruturas apresentam um espaçamento superior às aquelas encontradas nas folhas de lótus. Logo, o líquido penetra as microestruturas e parcialmente as nanoestruturas, culminando no regime de molhamento impregnante de Cassie, cuja área de contato sólido-líquido é menor que no regime de Wenzel e maior que no de Cassie-Baxter (Bhushan, 2012).

Mediante os resultados, optou-se por perpetuar a pesquisa utilizando a solução de ácido esteárico reutilizada. A reutilização é um ponto estratégico nesta pesquisa, uma vez que a capacidade de utilizar a solução várias vezes contribui para diminuição dos custos e da geração de efluentes, viabilizando futura aplicação industrial. Além disso, comercialmente, o AE tem um valor substancialmente inferior ao AM.

4.2 ETAPA 2: AVALIAÇÃO DA INFLUÊNCIA DO TEMPO DE ELETROGRAVAÇÃO SOBRE O FILME

Um curto tempo de processamento é de fundamental importância para a aplicabilidade industrial. Neste tópico, pretende-se avaliar o efeito do tempo sobre o revestimento formado.

4.2.1 Avaliação Morfológica e Composicional

As fotografias da Figura 30 permitem uma avaliação visual do revestimento, revelando uma redução na quantidade de fissuras à medida que o tempo é reduzido. Além disso, foi observada uma aderência mais pronunciada do revestimento ao substrato na amostra AE – SR – 30, uma vez que, ao longo do período de análise, não foram identificados sinais de deslocamento nessa amostra.

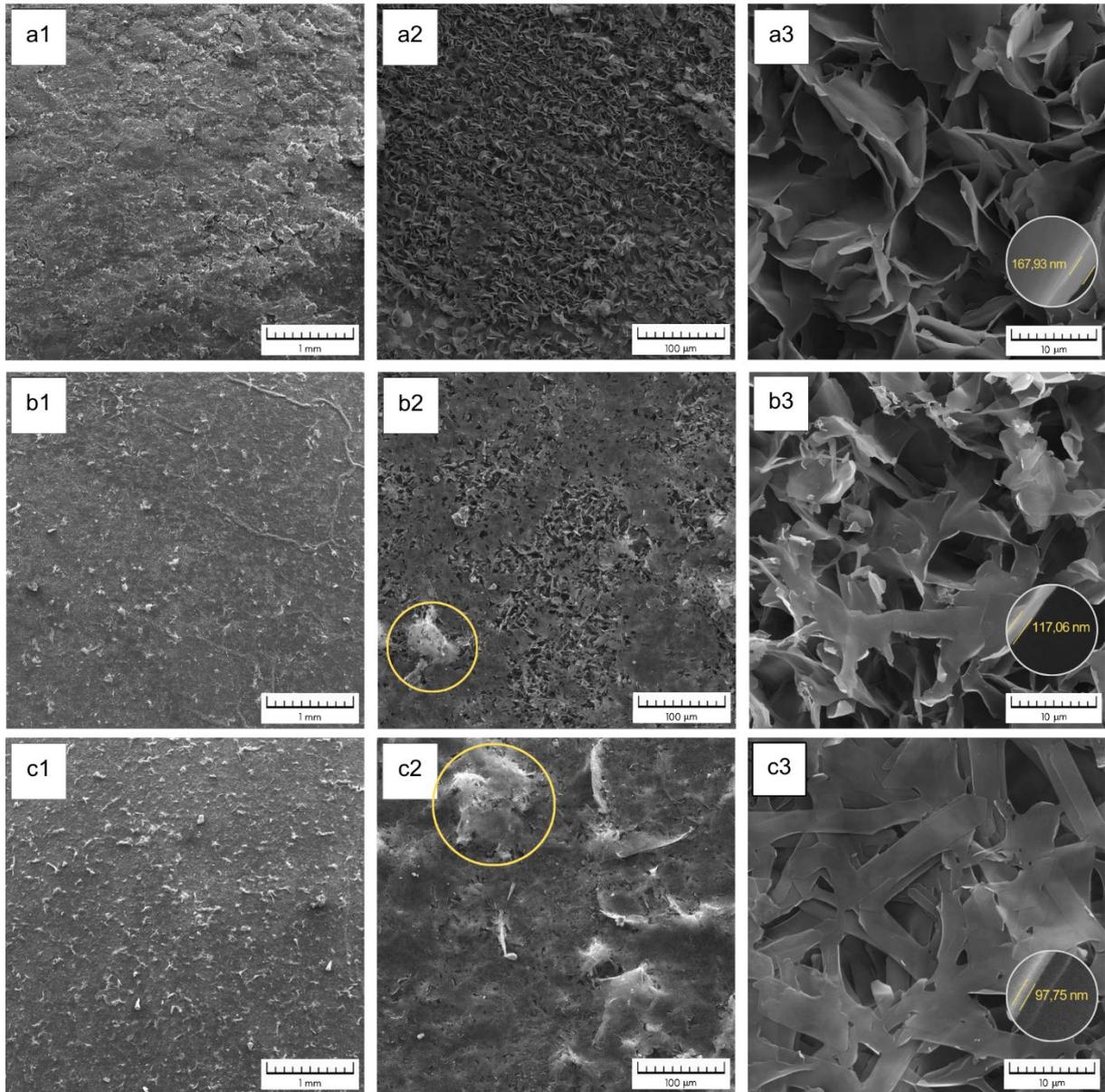
Figura 30 – Fotografia dos revestimentos obtidos nas amostras: (a) AE – SR – 120, (b) AE – SR – 60 e (c) AE – SR – 30



Fonte: O autor (2024).

A Figura 31 exibe a morfologia dos filmes obtidos no intervalo de tempo de eletrogravação de 120, 60 e 30 minutos, respectivamente.

Figura 31 – Imagens de MEV das superfícies (a) AE – SR – 120, (b) AE – SR – 60 e (c) AE – SR – 30 nas ampliações (1) x50, (2) x500 e (3) x5000 junto a espessura da lamela



Fonte: O autor (2024).

Na amostra AE – SR – 120, já analisada anteriormente, são observadas lamelas curtas distribuídas por praticamente toda a superfície. Enquanto na amostra produzida em 60 minutos, essa micro-nanoestrutura ocupa cerca de 50% da área superficial. Por outro lado, na amostra AE – SR – 30, as lamelas curtas são menos pronunciadas, com predominância de lamelas alongadas.

Observa-se a presença de estruturas com uma aparência filamentosa nos tempos de 60 e 30 minutos – indicadas, respectivamente, nas Figura 31(b2) e Figura 31(c2) –, diminuindo em incidência e dimensão com o aumento do tempo.

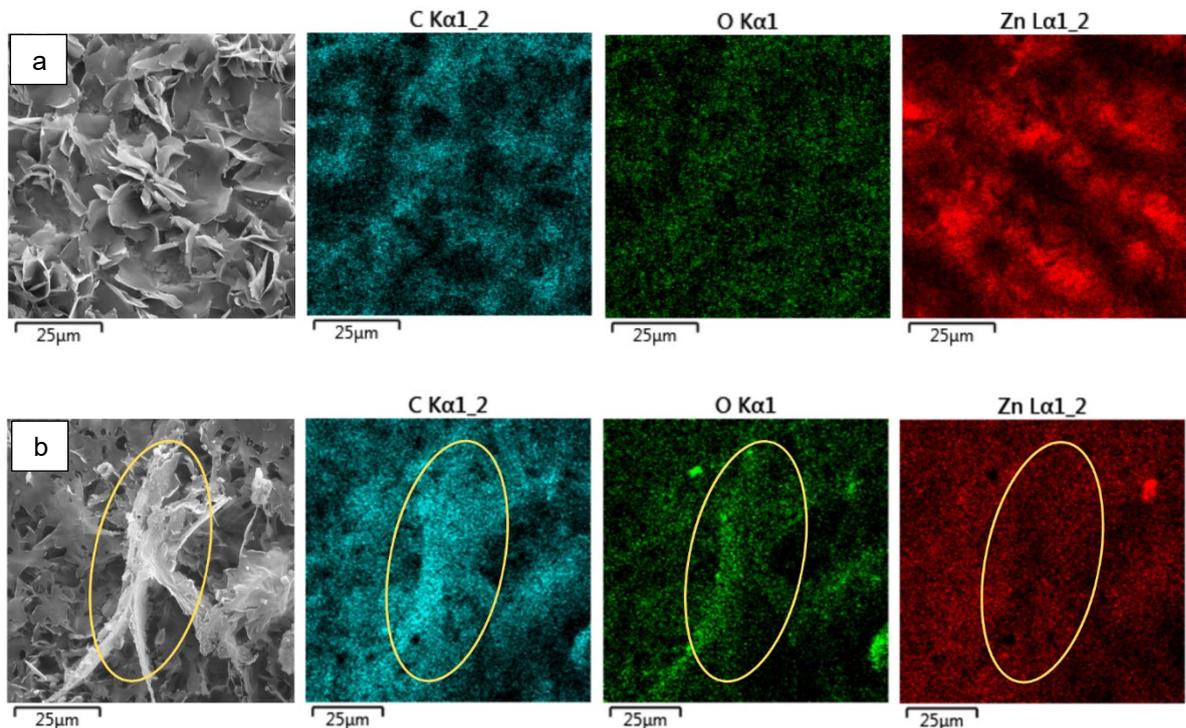
As imagens de MEV sugerem que o desenvolvimento do filme dentro do

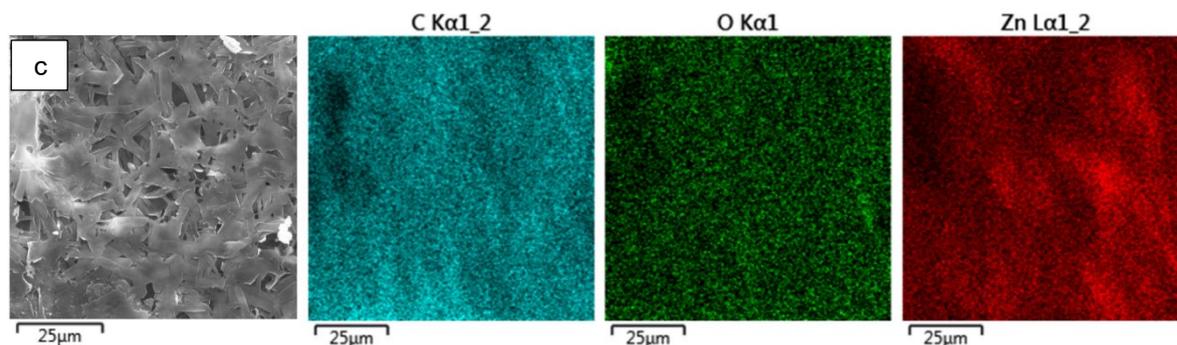
intervalo de 30 a 120 minutos ocorre através da formação de lamelas longas que se desenvolvem de maneira paralela à superfície sobrepondo-se. Com o passar do tempo, observa-se o surgimento de núcleos com lamelas mais curtas, originadas das anteriores, resultando em um filme com poros consideravelmente grandes. À medida que o filme se desenvolve, esses núcleos eventualmente se interceptam resultando em um filme mais denso com lamelas praticamente perpendiculares à superfície.

A espessura das lamelas também foi impactada. Para os tempos de 120, 60 e 30 minutos os respectivos valores médios foram registrados: 167,93 nm, 117,06 nm e 97,75 nm.

O mapeamento de elementos químicos abaixo indica a deposição de compostos orgânicos sobre a superfície, visto a presença de C e O. Assim como no tópico anterior, têm-se uma distribuição similar desses elementos, sugerindo sua associação.

Figura 32 – Mapeamento de elementos por EDS das amostras (a) AE – SR – 120, (b) AE – SR – 60 e (c) AE – SR – 30





Fonte: O autor (2024).

O mapeamento de elementos da amostra AE – SR – 30, ilustrado na Figura 32(c), não revela picos expressivos de Zn, o que pode indicar revestimento completo da superfície pelas lamelas longas sobrepostas vistas nas imagens de MEV.

Na Figura 32(b), a amostra AE – SR – 60 apresenta estruturas filamentosas com presença majoritária de C e O. Devido à sua configuração distinta em relação às lamelas, sugere-se a deposição de ácido esteárico. Essas estruturas, conforme mencionado anteriormente, também estão presentes nas amostras de 30 minutos.

Ao analisar as imagens de EDS, nota-se um aumento na concentração local de zinco com o decorrer do tempo, indicando a possibilidade de fragilização do revestimento com o aumento da espessura, resultando em pequenas áreas de deslocamento, além das fissuras observadas nas fotografias.

A Tabela 5 fornece informações complementares às imagens de EDS, apresentando uma estimativa da distribuição percentual em massa dos elementos C, O e Zn nas amostras. Analisando qualitativamente, é possível observar que nos intervalos de 60 e 30 minutos há uma redução na presença de zinco em comparação com a amostra AE – SR – 120, indicando um melhor recobrimento do substrato.

Tabela 5 – Composição das superfícies revestidas por eletrogravação durante 120, 60 e 30 minutos,

	% em massa		
	C	O	Zn
AE – SR – 120	49,18	7,58	43,24
AE – SR – 60	68,95	14,21	16,84
AE – SR – 30	68,41	10,03	21,55

Fonte: O autor (2024).

Ao comparar este resultado com as imagens de MEV e o mapeamento de elementos, o percentual de zinco pode indicar a formação de um composto derivado

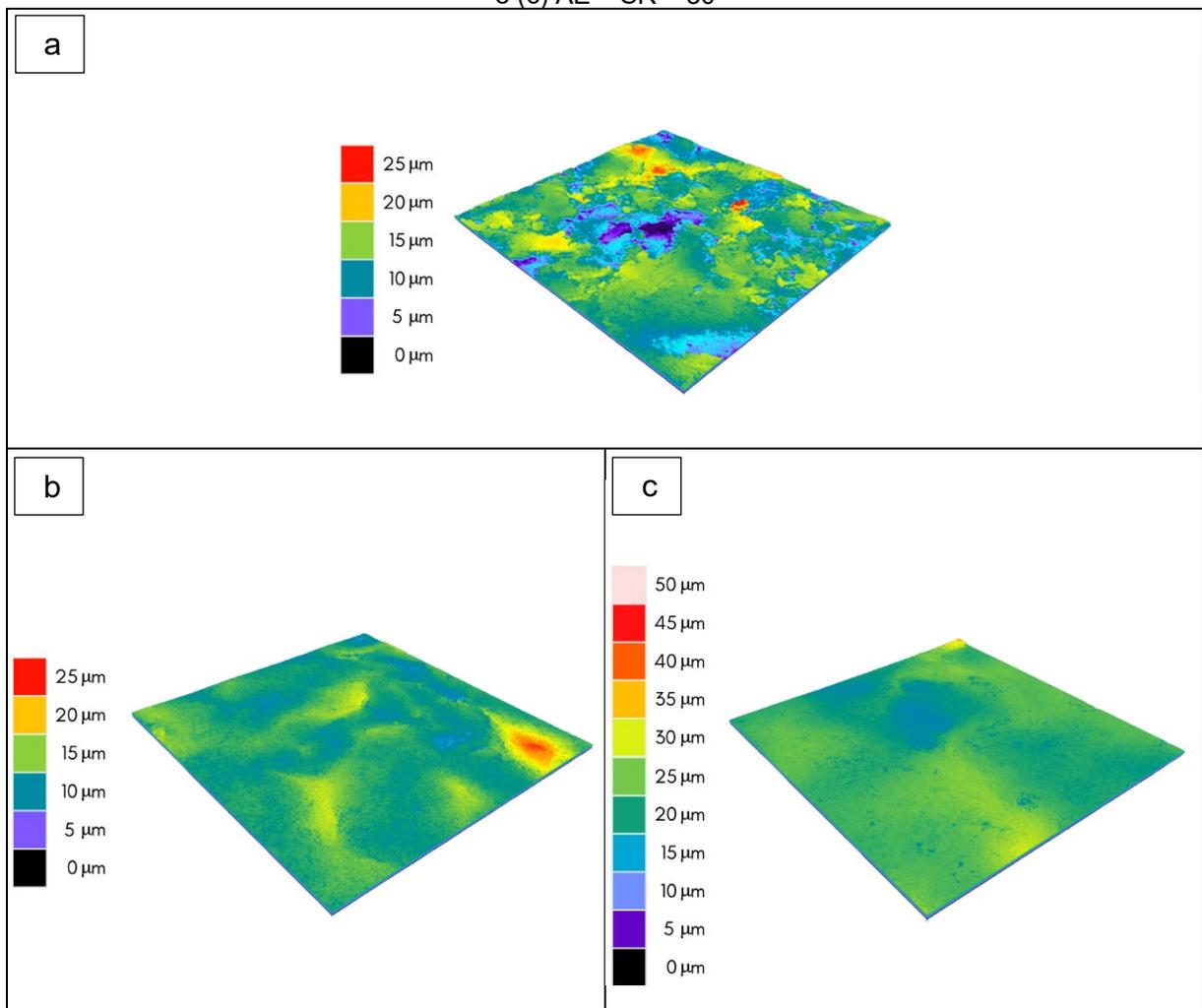
ou falhas. Estas que não necessariamente geram zonas anódicas na superfície, visto que a gota se aloja nos picos das microestruturas formadas e sobre os bolsões de ar, segundo Cassie e Baxter (1944).

Além disso, a presença mais acentuada de C e O nas amostras AE – SR – 60 e AE – SR – 30 também reflete a deposição de estruturas filamentosas observadas.

4.2.2 Análise Topográfica

A Figura 33 mostra os histogramas de cor das amostras eletrogravadas em solução reutilizada de ácido esteárico durante 120, 60 e 30 minutos.

Figura 33 – Imagens topográficas das superfícies das amostras (a) AE – SR – 120, (b) AE – SR – 60 e (c) AE – SR – 30



Fonte: O autor (2024).

Comparativamente à amostra AE – SR – 120, ilustrada na Figura 33(a) e já analisada no tópico anterior, as amostras AE – SR – 60 e AE – SR – 30 exibem uma topografia menos heterogênea, o que pode resultar em uma redução do caráter

hidrofóbico.

A amostra AE – SR – 60, representada na Figura 33(b), revela uma variação topográfica de 5 a 15 μm , com pequenas áreas localizadas apresentando amplitudes de até 25 μm . Por sua vez, a amostra AE – SR – 30, exibida na Figura 33(c), apresenta uma variação de amplitude de 15 a 30 μm . A redução do tempo entre os experimentos indica uma gradual homogeneização dos revestimentos, favorecendo o modelo de Wenzel. Este comportamento também foi observado na avaliação morfológica.

A análise da texturização superficial incluiu a avaliação dos parâmetros de rugosidade, conforme destacado na Tabela 6.

Tabela 6 – Parâmetros de rugosidade do revestimento obtido durante 120, 60 e 30 minutos em ataque eletroquímico

	$R_a(\mu\text{m})$	$R_q(\mu\text{m})$	R_{sk}	R_{ku}
AE – SR – 120	2,947	3,739	-0,122	3,278
AE – SR – 60	1,355	1,899	1,679	8,068
AE – SR – 30	1,859	2,339	0,067	3,893

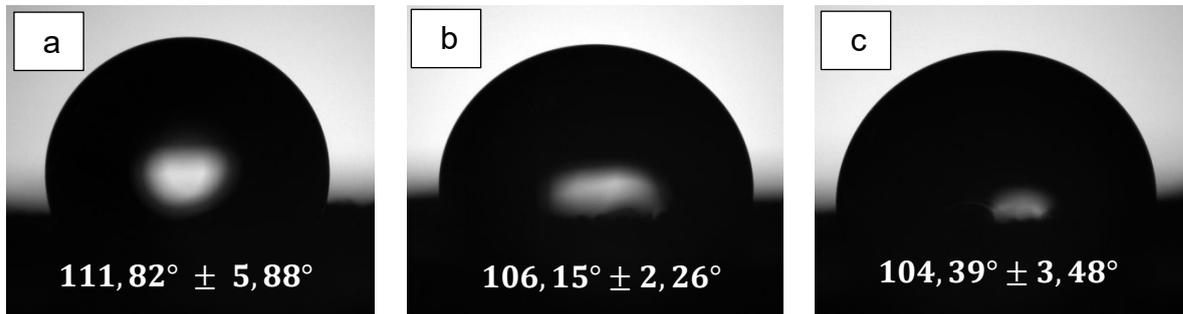
Fonte: O autor (2024).

Com a redução do tempo de eletrogravação, torna-se evidente a diminuição dos parâmetros R_a e R_q , atribuída à maior homogeneidade apresentada pelos revestimentos. No tempo de processamento de 60 minutos, nota-se sensível mudanças nos parâmetros de R_{sk} e R_{ku} , o revestimento passou a apresentar predominância de picos com geometria mais aguda. Por outro lado, a amostra AE – SR – 30 mostra uma forte semelhança com a amostra AE – SR – 120 no que tange a assimetria e o kurtosis, visto que ambos os valores estão próximos de 0 e 3, respectivamente.

4.2.3 Ângulo de Contato e Deslizamento

A Figura 34 mostra o ângulo de contato das superfícies hidrofóbicas. As amostras AE – SR – 120, AE – SR – 60 e AE – SR – 30 apresentam, respectivamente, valores de ângulo de contato iguais a $111,82^\circ \pm 5,88^\circ$ (determinado no tópico anterior), $106,15^\circ \pm 2,26^\circ$ e $104,39^\circ \pm 3,48^\circ$.

Figura 34 – Comparativo entre os ângulos de contato das amostras durante (a) 120, (b) 60 e (c) 30 minutos em ataque eletroquímico



Fonte: O autor (2024).

É notável a redução do ângulo de contato médio, no entanto, é observada que os intervalos de desvio padrão se intersectam, especialmente nos tempos de 60 e 30 minutos. Além disso, observa-se que com a diminuição do AC, há também uma diminuição no efeito de refração total da luz, indicando uma redução na capacidade de armazenamento de ar.

A gota vertida na amostra AE – SR – 60, diferentemente das demais, não apresenta ângulo de contato estável por um longo tempo. A gota rapidamente perdia suas propriedades hidrofóbicas, adotando um comportamento hidrofílico. Constatado na morfologia, a presença de poros grandes possibilita a entrada de líquido nesses espaços, expulsando o ar retido e conduzindo à mudança do regime de Cassie-Baxter para o regime de Wenzel.

Ao inclinar a mesa, nenhum deslizamento foi detectado, pelo contrário, a gota possuía forte aderência ao revestimento, permitindo que a peça fosse virada em 180° sem que a gota se movesse da posição em todas as amostras. Detecta-se, novamente, a presença do Efeito Pétala. Apesar do fato da superfície ser hidrofóbica, a ancoragem da gota impossibilita seu rolamento e, conseqüentemente, a obtenção da propriedade de autolimpeza para remoção de sujidades e contaminantes.

Os resultados indicam que, ao contrário da escolha do ácido graxo e da condição da solução, a redução do tempo não possui um efeito tão significativo sobre a molhabilidade. Para dar continuidade ao projeto, optou-se pelo tempo de eletrogravação de 30 minutos devido às similaridades nos parâmetros de rugosidade em comparação com o revestimento obtido em 120 minutos de processo. Além de ser mais aderente, essa condição também contribui para a redução dos custos de fabricação.

Finalmente, visando aumentar a heterogeneidade topográfica do filme e,

consequentemente, a repelência à água, foi avaliado o efeito da agitação sobre o revestimento.

4.3 ETAPA 3: AVALIAÇÃO DA INFLUÊNCIA DA AGITAÇÃO SOBRE O FILME

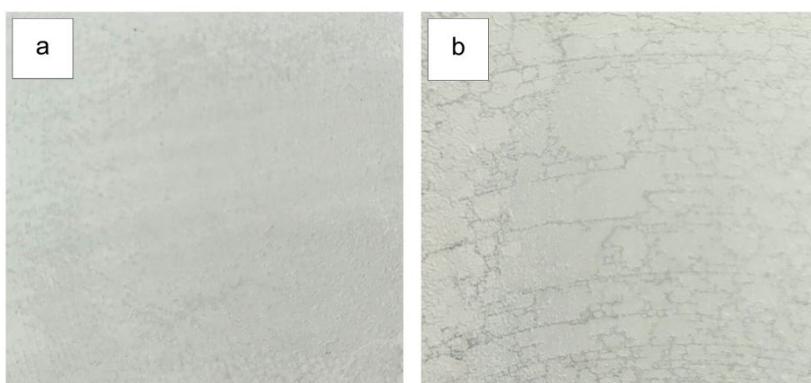
Para avaliar o aumento da cinética da reação e evitar a decantação dos queloides formados, utilizou-se agitação a 300 RPM. Evitou-se o uso de temperatura, visto que o solvente utilizado é volátil, o que poderia acarretar em perdas demasiadas do mesmo.

Como na etapa anterior, perpetuou-se o uso da solução SR de ácido esteárico. Analogamente, a nomenclatura adotada é a mesma do tópico anterior acrescida das siglas SA e CA, sem agitação e com agitação, respectivamente.

4.3.1 Avaliação morfológica e caracterização do filme

Ao analisar as fotografias da Figura 35, percebe-se que o uso da agitação resulta na presença de fissuras no revestimento.

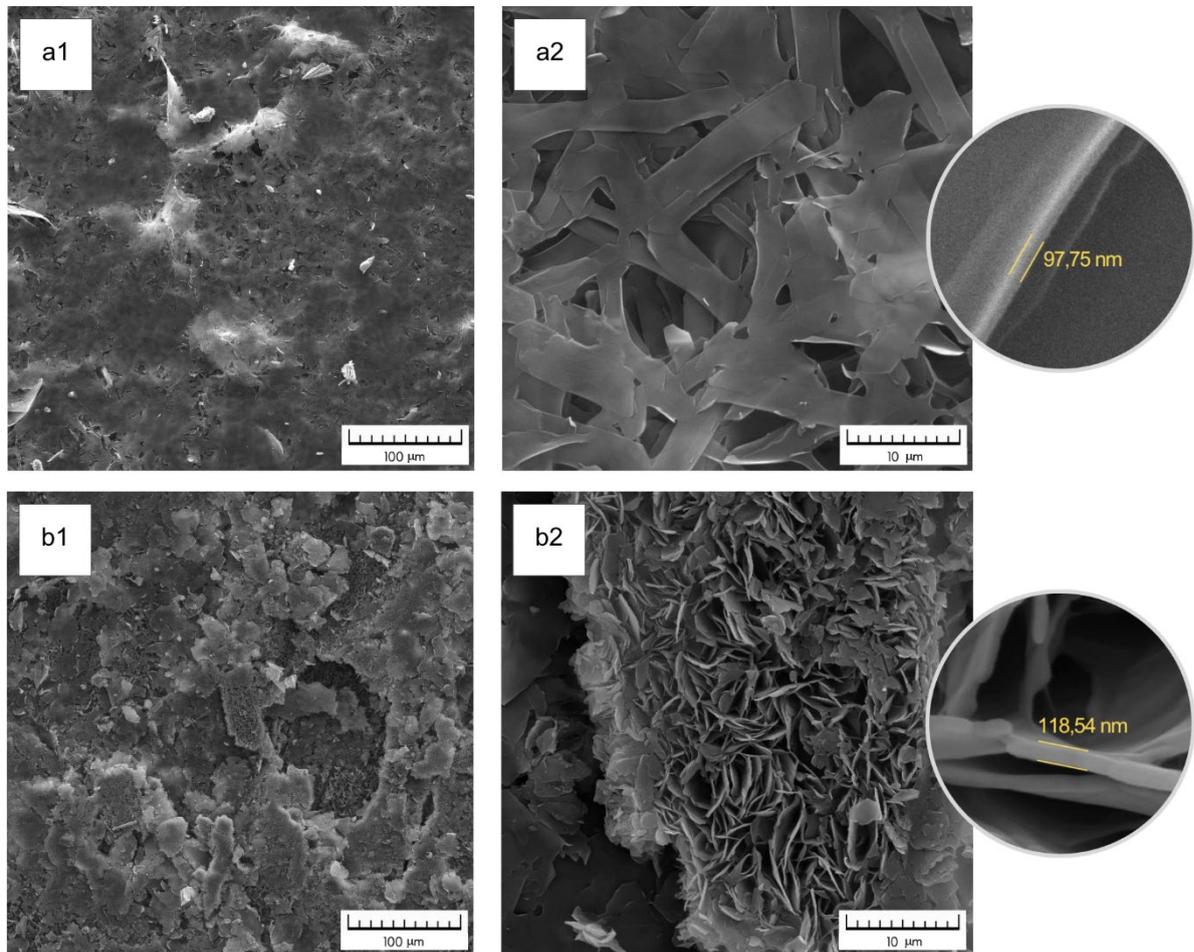
Figura 35 – Fotografia dos revestimentos obtidos nas amostras: (a) AE – SR – 30 – SA e (b) AE – SR – 30 – CA



Fonte: O autor (2024).

Com maior detalhamento, na Figura 36, é possível comparar as morfologias obtidas nas amostras eletrogravadas, levando em conta a presença ou ausência de agitação.

Figura 36 – Imagens de MEV das superfícies das amostras (a) AE – SR – 30 – SA e (b) AE – SR – 30 – CA nas ampliações (1) x500 e (2) x5000 junto a espessura da lamela



Fonte: O autor (2024).

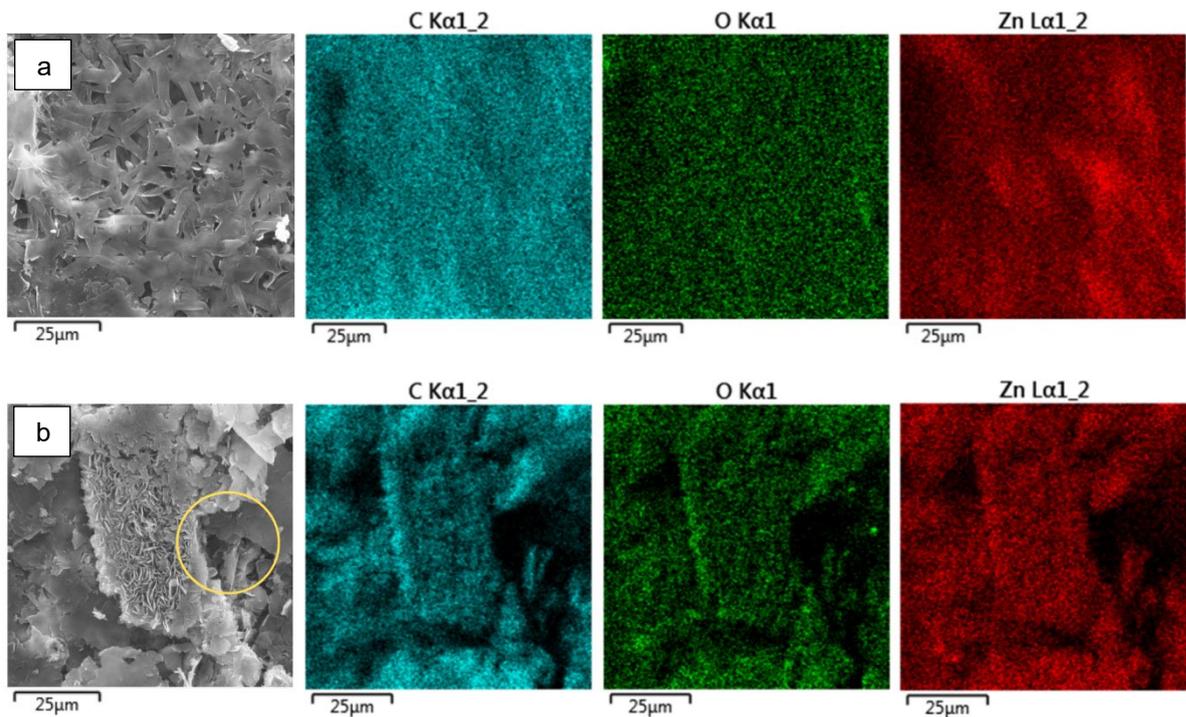
A Figura 36(b1) revela uma taxa de deposição consideravelmente superior àquelas observadas nas amostras produzidas nos tópicos anteriores. No entanto, é notável o desprendimento do revestimento, resultando em áreas topograficamente distintas. Como já foi observado anteriormente, revestimentos espessos do composto depositado têm propensão a deslocar.

As lamelas curtas formadas têm um aumento na espessura média, passando de 97,75 nm nas amostras SA para 118,54 nm nas amostras CA.

A disparidade microestrutural é evidente. A agitação culminou em uma relação dimensional hierárquica micro-nanométrica de alta densidade, conforme ilustrado na Figura 36(b2). Este perfil apresenta um alto potencial para um armazenamento eficiente de ar. Contudo, o considerável número de defeitos devido ao desprendimento de material pode resultar em regiões heterogêneas, gerando um grande desvio padrão no ângulo de contato.

O mapeamento dos elementos na Figura 37 revela uma distribuição semelhante dos elementos C e O, indicando a adesão de um filme orgânico em ambas as amostras.

Figura 37 – Mapeamento de elementos por EDS das amostras (a) AE – SR – 30 – SA e (c) AE – SR – 30 – CA



Fonte: O autor (2024).

No caso da agitação, observa-se uma intensificação da presença de zinco nas regiões com C e O, o que sugere associação entre esses elementos. A análise sugere a formação de um filme de estearato de zinco sem a presença de ácido esteárico adsorvido, ao contrário das amostras AE – SR – 30 e AE – SR – 60. Isso fortalece a hipótese do efeito cinético da agitação, uma vez que o AE adsorvido foi detectado apenas em tempos inferiores a 120 minutos e a morfologia formada é ainda mais densa do que a obtida na amostra AE – SR – 120 e AE – SV – 120.

Conforme marcado na Figura 37(b), já é perceptível os desníveis gerados pelo deslocamento.

A análise da composição em massa das amostras revela uma distribuição, comparativamente, muito similar nos casos com e sem agitação. A presença de zinco apresenta uma ligeira redução na amostra CA em comparação com a SA, indicando que, mesmo com o desprendimento de material, este ainda cobre o substrato.

Tabela 7 – Composição das superfícies revestidas por eletrogravação sem e com agitação, % em massa

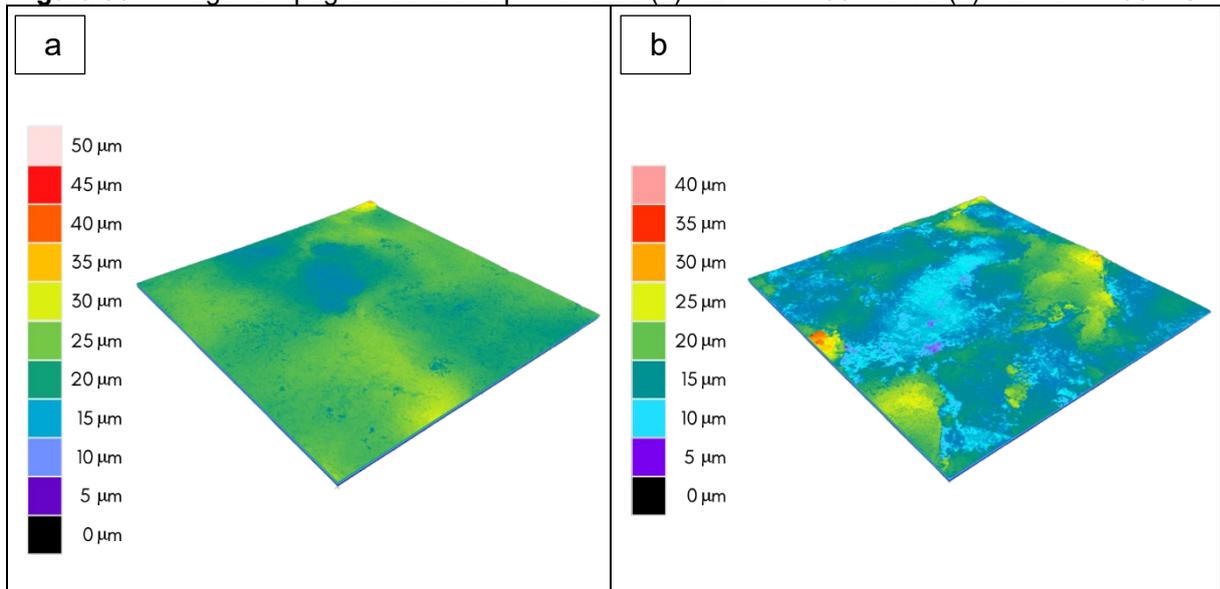
	C	O	Zn
AE – SR – 30 – SA	68,41	10,03	21,55
AE – SR – 30 – CA	66,53	15,51	17,97

Fonte: O autor (2024).

4.3.2 Análise Topográfica

Nota-se, ao comparar os histogramas de cor das amostras AE – SR – 30 – SA e AE – SR – 30 – CA, apresentados na Figura 38(a) e Figura 38(b), respectivamente, um aumento na variação topográfica mediante a implementação da agitação ao processo.

Figura 38 – Imagens topográficas das superfícies de (a) AE – SR – 30 – SA e (b) AE – SR – 30 – CA



Fonte: O autor (2024).

A topografia da amostra AE – SR – 30 – CA revela uma variação topográfica de 10 a 25 μm, com pequenas áreas localizadas apresentando amplitudes de até 35 μm – reflexo do desprendimento de material. A amostra apresenta, também, vales extensos e picos mais segregados, ou seja, uma heterogeneidade não uniforme. Essa configuração apresenta mais semelhanças com a amostra eletrogravada durante 120 minutos sem agitação, enfatizando assim o impacto cinético da agitação. Por outro lado, a amostra sem agitação, previamente analisada, exibe um filme mais uniforme.

Conforme a Tabela 8, há um aumento de todos os parâmetros de rugosidade, ou seja, uma predisposição a diminuição da interação entre superfície e eletrólito.

Tabela 8 – Parâmetros de rugosidade do revestimento obtido sem e com agitação

	$R_a(\mu\text{m})$	$R_q(\mu\text{m})$	R_{sk}	R_{ku}
AE – SR – 30 – SA	1,859	2,339	0,067	3,893
AE – SR – 30 – CA	2,585	3,435	1,068	4,659

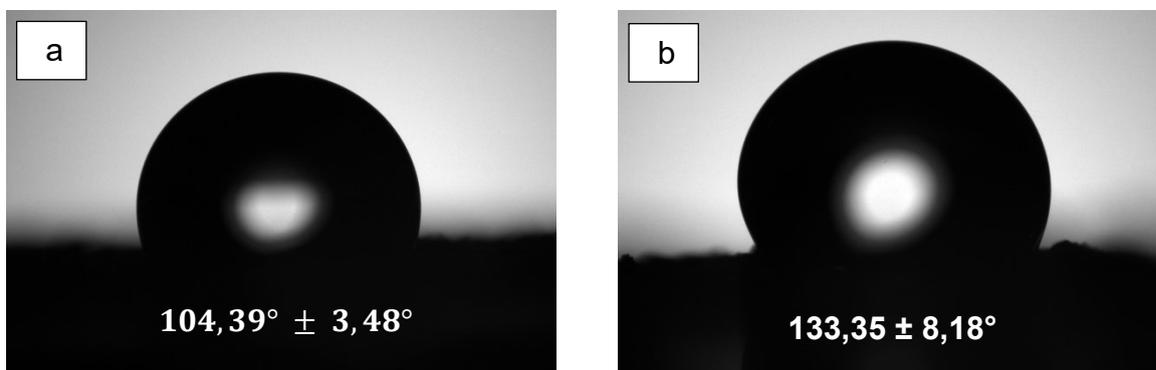
Fonte: O autor (2024).

Observa-se um incremento de aproximadamente 40% no parâmetro R_a e 47% no R_q com a implementação da agitação a 300 RPM. O revestimento passou a ter uma predominância de picos com geometria aguda o que, somado a heterogeneidade topográfica, favorece a alta repelência à água. Contudo, essa repelência pode apresentar alta variabilidade.

4.3.3 Ângulo de Contato e Deslizamento

Como evidenciado na Figura 39, os ângulos de contato das amostras sem agitação e com agitação foram, respectivamente, $104,39^\circ \pm 3,48^\circ$ (conforme já informado na análise anterior) e $133,28^\circ \pm 8,18^\circ$. Vide o aumento dos parâmetros de rugosidade e a morfologia obtida, o uso da agitação resultou em um aumento no ângulo de contato.

Contudo, conforme previsto, o AC exibiu um considerável desvio padrão, com algumas áreas alcançando $141,46^\circ$, enquanto outras atingiram $125,10^\circ$. Esta faixa apresenta ângulos de contato superiores aos obtidos anteriormente em qualquer condição com solução reutilizada.

Figura 39 – Comparativo entre os ângulos de contato das amostras sem e com agitação

Fonte: O autor (2024).

Por fim, o ângulo de deslizamento persistiu superior à 30° , predominando o regime impregnante de Cassie.

O projeto avançou com o uso da agitação, considerando que, além do efeito cinético, essa medida possibilitou a obtenção de uma microestrutura com significativa capacidade de armazenamento de ar. A introdução da texturização antes da eletrogravação foi empregada para avaliar a potencial melhoria na aderência do filme ao substrato.

4.4 ETAPA 4: AVALIAÇÃO DA INFLUÊNCIA DA TEXTURIZAÇÃO SOBRE O FILME

Os resultados indicam que o processo de eletrogravação, nas condições estudadas, falha em promover uma aderência adequada do revestimento ao substrato. Para propiciar um aumento da aderência do filme formado, optou-se por realizar ataque químico em ácido clorídrico a 2 mol/L durante 1 min, visto que este composto já é parte inerente do processo de galvanização (Pannoni, 2008).

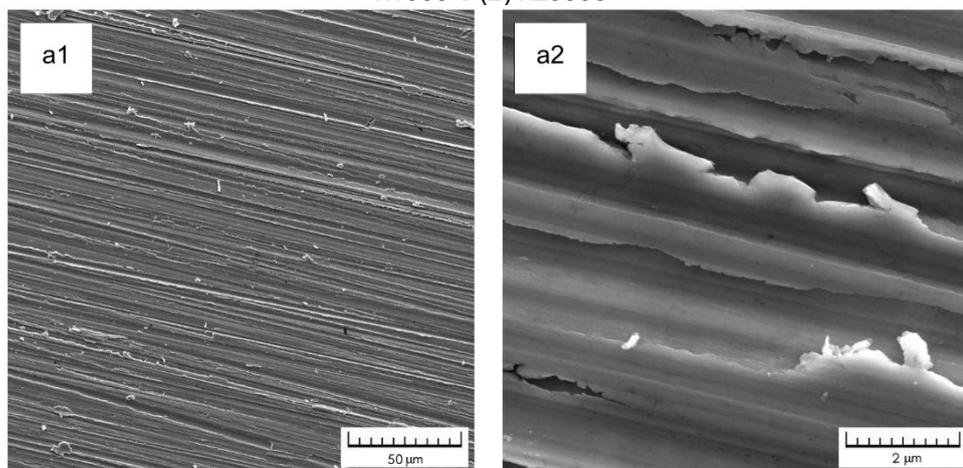
Com relação a nomenclatura, adicionou as siglas ST e CT, ou seja, sem texturização e com texturização, respectivamente.

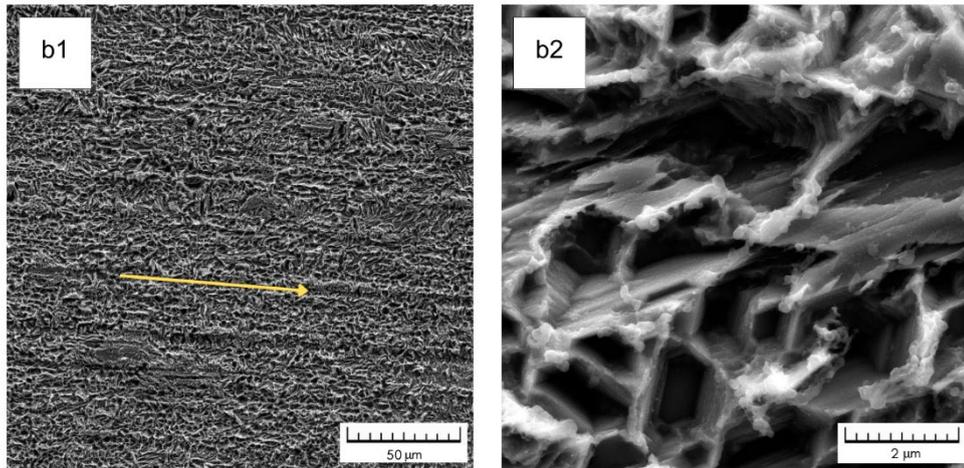
4.4.1 Análise do substrato após o ataque

Diversos autores já incorporaram a suas pesquisas o ataque químico em HCl para conferir uma texturização prévia ao processo principal. Nos experimentos desenvolvidos por Qian e Shen (2005) em zinco, o uso de ataque ácido, seguido de modificação de energia superficial em FAS, resultou em aumento significativo do ângulo de contato.

O lixamento que antecede o ataque químico possibilita alcançar uma maior homogeneização da superfície, permitindo um ataque de maneira uniforme em todo o substrato. Ademais, as rebarbas vistas na Figura 40(a2), aceleram a reação do ataque ácido que leva a formação de estruturas micro-nanométricas (Malta, 2019).

Figura 40 – Imagens de MEV das superfícies de Zinco (a) Lixada e (b) Atacada nas ampliações (1) x1000 e (2) x20000



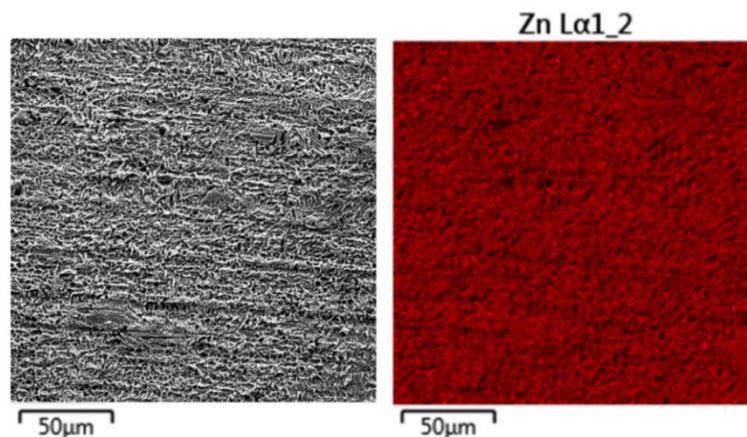


Fonte: O autor (2024).

Conforme pode ser visto nas imagens de MEV, o ataque químico promoveu uma mudança visível na morfologia do substrato com aumento notório da área superficial. Ainda são perceptíveis os riscos unidirecionais provenientes do lixamento (Figura 40(b1)), no entanto a superfície possui agora micro-cavidades em toda a sua extensão. A Figura 40(b2) possibilita a visualização dessas escavações com maior nível de detalhes.

Após o ataque, conforme a Figura 41, não há indicativo da formação de uma camada de óxido de zinco ou cloreto de zinco, visto que o mapeamento dos elementos aponta apenas a presença do zinco. A caracterização realizada indica que não há a presença de cloro, oxigênio ou hidrogênio adsorvido ao substrato.

Figura 41 – Mapeamento de elementos por EDS da amostra atacada



Fonte: O autor (2024).

Assim como nos experimentos de Wu *et al.* (2017), a reação que ocorre entre substrato e eletrólito é a passagem do zinco metálico para iônico com evolução de gás

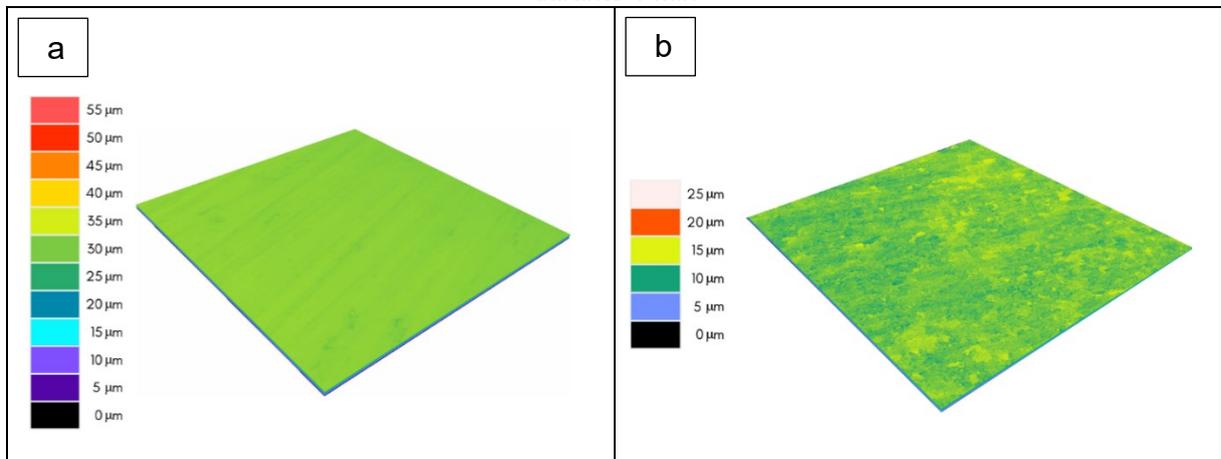
hidrogênio, como apontado na equação 11.



Como o ataque ao material para promover a formação de uma rugosidade prévia resulta em perda de massa, seu valor deve ser quantificado a fim de avaliar a viabilidade do processo. Valores elevados não são interessantes para aplicação industrial ou de engenharia, visto a perda econômica refletida no desperdício de material e o prejuízo às propriedades mecânicas atrelado a perda de espessura (Li *et al*, 2015). Com base nisso, três amostras foram pesadas antes e após o ataque químico, indicando que a perda de massa é igual ou inferior a 0,025%.

As imagens topográficas, Figura 42, apontam uma prevalência de picos dispersos de forma quase homogênea sobre a superfície atacada com uma diferença de amplitude de cerca de 5µm. Essa heterogeneidade do substrato pode propiciar uma melhor ancoragem para o filme.

Figura 42 – Imagens topográficas das superfícies de (a) Zinco Lixada e (b) Atacada em HCl 2,0 Molar durante 1 min



Fonte: O autor (2024).

Os parâmetros de rugosidade, conforme listados na Tabela 9, apontam para um aumento na aspereza da superfície, evidenciado pelo aumento de 3 vezes em R_a e R_q quando comparados com a amostra lixada.

Tabela 9 – Parâmetros de rugosidade do substrato de zinco lixado e atacado

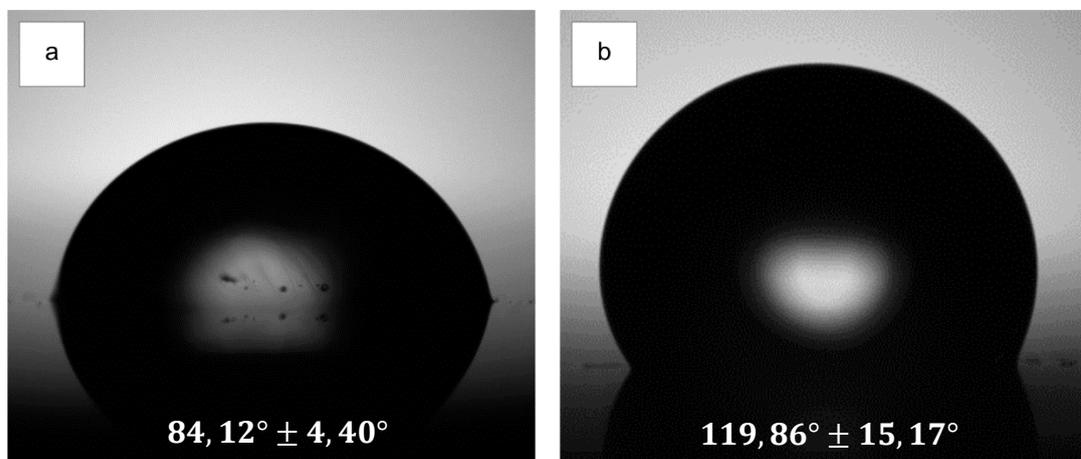
	R_a (µm)	R_q (µm)	R_{sk}	R_{ku}
Zinco Lixado	0,209	0,265	-0,925	5,078
Zinco Atacado	0,649	0,828	0,041	3,195

Fonte: O autor (2024).

Os parâmetros de rugosidade apontam para uma disposição simétrica de picos e vales ($R_{sk} \approx 0$) com distribuição de amplitude semelhante à uma gaussiana ($R_{ku} \approx 3$).

Diferentemente do que foi apontado por Wenzel, após o ataque houve um aumento no ângulo de contato, como mostra a Figura 43. O fenômeno pode ser justificado a partir dos resultados numéricos de Lu *et al.* (2023). Conforme já citado, a prevalência de picos diminui o grau de espalhamento da gota vertida sobre o substrato, o que funciona como um travamento e não simboliza uma transição para um estado de repelência à água.

Figura 43 – Ângulos de contato da amostra (a) lixada e (b) atacada

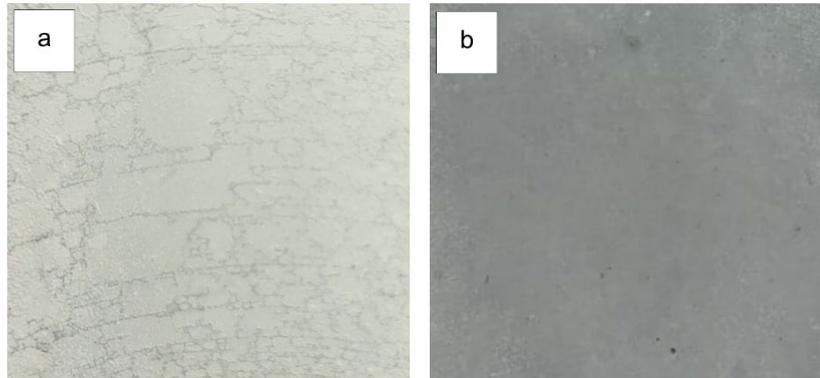


Fonte: O autor (2024).

4.4.2 Avaliação morfológica e caracterização do filme

A comparação entre as fotografias da Figura 44 revela uma melhoria significativa no revestimento. A texturização viabilizou a obtenção de um revestimento com ausência de fissuras.

Figura 44 – Fotografia dos revestimentos obtidos nas amostras: superfícies (a) AE – SR – 30 – SA – ST e (b) AE – SR – 30 – CA – CT

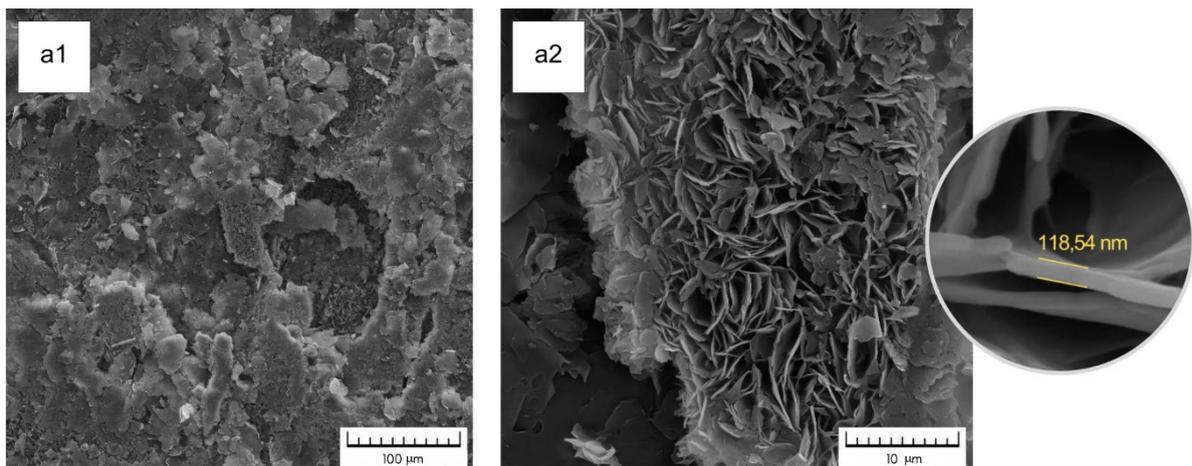


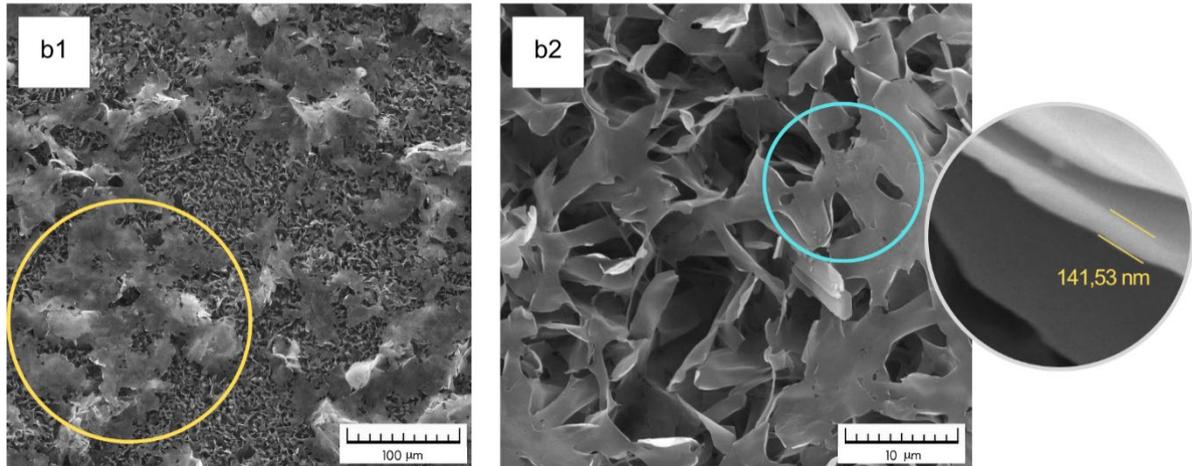
Fonte: O autor (2024).

Observa-se, ao contrastar as amostras sem texturização e com texturização, Figura 45(a1) e (b1), respectivamente, que o revestimento obtido a partir de uma superfície previamente texturizada apresenta uma melhor aderência ao substrato, sem sinais de deslocamento. Ademais, as microcavidades, características do ataque ácido, não são mais visíveis, sugerindo que a totalidade da superfície foi revestida.

Ainda na mesma Figura, e marcado em amarelo, nota-se a presença de estruturas maiores, possivelmente uma combinação de lamelas.

Figura 45 – Imagens de MEV das superfícies (a) AE – SR – 30 – SA – ST e (b) AE – SR – 30 – CA – CT nas ampliações (1) x500 e (2) x5000 junto a espessura da lamela





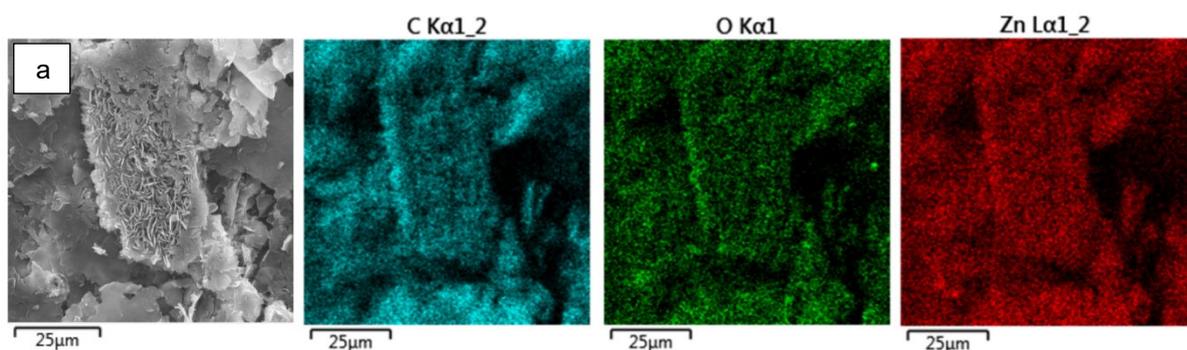
Fonte: O autor (2024).

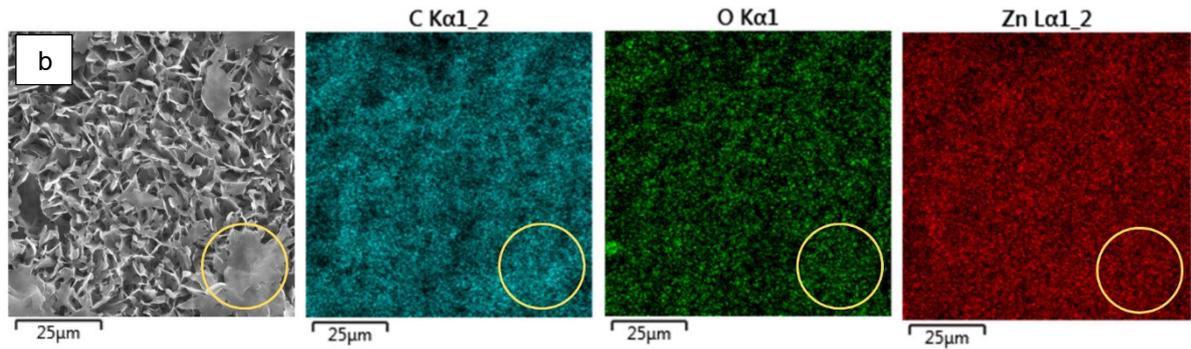
As estruturas micro-nanométricas também revelam diferenças. Enquanto a amostra sem texturização exibe um revestimento com alta densidade em lamelas curtas, conforme mostrado na Figura 45(b1), o revestimento obtido com texturização apresenta superposição de lamelas curtas e longas gerando camadas complexas, conforme marcado em azul na Figura 45(b2). Essa morfologia viabiliza o armazenamento de ar e proporciona proteção por barreira em regiões específicas. Tal configuração apresenta um grande potencial como revestimento anticorrosivo.

As lamelas formadas têm um aumento na espessura média, passando de 118,54 nm nas amostras ST para 141,53 nm nas amostras CT.

O mapeamento dos elementos da Figura 46 mostra que o uso da agitação leva a uma distribuição melhor do composto formador do filme não só na configuração ST, analisada anteriormente, como na amostra CT.

Figura 46 – Mapeamento de elementos por EDS das amostras (a) AE – SR – 30 – SA – ST e (b) AE – SR – 30 – CA – CT





Fonte: O autor (2024).

Observa-se também que as estruturas maiores, marcadas na Figura 46(b), de fato são combinações de lamelas, dado a presença de C, O e Zn, os mesmos elementos que formam as lamelas curtas e longas.

A Tabela 10 revela uma distribuição semelhante dos elementos quando se contrastam as condições com e sem texturização.

Tabela 10 – Composição das superfícies revestidas por eletrogravação sem e com texturização, % em massa

	C	O	Zn
AE – SR – 30 – CA – ST	66,53	15,51	17,97
AE – SR – 30 – CA – CT	68,82	12,98	18,20

Fonte: O autor (2024).

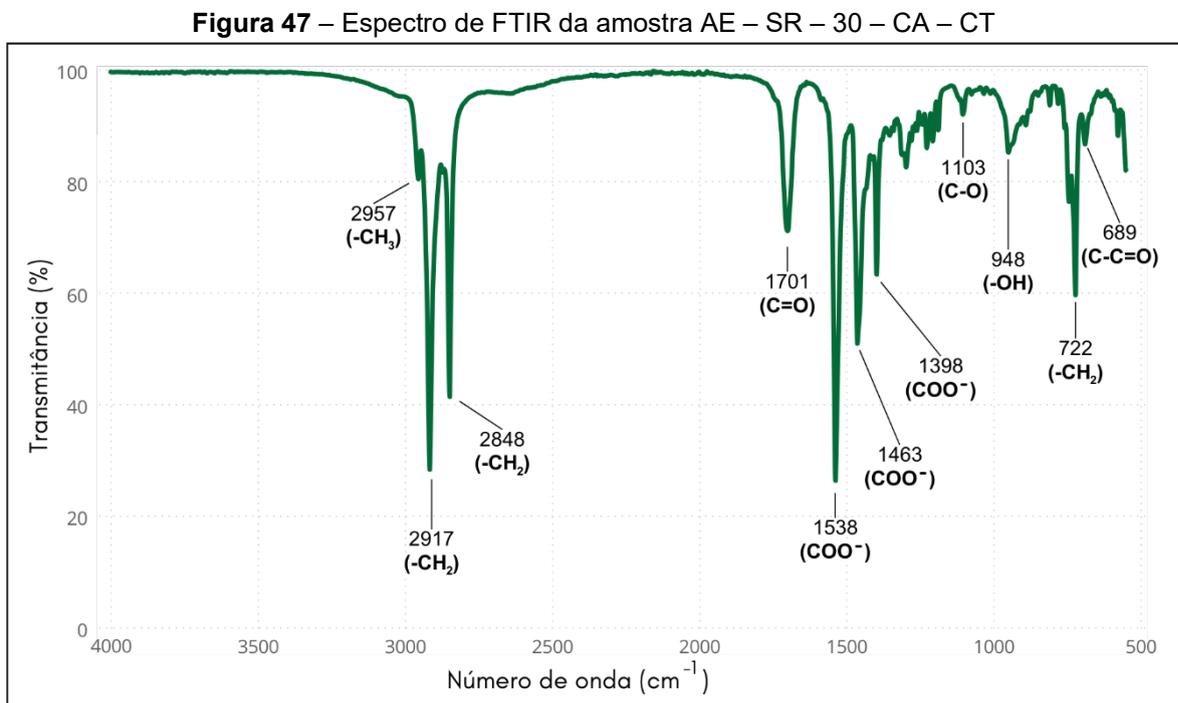
Como mencionado em análises anteriores, além da formação de um composto metalorgânico, o percentual de zinco pode indicar potenciais falhas no revestimento. No entanto, isso não necessariamente significa que haverá áreas anódicas na presença do eletrólito, visto que a gota será retida pela microestrutura e os bolsões de ar.

A fim de avaliar as hipóteses levantadas acerca da composição do filme desenvolvido, realizou-se a análise de FTIR, possibilitando a identificação dos grupos funcionais presentes.

No gráfico de transmitância (%) por número de onda (cm^{-1}), derivado do ensaio, a presença de uma banda decrescente indica a absorção de energia naquele número de onda. A radiação absorvida pode resultar em estiramento ou deformação angular da molécula. Cada pico registrado caracteriza um modo de vibração específico de determinado grupo funcional (Pavia *et al.*, 2015).

A Figura 47 mostra, na região de alta frequência, o pico de absorção de 2957

cm^{-1} que está relacionado a vibração de estiramento assimétrica do grupo funcional $-\text{CH}_3$. Os picos apresentados em 2917 cm^{-1} e 2848 cm^{-1} estão relacionados, respectivamente, às vibrações de estiramento assimétrico e simétrico do radical $-\text{CH}_2$. Este grupo funcional presente também um pico em 722 cm^{-1} (e deformação angular de cadeia), típico de compostos orgânicos de cadeia longa. As bandas de absorção 1701 cm^{-1} , 1103 cm^{-1} e 689 cm^{-1} indicam, respectivamente, vibrações de estiramento dos grupos $\text{C}=\text{O}$, $\text{C}-\text{O}$ e $\text{C}-\text{C}=\text{O}$ (Pavia *et al.*, 2015). Estes picos sugerem que o ácido orgânico foi incorporado ao revestimento (Silva Filho, 2022; Wang *et al.*, 2011).

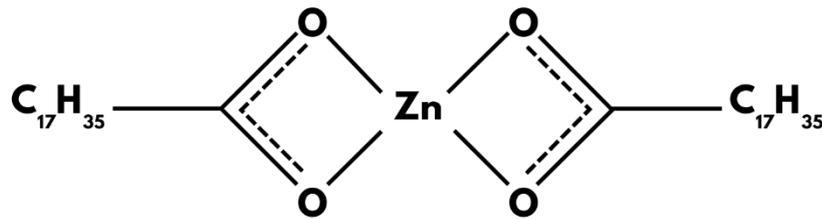


Fonte: O autor (2024).

O pico em 948 cm^{-1} informa sobre deformação angular fora do plano do grupo funcional $\text{C}=\text{O}$ pelo grupo $-\text{OH}$. Essa banda aponta para presença de ácido esteárico adsorvido ao substrato (Pavia *et al.*, 2015).

O espectro de FTIR do filme hidrofóbico indica absorção assimétrica de COO^- a 1538 cm^{-1} e simétrica a 1463 cm^{-1} e 1398 cm^{-1} , valores característicos do estearato de zinco em coordenação quelante (Wang *et al.*, 2011; Wu *et al.*, 2008). A Figura 48 apresenta a estrutura química dessa molécula.

Figura 48 – Estrutura química do estearato de zinco



Fonte: O autor (2024).

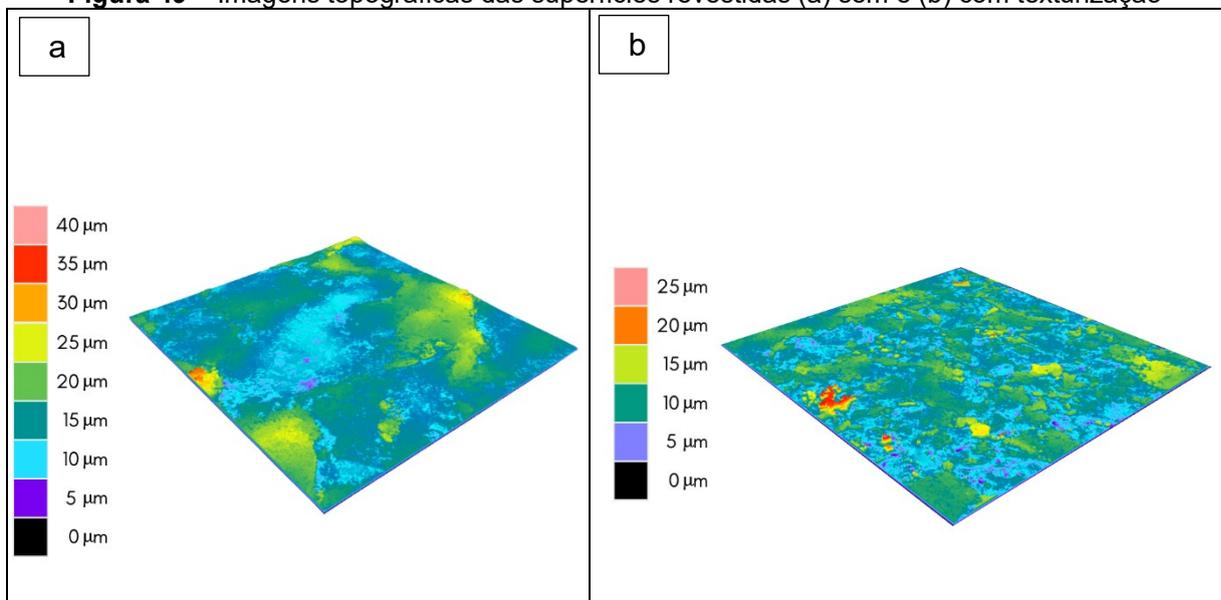
Além de estearato de zinco e residual de AE, não há indicativos da formação de outro composto.

4.4.3 Análise Topográfica do filme

É possível visualizar, através da Figura 49, que a texturização inicial do substrato resultou em certa homogeneidade na distribuição de áreas topograficamente mais elevadas, com variação de amplitude de 15 μ m.

Há uma melhor distribuição de picos após a texturização quando comparada a amostra que não passou pelo tratamento em banho ácido, resultando em uma superfície com mais heterogeneidades topográficas uniformemente distribuídas.

Figura 49 – Imagens topográficas das superfícies revestidas (a) sem e (b) com texturização



Fonte: O autor (2024).

Os parâmetros de rugosidade mostrados na Tabela 11 indicam uma diminuição na rugosidade média, quadrática média. Há também uma diminuição do parâmetro de skewness junto a um aumento no parâmetro de Kurtosis, porém esses são pouco

expressivos.

Tabela 11 – Parâmetros de rugosidade do revestimento obtido sem e com texturização

	$R_a(\mu\text{m})$	$R_q(\mu\text{m})$	R_{sk}	R_{ku}
AE – SR – 30 – CA – ST	2,585	3,435	1,068	4,659
AE – SR – 30 – CA – CT	1,886	2,432	0,799	5,230

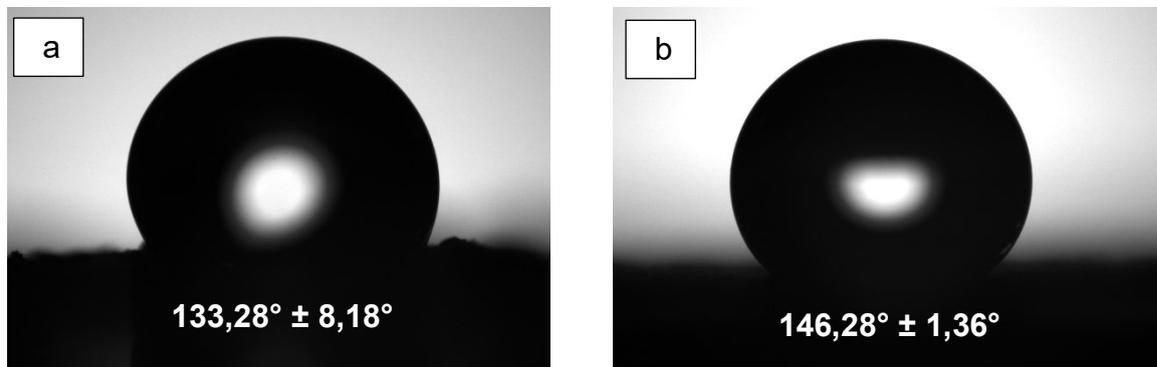
Fonte: O autor (2024).

A aplicação do ataque químico para aprimorar a ancoragem resultou em um revestimento com predominância de vales, além de picos e depressões com contornos acentuados.

4.4.4 Ângulo de Contato e Deslizamento

Apresentados na Figura 50, os ângulos de contato das amostras sem texturização e com texturização foram, respectivamente, $133,28^\circ \pm 8,18^\circ$ (conforme já informado na análise anterior) e $146,28^\circ \pm 1,36^\circ$.

Figura 50 – Comparativo entre os ângulos de contato das amostras sem e com texturização



Fonte: O autor (2024).

Logo, uma melhor distribuição topográfica com prevalência de picos agudos aliada a um revestimento aderente ao seu substrato é capaz de potencializar o grau de repelência à água. Além disso, a adição da texturização propiciou a obtenção de um revestimento heterogêneo uniformemente distribuído e aderente dado a morfologia e a topografia obtidas.

Quanto à molhabilidade do substrato, é possível estimar, a partir da equação de Cassie-Baxter, a área da superfície sólida que é molhada pela gota (Zhang *et al.*, 2016; Silva Filho, 2022). Conforme a equação 12:

$$f = \frac{\cos(\theta_{CB}) + 1}{\cos(\theta) + 1} \quad (12)$$

Onde θ_{CB} é o ângulo de contato aparente da superfície de revestimento micro-nanoestruturado; θ é o ângulo de contato da superfície não revestida e f é a fração de líquido em contato com a superfície sólida. Da equação 12, extrai-se que quanto maior for o ângulo de contato obtido no revestimento, menor o contato do fluido com a superfície.

Logo, para $\theta_{CB} = 146,28^\circ$ e $\theta = 84,12^\circ$ tem-se uma porcentagem de molhamento da superfície de 15,26%. Considerando o fato de rugosidade, esse percentual é ainda menor, visto que da amostra bruta para a amostra AE – SR – 30 – CA – CT tem-se um aumento da área superficial com a pré-texturização e uma rugosidade média 9 vezes maior.

Essa melhoria registrada dificulta a transferência de carga com o meio corrosivo, o que torna este revestimento mais eficiente para a finalidade a qual se deseja empregá-lo, revestimento anticorrosivo (Mohamed *et al.*, 2015).

Apesar das melhorias obtidas, o ângulo de deslizamento manteve-se superior à 30° , o que indica a perpetuação do Efeito Pétala. Logo, embora hidrofóbico, o revestimento não pode ser considerado autolimpante.

4.5 AVALIAÇÃO DAS PROPRIEDADES ANTICORROSIVAS

4.5.1 Ensaios Eletroquímicos

A avaliação da resistência à corrosão dos revestimentos hidrofóbicos foi realizada a partir dos ensaios de polarização potenciodinâmica linear (PL) e espectroscopia de impedância eletroquímica em solução aquosa de 3,5% (m/v) de NaCl à temperatura ambiente. Na célula, utilizou-se um eletrodo de platina como CE, um eletrodo de prata-cloreto de prata (Ag/AgCl saturado) como ER e as amostras atuaram como eletrodo de trabalho.

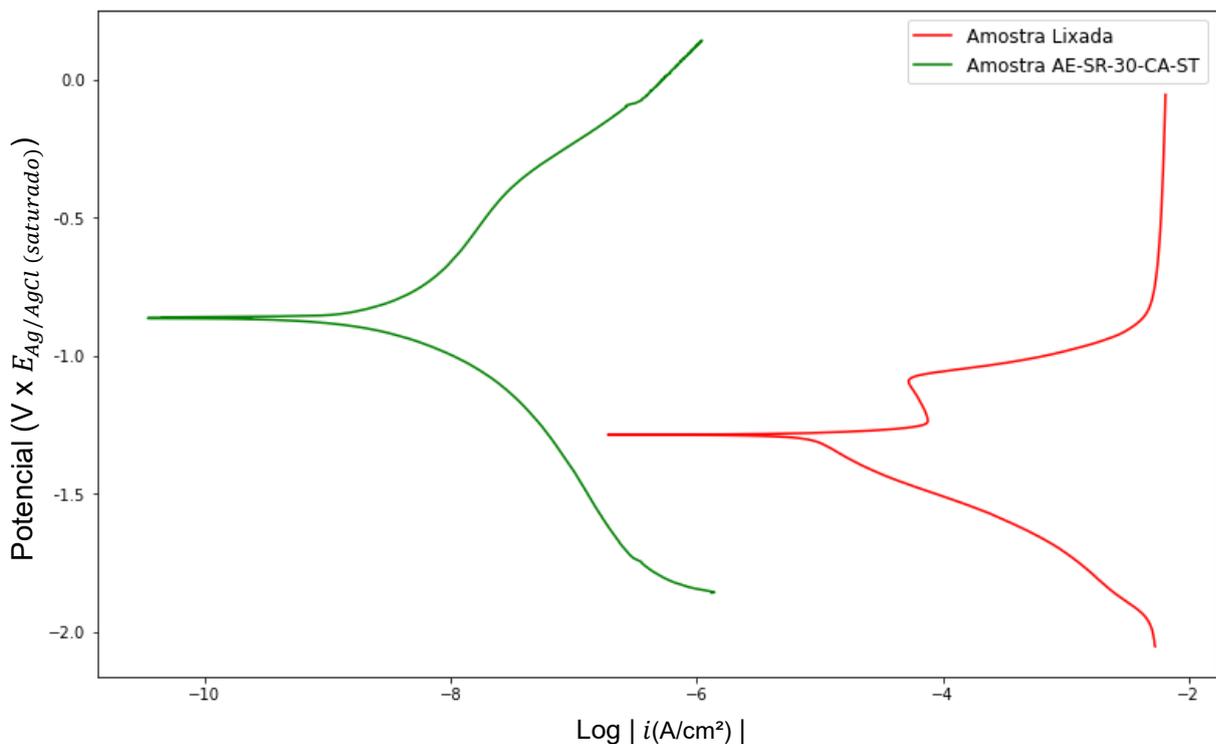
As amostras utilizadas para análise foram:

- Zn (amostra lixada);
- AE – SR – 30 – CA – CT.

As demais, devidos às fissuras expressivas e o deslocamento do filme, não foram incluídas na análise já que apresentariam caráter protetivo reduzido.

A Figura 51 apresenta as curvas de Polarização Linear (PL) das amostras Zn (em vermelho) e AE – SR – 30 – CA – CT (em verde).

Figura 51 – Curvas de Polarização Linear da amostra Zn e AE – SR – 30 – CA – CT



Fonte: O autor (2024).

A partir do gráfico, constata-se que o zinco lixado apresenta comportamento típico de um material passivável, visto que para uma dada faixa de potencial, a corrente mantém-se constante. No entanto, nota-se também uma região de transpassivação, reforçando que ambientes com alta salinidade podem ocasionar a deterioração desse metal (Gentil; Carvalho, 2022).

Já na amostra revestida, o comportamento de passivação não é detectado. Vale destacar também que a curva da amostra revestida, sempre apresenta valores de corrente inferiores ao da amostra lixada em qualquer potencial, o que já indica que o revestimento tem caráter protetivo.

Sugere-se uma melhoria na resistência à corrosão quando, comparativamente, observa-se uma redução na densidade de corrente de corrosão (i) e um potencial de corrosão (E_{cor}) mais positivo (Gentil; Carvalho, 2022; Jain; Pitchumani, 2018). A análise comparativa das curvas revela uma melhoria, evidenciada pelo aumento no potencial de corrosão e significativa redução na corrente de corrosão na amostra pré-texturizada e revestida.

A partir dos dados obtidos, aplicou-se a extrapolação de Tafel para calcular os parâmetros quantitativos de corrosão, permitindo uma análise mais precisa da resistência à corrosão do revestimento. Esses resultados estão apresentados na Tabela 12.

Tabela 12 – Potenciais, correntes e taxa de corrosão das superfícies Zn e AE – SR – 30 – CA – CT

	$E_{cor}(V)$	$i(A/cm^2)$	Taxa de Corrosão [mm/ano]
Zn	-1,2868	$7,8316 \cdot 10^{-6}$	$2,3455 \cdot 10^{-1}$
AE – SR – 30 – CA – CT	-0,8607	$7,5118 \cdot 10^{-10}$	$2,2497 \cdot 10^{-5}$

Fonte: O autor (2024).

Os dados apresentados na tabela indicam um significativo aprimoramento nas propriedades anticorrosivas. Há uma diminuição em 4 ordens de grandeza na densidade de corrente de corrosão e um aumento de 0,4261V (49,5%) no potencial de corrosão. Esses resultados traduzem-se em uma taxa de corrosão extremamente baixa para a amostra revestida (22,497 nm por ano).

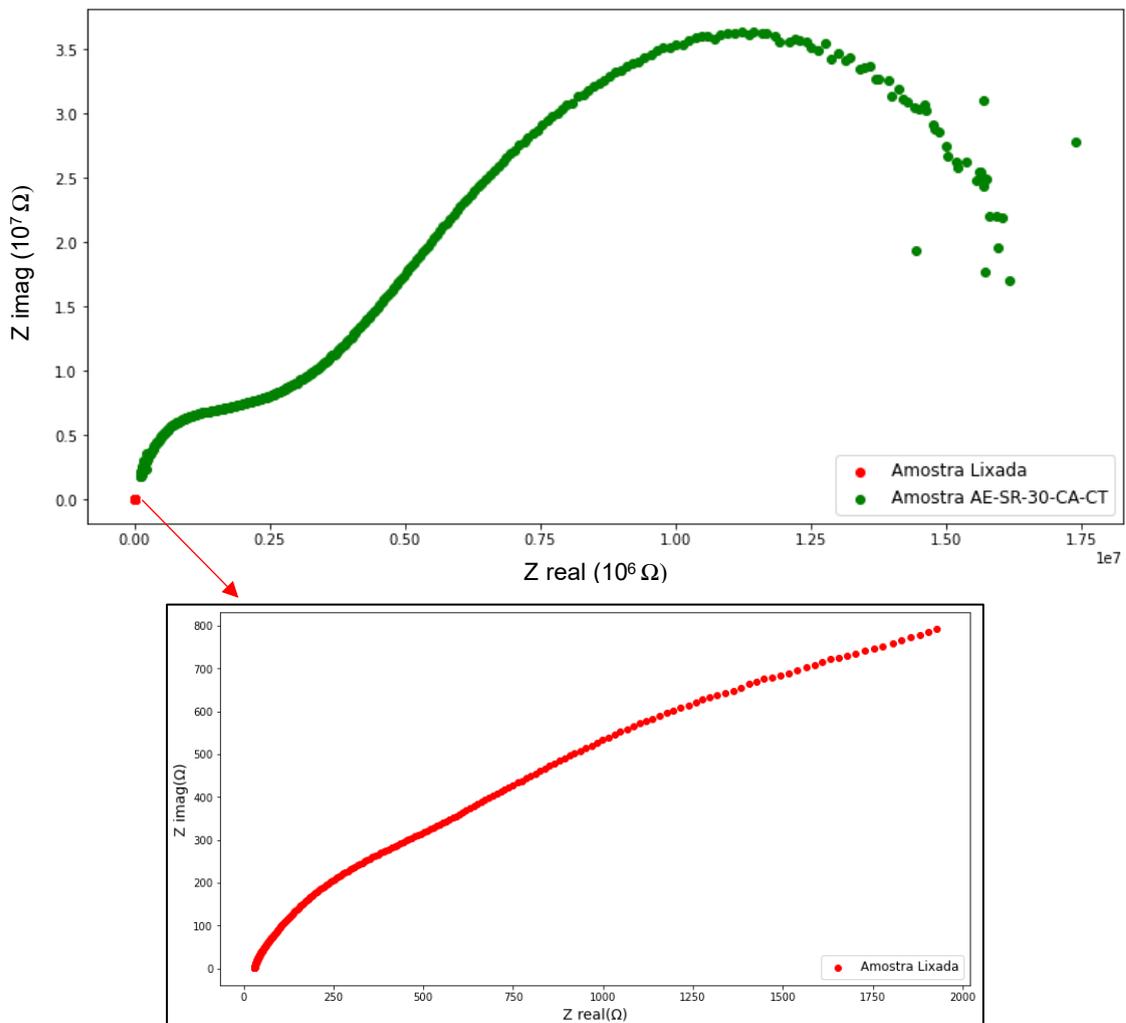
Isso pode ser justificado pela presença de um estado de Cassie-Baxter estável, que assegura a capacidade de retenção de ar pela micro-nanoestrutura complexa formada. Como mencionado anteriormente, o ar armazenado impede o contato direto

do eletrólito com a superfície do material, resultando em um efeito resistivo à transferência de cargas e a formação de uma pilha eletroquímica. Portanto, como a corrosão é um fenômeno superficial, a taxa de corrosão é reduzida devido ao contato superficial limitado com a solução salina (Ferooshani; Aliofkhazraei; Rouhaghdam, 2017).

Corroborando com as análises de PL, a Espectroscopia de Impedância Eletroquímica (EIE) destaca-se como um método eficiente e amplamente empregado na pesquisa e previsão da proteção contra corrosão (Carvalho; Andrade, 2006).

Esse ensaio foi realizado para ambas as amostras e os resultados foram posteriormente representados no gráfico de Nyquist, conforme ilustrado na Figura 52.

Figura 52 – Gráfico de Nyquist da amostra AE – SR – 30 – CA – CT (em verde) em relação a amostra lixada (ampliada em vermelho)

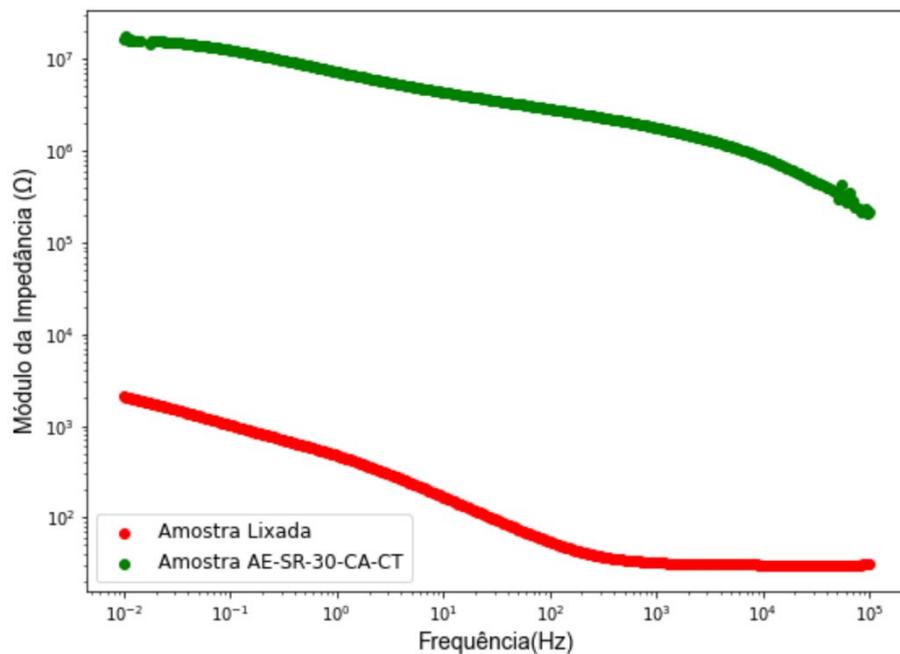


Fonte: O autor (2024).

Observando apenas a componente real da impedância no gráfico, é evidente que a amostra revestida demonstra um considerável aumento na resistência à transferência de carga em comparação ao substrato de zinco lixado. Além disso, a aplicação do método de processamento desenvolvido resultou em significativo aumento na impedância reativa, caracterizado pelo aumento do raio de curvatura. Esses resultados enfatizam a elevada eficácia desse filme como agente protetor contra a corrosão. (Zhang *et al.*, 2015).

Outra forma representativa que possibilita avaliar a impedância do filme desenvolvido é o Diagrama de Bode. Na Figura 53, estão representadas as curvas no domínio da frequência para as componentes real e imaginária, módulo e fase da impedância.

Figura 53 – Diagrama de Bode do módulo da impedância da amostra AE – SR – 30 – CA – CT (em verde) em relação a amostra lixada (em vermelho)



Fonte: O autor (2024).

Observa-se, na Figura 53, que o módulo de impedância da amostra revestida é aproximadamente 4 ordens de grandeza superior ao da amostra sem revestimento em toda faixa de frequência. Isso indica um excelente efeito anticorrosivo do filme hidrofóbico de estearato de zinco, evidenciado pela alta resistência à transferência e oscilação de carga (Zhang *et al.*, 2015).

As propriedades alcançadas podem ser justificadas pela micro-nanoestrutura

complexa desenvolvida. Como discutido anteriormente, a ausência de microcavidades, resultantes do ataque químico, nas imagens de MEV do revestimento indica uma cobertura completa da superfície. Acima dessa camada inicial, surgiram lamelas mais curtas, enquanto em pontos topograficamente mais elevados, observaram-se lamelas mais longas, proporcionando camadas múltiplas ao filme e uma resistência significativa à transferência de carga. Além disso, a retenção de ar atua como barreira, impedindo a difusão e penetração dos íons de Cl^- na superfície do material, aumentando a impedância equivalente. Assim, fica evidente que, apesar do percentual de zinco no EDS sugerir descontinuidades no revestimento, a estrutura e a rugosidade do revestimento impedem a formação de zonas anódicas.

4.5.2 Ensaios Visuais

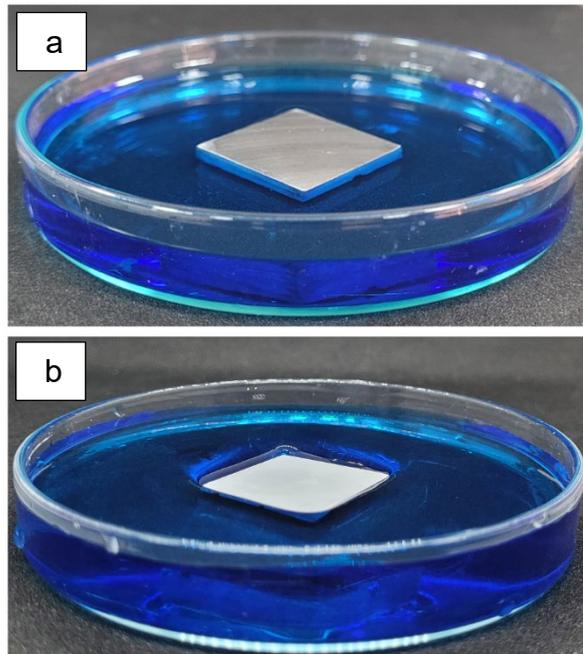
- **Determinação da geometria do menisco**

As moléculas na superfície de um líquido estarão sujeitas a forças moleculares de adesão e coesão. As forças coesivas mantêm as moléculas do líquido adjacentes entre si, enquanto as forças adesivas resultam da interação molecular com o recipiente ou o objeto imerso. A prevalência de uma dessas forças propiciará a formação de curvatura característica na fronteira líquido-amostra. Esse arqueamento é denominado menisco (Moore; Stanitski; Jurs, 2015).

Quando o menisco assume um formato côncavo, as forças coesivas são superiores às forças adesivas. Inversamente, quando o menisco é convexo, as forças adesivas são maiores que as coesivas (Moore; Stanitski; Jurs, 2015). Nesse sentido, a amostra foi alocada em um recipiente com água – pigmentada com azul de metileno ($\text{C}_{16}\text{H}_{18}\text{ClN}_3\text{S}$) para obter uma coloração azulada a fim de ressaltar a curvatura nas fotos.

Na Figura 54(a), para a amostra bruta lixada, nota-se que o filme de água não apresenta concavidades. Enquanto que na Figura 54(b), é possível observar um menisco côncavo no entorno da amostra. Apesar do nível do líquido estar superior à altura da amostra, a água não avança sobre a superfície da peça como resultado da hidrofobicidade do revestimento. Logo, há prevalência de forças coesivas e eficiência do filme em evitar o contato da água com a superfície da amostra.

Figura 54 – Ensaio visual para determinação da geometria do menisco nas amostras (a) Zn e (b) AE
– SR – 30 – CA – CT

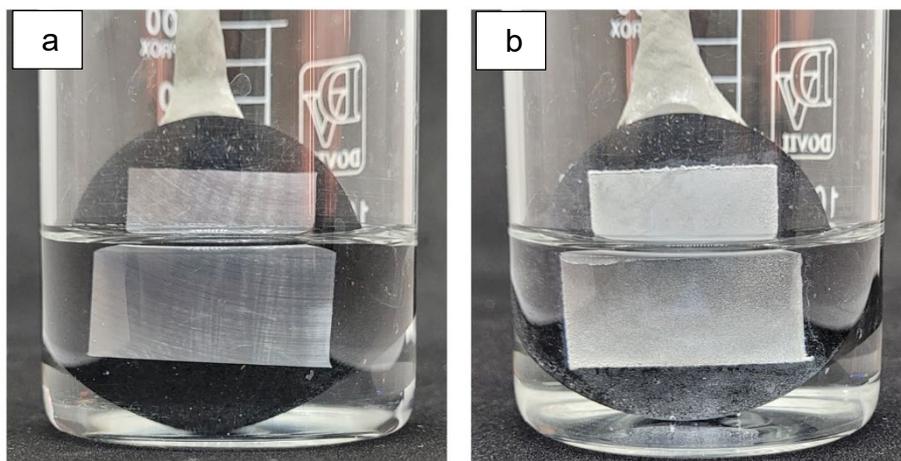


Fonte: O autor (2024).

▪ Efeito Salvinia

A partir da imersão em água destilada verifica-se a presença ou ausência de bolsões de ar. Conforme a Figura 55(a), a amostra bruta não apresenta aspecto brilhante, tendo características similares nas áreas internas e externas à água. Já a amostra revestida, Figura 55(b), tem aspecto brilhoso na seção imersa, além da presença do menisco.

Figura 55 – Ensaio visual para detecção de ar aprisionado na amostra (a) Zn e (b) AE – SR – 30 –
CA – CT



Fonte: O autor (2024).

Logo, isso confirma o regime de molhamento impregnante de Cassie, visto que, ao imergir a amostra, o aspecto brilhante da refração total da luz devido ao aprisionamento do ar é expressivo.

5 CONCLUSÃO

Em todas as etapas, obtiveram-se superfícies hidrofóbicas em substrato de zinco metálico por meio do processo de eletrogravação em banho etanólico de ácido graxo.

A seleção do ácido esteárico como agente redutor de energia superficial foi respaldada pelas análises, evidenciando a formação de um revestimento coeso, de baixo custo, repelente à água e mais aderente em comparação com os à base de ácido mirístico. Além disso, a reutilização da solução revelou-se possível, contribuindo para a viabilidade econômica do projeto e minimizando a geração de efluentes, tornando-o mais sustentável e atrativo para aplicação industrial pós-galvanização.

A redução do tempo de eletrogravação resultou em menor complexidade da morfologia formada, permitindo a avaliação do mecanismo de evolução das lamelas. Apesar do impacto na microestrutura e topografia, os ângulos de contato apresentaram variação discreta. A escolha do tempo de 30 minutos, além de conferir maior aderência, contribuiu para a redução dos custos de fabricação e aumento da produtividade do processo.

A introdução da agitação proporcionou uma taxa de deposição mais rápida do composto formador do filme, gerando estruturas mais refinadas, embora tenha potencializado o problema de deslocamento.

A aplicação do ataque químico resultou em um aumento significativo da heterogeneidade topográfica e da área superficial. As amostras que passaram pelo processo de texturização prévia apresentaram revestimentos complexos, com a superposição ordenada de lamelas em níveis distintos, formando um filme com potencial funcional como barreira protetora. A texturização prévia demonstrou eficácia ao resolver o problema anteriormente observado de deslocamento, contribuindo para uma redução considerável na variabilidade do ângulo de contato.

A partir das curvas de PL, pode-se concluir que o filme de estearato de zinco, com residual de ácido esteárico, conferiu ao substrato uma proteção significativa contra corrosão, como evidenciado pela redução da densidade de corrente de corrosão em 4 ordens de grandeza. Além disso, observou-se um aumento no potencial de corrosão em 0,4261V. Essa melhoria culminou em uma taxa de corrosão de 22,497nm por ano. Os resultados obtidos por meio das análises de EIE reforçam a alta capacidade de proteção contra corrosão do filme desenvolvido, frente ao aumento

de 4 ordens de grandeza no módulo de impedância em toda faixa de frequência.

A partir do estudo realizado identificou-se um grande potencial de aplicação industrial do processo de eletrogravação de superfícies de zinco para obtenção de propriedades anticorrosivas superiores, sendo necessários aprimoramentos de parâmetros, visando alcançar o caráter super-hidrofóbico ($CA >150^\circ$) e melhores propriedades de aderência do revestimento ao substrato.

6 PERSPECTIVAS

- Realizar estudo estatístico por meio de Design de Experimentos visando alcançar condições otimizadas do processo e atingir condições super-hidrofóbicas do revestimento em etapa única;
- Estudar o impacto de outros parâmetros, como temperatura e tensão, sobre o filme desenvolvido;
- Avaliar o pH da solução com o objetivo de identificar em qual zona do diagrama de Pourbaix o zinco se encontra durante o processo de eletrogravação;
- Adicionar outros elementos à solução alcoólica de ácido esteárico a fim de aumentar a mobilidade iônica no solvente orgânico;
- Realizar estudos sobre a aderência e resistência à abrasão do filme depositado sobre o substrato texturizado;
- Estudar a viabilidade do uso de outras formas de texturização além do ataque químico, como fosfatização e jateamento;
- Aplicar o melhor resultado obtido diretamente em aço galvanizado;
- Avaliar o comportamento do revestimento desenvolvido quando exposto a outros meios corrosivos, especialmente aqueles tipicamente encontrados em cenários industriais;
- Monitoramento da evolução do ângulo de contato das superfícies revestidas quando expostas às condições atmosféricas durante um dado período;
- Estudar a viabilidade da aplicação do processo de eletrogravação desenvolvido para outros materiais, como o cobre e o alumínio;
- Realização de estudos para o desenvolvimento de superfícies super-hidrofóbicas através de outras metodologias como, por exemplo, imersão, anodização e eletrodeposição.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ANTONETTI, E. et al. Analysis of the processes of chromium plating, nickel plating, zinc plating and tin plating. **Brazilian Journal of Development**, Curitiba, v. 7, n. 10, p. 96828-96839, 2021.

ARGUILLARENA, A.; MARGALLO, M.; URTIAGA, A.; IRABIEN, A. Life-cycle assessment as a tool to evaluate the environmental impact of hot-dip galvanization. **Journal of Cleaner Production**, [s.l], v. 290, [s.p], 2021.

ARMCO STACO. **Galvanização**, 2014. Disponível em: < https://www.armcostaco.com.br/armco/upload/download/folder_Galvanizacao_online.pdf>. Acesso em 09 de ago. de 2023.

BARRETTO, T. C. M.; PARENTE, I. M. S. Distintas formas de corrosão das armaduras de estruturas em concreto armado: uma revisão. São Paulo: INTERCORR, 2018.

BASTOS, L. L. **Utilização de tanino como alternativa à cromatização no aço galvanizado**. 2016. 81 f. Dissertação (Mestrado) – Departamento de Materiais da Escola de Engenharia da UFRGS, Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2016. Disponível em: < <https://lume.ufrgs.br/handle/10183/150728> >. Acesso em 14 de jul. de 2023.

BEZERRA, Israel Freitas. Eletrodeposição de Filme Fino de ZnO para aplicação em células solares. 2012. 141 f. Dissertação (Mestrado) – Centro de Ciências e Tecnologia, Universidade Estadual do Ceará, Fortaleza, 2012. Disponível em: <<https://siduece.uece.br/siduece/trabalhoAcademicoPublico.jsf?id=83991>>. Acesso em 16 de mar. 2024.

BLOCH, K.; JUNG, B. Understanding the impact of unreliable machinery. **Loss Prevention Bulletin**, [s.l], n. 240, p. 13-16, 2014.

BRADY, G. S.; CLAUSER, H. R.; VACCARI, J. A. **Materials Handbook**. 15. Ed. McGraw-Hill, 2006, 1115 f.

BREPOHL, D. C. C. S. **Caracterização das camadas formadas no processo de**

galvanização à quente sobre uma chapa de aço livre de intersticiais. 2013. 91 p. Dissertação (Mestrado) – Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica e de Materiais, Departamento de Pesquisa e Pós-Graduação, Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Curitiba, 2013. Disponível em: < https://repositorio.utfpr.edu.br/jspui/bitstream/1/567/1/CT_PPGEM_M_Brepohl%2C%20Danielle%20Cristina%20de%20Campos%20Silva_2013.pdf >. Acesso em 23 de jul. 2023.

BHUSHAN, B. Bioinspired Structured Surfaces. **Langmuir**, [s./], v. 28, p. 1698-1714, 2012.

CALLISTER, W. D.; RETHWISCH, D. G. **Ciência e engenharia de materiais – uma introdução**. 9. ed. Rio de Janeiro: LTC, 2018.

CARDAREILI, F. **Materials Handbook: A Concise Desktop Reference**. 2. Ed. Springer London, 2008, 1365 f.

CARVALHO, L.; ANDRADE, A. Electrochemical impedance spectroscopy applied in the study of heterogeneous reactions at dimensionally stable anodes. **Química Nova**, [s./], v. 29, n. 4, p. 796-804, 2006.

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

COSTA, S.; VICENTE, M. G.; GOMES, V.; ARANA, A. R. A.; ULIANA, M. Assessment of chromium bio-accumulation potential in sunflower. **Revista em Agronegócio e Meio Ambiente**, Maringá, v.14, n. 2, p. 515-522, 2021. DOI:10.17765/2176-9168.2021v14n2e7634.

DUTRA, A. C.; NUNES, L. P. **Proteção Catódica: técnica de combate à corrosão**. 4. Ed. Rio de Janeiro: Interciência, 2006.

E, J.; JIN, Y.; DENG, Y.; ZUO, W.; ZHAO, X.; HAN, D.; PENG, H.; ZHANG, Z. Wetting Models and Working Mechanisms of Typical Surfaces Existing in Nature and Their Application on Superhydrophobic Surfaces: A Review. **Advanced Materials Interfaces**, [s./], v. 5, n. 1, 2018. DOI: 10.1002/admi.201701052.

ENGELKEMEIER, K.; SUN, A.; VOSWINKEL, D.; GRYPIN, O.; SCHAPER, M.; BREMSER, W. Zinc Anodizing: Structural Diversity of Anodic Zinc Oxide Controlled by the Type of Electrolyte. **ChemElectroChem**, [s.], v. 8, p. 1–15, 2021.

FERREIRA, L. M. V. **Revestimentos hidrofóbicos**. 2013. 77 f. Dissertação (Mestrado) – Faculdade de Ciências e Tecnologia de Lisboa, Lisboa, 2013

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

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

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

GARCIA, A. M.; SOBRAL, L.; MONTEIRO, D. Recuperação de zinco de sucata de aço galvanizado. In: Jornada de Iniciação Científica, 24, Rio de Janeiro. **Anais...** Rio de Janeiro: CETEM/MCTIC, 2016.

GEMELLI, E. **Corrosão de Materiais Metálicos e sua Caracterização**. 1. Ed. Rio de Janeiro: LTC, 2001.

GENTIL, V; CARVALHO, L. **Corrosão**. 7. Ed. Rio de Janeiro: LTC, 2022.

GETTY IMAGES. Anodized aluminum profile. Canva, [s.d]. Disponível em: <<https://www.canva.com/photos/MADFXAXruDw/>>. Acesso em 11 de ago. de 2023.

GETTY IMAGES. Galvanized steel coil. Canva, [s.d]. Disponível em: <<https://www.canva.com/photos/MADE9P4UOY0/>>. Acesso em 11 de ago. de 2023.

GETTY IMAGES. Plumbing. Canva, [s.d]. Disponível em: <<https://www.canva.com/photos/MADKbwCo3Ds/>>. Acesso em 11 de ago. de 2023.

GETTY IMAGES. Teflon frying pans. Canva, [s.d]. Disponível em: <<https://www.canva.com/photos/MADBs-cX56o/>>. Acesso em 11 de ago. de 2023.

HOODA, A.; GOYAT, M. S.; PANDEY, J. K.; KUMAR, A.; GUPTA, R. A review on fundamentals, constraints and fabrication techniques of superhydrophobic coatings. *Progress in Organic Coatings*, [s.l.], v. 142, 2020.

HUANG, D. J.; LEU, T.S. Condensation heat transfer enhancement by surface modification on a monolithic copper heat sink. *Applied Thermal Engineering*, [s.l.], v. 75, p. 908–917, 2015.

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

ICZ – INSTITUTO DE MATERIAIS NÃO FERROSOS. **Guia de galvanização por imersão a quente**. 2. Ed. São Paulo, 2010.

JAIN, R. PITCHUMANI, R. Fabrication and characterization of zinc-based superhydrophobic coatings. *Surface & Coatings Technology*, [s.l.], v. 337, p. 223–231, 2018.

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

KOSH, G. Cost of corrosion. *Trends in Oil and Gas Corrosion Research and Technologies*, Duxford: A. M. El-Sherik, 2017.

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

KWOK, D. Y.; NEUMANN, A. W. Contact angle measurement and contact angle interpretation. *Advances in Colloid and Interface Science*, [s.l.], v. 81, n. 3, p. 167-249, 1999.

LAI, D.; KONG, G.; CHE, C. Synthesis and corrosion behavior of ZnO/SiO₂ nanorod-

sub microtube superhydrophobic coating on zinc substrate. **Surface and Coatings Technology**, [s./], v. 315, n. 15, p. 509-518, 2017.

LAKSHMI, R.V.; BASU, B. J. Fabrication of superhydrophobic sol–gel composite films using hydrophobically modified colloidal zinc hydroxide. **Journal of Colloid and Interface Science**, [s./], v. 339, n. 2, p. 454-460, 2009.

LI, C.; MA, R.; DU, A.; FAN, Y.; ZHAO, X.; CAO, X. One-step fabrication of bionic superhydrophobic coating on galvanised steel with excellent corrosion resistance. **Journal of Alloys and Compounds**, Dresden, [s./], v. 786, p.272-283, 2019.

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

LIANG, T. et al. Corrosion inhibition effect of nano–SiO₂ for galvanized steel superhydrophobic surface. **Surface & Coatings Technology**, [s./], v. 406, 2021.

LIU, Z.; ZHANG, F.; CHEN, Y.; ZHANG, H.; HAN, Y.; LIU, J.; HUANG, L.; LIU, X. Electrochemical fabrication of superhydrophobic passive films on aeronautic steel surface. **Colloids Surfaces A**, [s./], v. 572, p. 317–325, 2019.

LONDON METAL EXCHANGE. **London Metal Exchange Zinc**, 2023. Disponível em: < <https://www.lme.com/Metals/Non-ferrous/LME-Zinc>>. Acesso em 09 de ago. de 2023.

LU, S.; LU, H.; HU, L.; WANG, X. A numerical investigation of droplet bouncing behaviors on the superhydrophobic surfaces with different micro-structures. **Case Studies in Thermal Engineering**, [s./], v. 43, [s.p], 2023.

LU, Y.; XU, W.; SONG, J.; LIU, X.; XING, Y.; SUN, J. Preparation of Superhydrophobic Titanium Surfaces via Electrochemical Etching and Fluorosilane Modification. **Applied Surface Science**, [s./], v. 263, p. 297–301, 2012.

LUMPP, S. N. **Obtenção de filmes passivantes de molibdato de amônio e nitrato de cério para ligas de zinco eletrodepositadas**. 2005. 139 f. Tese (Doutorado) –

Faculdade de Engenharia Mecânica, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2005.

LUZ, A. P.; RIBEIRO, S.; PANDOFELLI, V. C. Artigo revisão: uso da molhabilidade na investigação do comportamento de corrosão de materiais refratários. **Cerâmica**, [s.], p. 174-183, 2008.

MALTA, M. I. C. **Obtenção e caracterização de superfícies super-hidrofóbicas anticorrosivas em liga de alumínio 5052 a partir de diferentes filmes HDL e agentes redutores de energia de superfície**. 2019. 118 f. Dissertação (Mestrado) – Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica, Universidade Federal de Pernambuco, Recife, 2019.

MARCOLINO, A.; LORENZO, S. **G7 teve a menor participação do PIB global em 2022 desde 2000**. Poder 360, 2023. Disponível em: <<https://www.poder360.com.br/economia/g7-teve-a-menor-participacao-do-pib-global-em-2022-desde-2000/#:~:text=Em%202022%2C%20o%20PIB%20global,quando%20o%20pa%C3%ADs%20avan%C3%A7ou%205%25>>. Acesso em 08 de jul. 2023.

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

MINISTÉRIO DE MINAS E ENERGIA. **Anuário Estatístico do Setor Metalúrgico**, p. 83, 2016.

MINISTÉRIO DO TRABALHO E EMPREGO. **NR 26: Sinalização de Segurança**. Brasília, 2015.

MOHAMED, A. M. A.; ABDULLAH, A. M.; YOUNAN, N. A. Corrosion behavior of superhydrophobic surfaces: A review. **Arabian Journal of Chemistry**, v. 8, p. 749-765, 2015.

MOORE, J. W.; STANITSKI, C. L.; JURIS, P. C. **Chemistry: The Molecular Science**. 5. Ed. Stamford: Cengage Learning, 2015.

OLIVATO, D. J. Zincagem a Quente. **Zinco e Corrosão**, [s./], n. 01, p. 6-8, 2000.

OOIJ, W. J.; ZHU, D.; STACY, M.; SETH, A.; MUGADA, T.; GHANDI, J.; PUOMI, P. Corrosion Protection Properties of Organofunctional Silanes – An Overview. **Tsinghua Science & Technology**, [s./], v. 10, n. 6, p. 639-664, 2005.

PAN, Q.; WANG, M.; WANG, W. Separating small amount of water and hydrophobic solvents by novel superhydrophobic copper meshes. **Surface Science**, [s./], v. 254, p. 6002-6006, 2008.

PANNONI, F. D. **Princípios da galvanização a fogo**. Centro Brasileiro da Construção em aço, São Paulo, 2008.

PANNONI, F. D. **Princípios da proteção de estruturas metálicas em situação de corrosão e Incêndio**. 4. Ed. Coletânea do Uso do Aço, 2007.

PANNONI, F. D. **Projeto e durabilidade**. 2. Ed. Rio de Janeiro: Instituto Aço Brasil / Centro Brasileiro da Construção em Aço, 2017.

PAVIA, D. L.; LAMPMAN, G. M.; KRIZ, G. S.; VYVYAN, J. Introduction to spectroscopy. 5 Ed. São Paulo: Cengage Learning, 2015.

PETROVIC, Z. C. Catastrophes caused by corrosion. **Vojnotehnički Glasnik**, v. 64, n. 4, p. 1048– 1064, 2016. DOI: 10.5937/vojtehg64-10388.

POKORNY, P; TEJ, P; SZELAG, P. Chromate conversion coatings and their current application. **Metalurgija**, [s./], v. 55, n. 2, p. 253-256, 2016

POURBAIX, M. **Atlas of electrochemical equilibria in aqueous solutions**. NACE Internacional, Houston, 1974.

QI, Y.; CUI, Z.; LIANG, B.; PARNAS, R. S.; LU, H. A fast method to fabricate superhydrophobic surfaces on zinc substrate with ion assisted chemical etching. **Applied Surface Science**, [s./], v. 305, p. 716-724, 2014.

QIAN, B; SHEN, Z. Fabrication of Superhydrophobic Surfaces by Dislocation-Selective Chemical Etching on Aluminum, Copper, and Zinc Substrates. **Langmuir**, [s./], v. 21, n. 20, p. 9007–9009, 2005.

QUÉRÉ, D. Wetting and Routhness. **Annual Review of Materials Research**, [s./], v. 38, p. 71-99, 2008.

ROCHA, L. C. P. **Viabilidade de reúso de efluente tratado em indústria de galvanoplastia**. 2019, 147 f. Dissertação (Mestrado) – Faculdade de Engenharia, Universidade Estadual Paulista, Bauru. 2019.

ROSA, R. L. **Estudo do processo de cromatização de arames galvanizados e propostas de alternativas para retardamento da ocorrência prematura de oxidação branca**. 2009. 67 f. Dissertação (Mestrado) – Escola de Engenharia, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2009. Disponível em < <https://lume.ufrgs.br/handle/10183/28930> >. Acesso em 15 de jul. 2023.

SAJI, V. S. Superhydrophobic surfaces and coatings by electrochemical methods – a review. **Journal of Adhesion Science and Technology**, [s./], v. 37, n. 2, p. 137-161, 2023. DOI: 10.1080/01694243.2022.2031462.

SANTOS, L. et al. Aplicação de filmes de silano VS/GPTMS modificados com o caroço do abacate para a proteção contra a corrosão do aço galvanizado. **Coleção Desafios das Engenharias: Engenharia Química**, Ponta Grossa, p. 83-93, 2021

SCHMIDT, D. M. **Obtenção e avaliação de revestimentos de silano e tanino para a substituição da cromatização em aços galvanizados**. Escola de Engenharia, Universidade Federal do Rio Grande Do Sul, Porto Alegre, 2016. Disponível em < <https://www.lume.ufrgs.br/handle/10183/147757> >. Acesso em 24 de jul. 2023.

SHEKHAWAT, K.; CHATTERJEE, S.; JOSHI, B. Chromium Toxicity and its Health Hazards. **International Journal of Advanced Research**, [s./], v. 3, n. 7, p. 167-172, 2015.

SI, Y.; YU, C.; DONG, Z.; JIANG, L. Wetting and spreading: Fundamental theories to cutting edge applications. **Current Opinion in Colloid & Interface Science**, [s./], v. 36, p.10-19, 2018.

SILVA, E. et al. Proposals to the Prevention of Ambient Risks Concerning to the Treatment of Surface with Chromates. **Cadernos UniFOA**, Volta Redonda, v. 3, n. 1, p. 49–58, 2017. DOI: 10.47385/cadunifoa.v3.n1esp.1196.

SILVA FILHO, W. L. C. **Desenvolvimento e caracterização de revestimentos super-hidrofóbicos de níquel via processo de eletrodeposição sobre aço carbono para aumento da resistência à corrosão**. 2022. 111 f. Dissertação (Mestrado) – Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica, Universidade Federal de Pernambuco, Recife, 2022.

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

SKOOG, D.; WEST, D.; HOLLER, J.; CROUCH, S. **Fundamentos de química analítica**. 8. Ed. São Paulo: Cengage Learning, 2015.

SUN, J.; ZHANG, F.; SONG, J.; WANG, L.; QU, Q.; LU, Y.; PARKIN, I. Electrochemical fabrication of superhydrophobic Zn surfaces. **Surface Science**, [s./], v. 315, p. 346–352, 2014.

STOUT, K. J. Surface roughness ~ measurement, interpretation and significance of data. **Materials & Design**, [s./], v. 2, n. 5, p. 260-265, 1981.

TARWAL, N.L.; PATIL, P.S. Superhydrophobic and transparent ZnO thin films synthesized by spray pyrolysis technique. **Applied Surface Science**, [s./], v. 256, n. 24, p. 7451-7456, 2010.

TELLES, P.C.S. **Materiais para equipamentos de processo**, 6. Ed. Rio de Janeiro: Editora Interciência, 2003.

TEIXEIRA, A. M. **Processo de galvanização a fogo: principais erros e soluções na engenharia de projetos das estruturas metálicas**. 2019. 39 f. Trabalho de Conclusão de Curso (Graduação) – Departamento de Engenharia Metalúrgica e Ciências dos Materiais, Universidade Federal do Ceará, Fortaleza, 2019.

TOMACHUK, C. R.; SANTOS, A. S.; QUEIROZ, F. M. Investigação de camada de conversão à base de cromo trivalente aplicada sobre aço eletro galvanizado. **Tecnologia em Metalurgia, Materiais e Mineração**, São Paulo, v. 9, n. 4, p. 271-278, 2012.

TRUESEL, R.; MAMMOLI, A.; VOROBIEFF, P.; SWOL, F. V.; BRINKER, C. J. Drag Reduction on a Patterned Superhydrophobic Surface. **Physics Review Letter**, [s./], v. 97, 2006. DOI:10.1103/PhysRevLett.97.044504.

VAZIRINASAB, E.; JAFARI, R.; MOMEN, G. Application of superhydrophobic coatings as a corrosion barrier: A review. **Surface & Coatings Technology**, Québec, v. 341, p. 40-56, 2018.

WANG, P.; ZHANG, D.; QIU R.; HOU, B. Super-hydrophobic film prepared on zinc as corrosion barrier. **Corrosion Science**, [s./], v. 53, p. 2080 – 2086, 2011.

WANG, Q.; XU, S.; XING, X.; WANG, N. Progress in fabrication and applications of micro/nanostructured superhydrophobic surfaces. **Surface Innovations**, [s./], v. 10, n. 2, p. 89-110, 2022.

WANG, Y.; XUE, J.; WANG, Q.; CHEN, Q.; DING, J. Verification of icephobic/anti-icing properties of a superhydrophobic surface. **Applied Material & Interfaces**, [s./], v. 5, n. 8, p. 3370–3381, 2013.

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

WU, B; LU, S.; XU, W.; CUI, S.; ZHAO, N.; HE, G. Fabrication of stable Ir-ZnO/Zn superhydrophobic surface on zinc substrate for its properties and application. **Journal of Alloys and Compounds**, [s./], v. 699, p. 489-497, 2017.

WU, W.; CHEN, M.; LIANG, S.; WANG, X.; CHEN, J.; ZHOU, F. Superhydrophobic surface from Cu–Zn alloy by one step O₂ concentration dependent etching. **Journal of Colloid and Interface Science**, [s./], v. 326, 478–482, 2008.

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

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

ZHANG, F.; ZHANG, C.; SONG, L.; ZENG, R.; LI, S.; CUI, H. Fabrication of the

Superhydrophobic Surface on Magnesium Alloy and Its Corrosion Resistance. **Journal of Materials Science & Technology**, [s.], v. 31, p. 1139-1143, 2015.

ZHANG, Y.; XU, X. Machine learning modeling of metal surface energy. **Materials Chemistry and Physics**, [s.], v. 267, 2021.