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

WALTER LEANDRO CORDEIRO DA SILVA FILHO

DESENVOLVIMENTO E CARACTERIZAÇÃO DE REVESTIMENTOS SUPER-HIDROFÓBICOS DE NÍQUEL VIA PROCESSO DE ELETRODEPOSIÇÃO SOBRE AÇO CARBONO PARA AUMENTO DA RESISTÊNCIA À CORROSÃO

Recife
2022

WALTER LEANDRO CORDEIRO DA SILVA FILHO

DESENVOLVIMENTO E CARACTERIZAÇÃO DE REVESTIMENTOS SUPER-HIDROFÓBICOS DE NÍQUEL VIA PROCESSO DE ELETRODEPOSIÇÃO SOBRE AÇO CARBONO PARA AUMENTO DA RESISTÊNCIA À CORROSÃO

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

Área de concentração: Engenharia de Materiais e Fabricação.

Orientadora: Profa. Dra. Magda Rosângela Santos Vieira.

Coorientador: Prof. Dr. Severino Leopoldino Urtiga Filho.

Recife

2022

Catalogação na fonte:
Bibliotecária Sandra Maria Neri Santiago, CRB-4 / 1267

S586d Silva Filho, Walter Leandro Cordeiro da.
Desenvolvimento e caracterização de revestimentos super-hidrofóbicos de níquel via processo de eletrodeposição sobre aço carbono para aumento da resistência à corrosão / Walter Leandro Cordeiro da Silva Filho. – 2022.
110 f.: il., figs., tabs. e abrev.

Orientadora: Profa. Dra. Magda Rosângela Santos Vieira.
Coorientador: Prof. Dr. Severino Leopoldino Urtiga Filho.
Dissertação (Mestrado) – Universidade Federal de Pernambuco. CTG. Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica. Recife, 2022.
Inclui referências.

1. Engenharia mecânica. 2. Super-hidrofobicidade. 3. Eletrodeposição. 4. Níquel. 5. Aço. 6. Revestimentos 7. Corrosão. I. Vieira, Magda Rosângela Santos (Orientadora). II. Urtiga Filho, Severino Leopoldino (Coorientador). III. Título.

UFPE

621 CDD (22. ed.) BCTG/2022-397

WALTER LEANDRO CORDEIRO DA SILVA FILHO

DESENVOLVIMENTO E CARACTERIZAÇÃO DE REVESTIMENTOS SUPER-HIDROFÓBICOS DE NÍQUEL VIA PROCESSO DE ELETRODEPOSIÇÃO SOBRE AÇO CARBONO PARA AUMENTO DA RESISTÊNCIA À CORROSÃO

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica da Universidade Federal de Pernambuco, Centro de Tecnologia e Geociências, como requisito parcial para a obtenção do título de mestre em Engenharia Mecânica. Área de concentração: Engenharia de Materiais e Fabricação.

Aprovada em: 29/08/2022.

BANCA EXAMINADORA

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

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

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

Prof. Dr. Walney Silva Araújo (Examinador Externo)
Universidade Federal do Ceará

Dedico este trabalho aos meus familiares, que sempre me deram apoio na busca das minhas conquistas: Walter, meu pai; Lisoli, minha mãe; e Marina, minha esposa. Amo todos e faço por vocês!

AGRADECIMENTOS

É com muito prazer que eu gostaria de agradecer a Deus antes de qualquer coisa, pela vida e família abençoada que eu tenho hoje. Por me acolher em seus braços nos momentos mais difíceis e por estar comigo ao longo de toda a minha vida. Sem Deus, eu não seria nada.

Também gostaria de agradecer aos meus pais, Walter e Lisoli, por todo apoio dado ao longo dessa luta. Sem eles, as batalhas do cotidiano seriam bem mais difíceis de serem vencidas.

À minha esposa Marina Capano, por estar comigo nos momentos de alegria e desânimo me ajudando a superar todos os obstáculos que apareceram. A forma como ela enfrenta suas batalhas, de modo confiante, me inspira. Ela me faz saborear todos os dias do sentimento mais belo do mundo, o amor.

À minha Mayara e meus Sobrinhos Martin e Luiz pelos momentos de descontração. A todos, muito obrigado.

À professora e orientadora Magda Vieira, pelos ensinamentos, apoio e incentivo para que eu buscasse adquirir cada vez mais conhecimento.

Ao professor e Chefe Severino Urtiga, que me deu toda ajuda ao colocar o laboratório que ele é responsável a minha disposição para realizar os experimentos.

Aos meus companheiros de experimentos: Giuliana Taissa e Felipe Monteiro que compraram a ideia do trabalho e me ajudaram e muito na realização dele.

Aos meus companheiros de trabalho no Departamento de Engenharia Mecânica. Aos meus companheiros de curso, pelo conhecimento trocado. Em especial, Rafael Gleymir, Maria Isabel Malta, Larissa Oliveira e Jedaias Januário.

Vocês foram muito importantes nessa caminhada. A todos os professores que eu tive na vida: Muito obrigado.

RESUMO

Aços estruturais de baixo carbono são relativamente baratos e possuem boas propriedades mecânicas de conformabilidade e soldabilidade, contudo, são susceptíveis à corrosão quando expostos a ambientes agressivos. Nesse sentido, o desenvolvimento de métodos protetivos contra corrosão é muito importante. Superfícies super-hidrofóbicas têm sido alvo de grande interesse como estratégia de proteção anticorrosiva, por retardar e/ou impedir o acesso do eletrólito ao metal a ser protegido. Essas superfícies podem ser preparadas por meio de diferentes processos e são inspiradas na planta de Lótus que apresenta uma elevada repelência à água. Dentre os processos de obtenção, a eletrodeposição tem um grande destaque, por ser um método já consolidado, apresentar baixo custo operacional e rápida execução. O presente trabalho teve como objetivo desenvolver e caracterizar revestimentos super-hidrofóbicos de níquel, via processo de eletrodeposição, por meio da associação com ácido mirístico, como agente redutor de energia de superfície. Como substrato, foi utilizado aço carbono ASTM A36. Foram desenvolvidos três diferentes condições de revestimentos com finalidade de comparação: níquel puro (E10); níquel associado ao ácido mirístico (E01); níquel puro seguido de níquel adicionado ao ácido mirístico (E11). As amostras foram caracterizadas através de microscopia Óptica (MO), microscopia Eletrônica de Varredura (MEV), Espectroscopia de Energia Dispersiva (EDS), Difratometria de Raios-X (DRX) e Espectroscopia de Infravermelho por transformada de Fourier (FT-IR). A resistência à corrosão dos revestimentos foi analisada através de ensaios de polarização linear (PL) e espectroscopia de impedância eletroquímica (EIE). Os ensaios de DRX e FTIR confirmaram, respectivamente, que o substrato foi revestido com níquel metálico e que houve incorporação do agente redutor de energia de superfície. As análises microscópicas mostraram que o revestimento de níquel preparado na condição E11 modificou a característica superficial do substrato de aço com a presença de muitos aglomerados na forma de couve-flor, alcançando-se um ângulo de contato de 165°. Os ensaios eletroquímicos indicaram que a amostra E11 apresentou menor valor de densidade de corrente anódica e maior potencial de corrosão nos ensaios de polarização linear. Os resultados de EIE indicaram que esta condição apresentou os maiores valores de módulo de impedância, configurando uma maior resistência à corrosão.

Palavras-chave: super-hidrofobicidade; eletrodeposição; níquel; aço; revestimentos; corrosão.

ABSTRACT

Low carbon structural steels are relatively inexpensive and have good mechanical properties of formability and weldability, however, they are susceptible to corrosion when exposed to aggressive environments. In this sense, the development of corrosion protection methods is very important. Superhydrophobic surfces have been the subject of great interest as a corrosion protection strategy, as they delay and/or prevent the access of the electrolyte to the metal to be protected. These surfaces can be prepared using different processes and are inspired by the Lotus plant that water has a higher repellency. Among the obtaining processes, electrodeposition has a great prominence, as it is an already consolidated method, presents low operational cost and fast execution. The present work aimed to develop and characterize nickel-based superhydrophobic coatings, via electrodeposition process, through association with myristic acid, as a surface energy reducing agent. As substrate, ASTM A36 carbon steel was used. Three coatings were developed for comparison purposes: “smooth” nickel (E10); nickel added to myristic acid (E01); “smooth” nickel followed by nickel added to myristic acid (E11). The samples were characterized by Optical Microscopy (OM), Scanning Electron Microscopy (SEM), Energy Dispersive Spectroscopy (EDS), X-Ray Diffractometry (XRD) and Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FT-IR). The corrosion resistance of the coatings was analyzed through linear polarization (PL) and electrochemical impedance spectroscopy (EIE) tests. XRD and FTIR tests confirmed, respectively, that the substrate was coated with metallic nickel and that the surface energy reducing agent was incorporated. Microscopic analysis showed that the nickel coating prepared in the E11 condition modified the surface characteristic of the steel substrate with the presence of many agglomerates in the form of cauliflower. reaching a contact angle of 165°. The electrochemical tests indicated that the E11 sample presented a lower value of anodic current density and greater corrosion potential in the linear polarization tests. The EIE results indicated that this condition presented the highest values of impedance modulus, configuring a greater resistance to corrosion.

Keywords: super-hydrophobicity; electrodeposition; nickel; steel; coatings; corrosion.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1 – (a) Inseto water-strider, (b) Imagem de MEV da pata do inseto, (c) Imagem de MEV da perna do inseto..... 25
Figura 2 – Modelo de representação da Flor de Lótus..... 26
Figura 3 – (a) Efeito auto limpante da planta de lótus, (b) Imagem de MEV da estrutura morfologica da superfície da planta de lótus ampliada 5000x, (c) Imagem de MEV da estrutura morfologica da superfície da planta de lótus ampliada10000x..... 26
Figura 4 – (a) menor grau de molhamento, (b) grau de molhamento intermediário, (c) maior grau de molhamento 27
Figura 5 – Forças intermoleculares de uma gota de líquido sobre uma superfície sólida 29
Figura 6 – Representação do ângulo de contato..... 30
Figura 7 – Método da Adição Remoção..... 31
Figura 8 – Representação do ângulo de Deslizamento..... 31
Figura 9 – Regime de Molhabilidade de Wenzel..... 33
Figura 10 – Regime de Molhabilidade de Cassie-Baxter..... 34
Figura 11 – Ângulo de contato de Wenzel versus Ângulo de contato de Young..... 35
Figura 12 – Ângulo de Contato de Cassie-Baxter versus Ângulo de Contato de Young: (a) para fs=0,5; (b) para fs=0,25 36
Figura 13 – Molhabilidade das Superfícies..... 37
Quadro 1 – Propriedades e Aplicações das superfícies SHF..... 37
Figura 14 – (a) Substrato hidrofílico em meio corrosivo, (b) Substrato super-hidrofóbico em meio corrosivo..... 39
Figura 15 – Configuração da dupla camada elétrica de um eletrodo..... 43
Figura 16 – Célula Eletroquímica..... 44
Figura 17 – Fases da eletrocristalisação do níquel..... 45
Figura 18 – Configuração de um sistema de eletrodeposição galvanostático..... 46
Figura 19 – Potenciostato..... 47
Figura 20 – Diagrama de Pourbaix para o sistema níquel/água..... 53
Figura 21 – Configuração da fabricação de superfícies SHF por aplicação do agente redutor de energia de superfície diretamente no eletrólito..... 54

Figura 22 – Configuração da fabricação por aplicação do agente redutor de energia de superfície após o substrato ser revestido com níquel de estrutura hierárquica..... 55
Figura 23 – Configuração da fabricação de superfícies SHF alcançadas apenas revestimento do níquel de estrutura hierárquica sem a aplicação do agente redutor de energia de superfície..... 55
Figura 24 – Esquema da eletrodeposição de superfícies SHF de níquel..... 57
Figura 25 – Imagens de MEV dos revestimentos de níquel sobre um tempo de EDP de (a) e (b) 1 minuto, (c) e (d) 5 minutos, (e) e (f) 10 minutos, (g) e (h) 20 minutos..... 58
Figura 26 – Ângulo de contato versus Tempo de deposição..... 58
Figura 27 – Imagens de MEV do revestimento eletrodepositado de níquel (a) liso e (b) rugoso..... 60
Figura 28 – Imagens de MEV dos revestimentos de níquel rugoso sob várias condições: (a) 1 A/dm²/1 min, (b) 2 A/dm²/2 min , (c) 2 A/dm²/8 min e (d) 2 A/dm²/10 min..... 60
Figura 29 – (a) ilustra um modelo de contato sólido-líquido-ar vista lateral, (b) ilustra um modelo de contato sólido-líquido-ar vista superior, (c) ilustra o esboço de um único cone..... 61
Figura 30 – Imagens de MEV (a) e (b) do revestimento de morfologia lisa, (c) e (d) do revestimento de morfologia micrométrica, (e) e (f) do revestimento micro-nanométrico logo após a EDP, (g) e (h) do revestimento micro-nanométrico após 15 dias de armazenamento..... 63
Figura 31 – Imagens de uma gota de água colocada nos revestimentos liso, micrométrico e micro-nanométrico imediatamente após a EDP respectivamente em (a), (c) e (e). E após 15 dias de armazenamento em (b),(d) e (f) 63
Figura 32 – Etapas da Fabricação do Revestimento..... 64
Figura 33 – Sequencia de Fabricação do Corpo de Prova..... 65
Figura 34 – Corpo de Prova..... 65
Figura 35 – Sequência de Remoção dos Resíduos de Óleo: (a) amostra imersa em alcool isopropílico, (b) amostra imersa em acetona..... 66
Figura 36 – Ativação da Superície do Eletrodo..... 66

Quadro 2 – Nomenclatura das Amostras..... 68
Figura 37 – Ilustrações das amostras: (a) E00, (b) E10, (c) E01 e (d) E11..... 68
Figura 38 – Configuração do Processo de EDP Galvanostática..... 69
Figura 39 – Configuração do Processo de Eletrodeposição Potenciostática..... 70
Figura 40 – Caracterizações das Amostras..... 70
Figura 41 – Microscópio Óptico..... 71
Figura 42 – Microscópio Eletrônico de Varredura..... 72
Figura 43 – Espectroscópio de Energia Dispersiva de Raios-X..... 72
Figura 44 – Difratômetro de Raios-X..... 73
Figura 45 – Tensiometro..... 74
Figura 46 – Potenciostato/Galvanostato..... 75
Figura 47 – Espectroscópio de Infravermelho por Transformadas de Fourier..... 75
Figura 48 – Fotografias das Amostras: (a) E00, (b) E10, (c) E01 e (d)E11..... 76
Figura 49 – Imagens de Microscopia Óptica das Amostras: (a) E00, (b) E10, (c) E01 e (d)E11..... 77
Figura 50 – Imagens de MEV das Amostras: (a) E00, (b) E10, (c) E01, (d) E11..... 78
Figura 51 – Espectros de EDS das Amostras: (a) E00, (b) E10, (c) E01 e (d) E11..... 80
Figura 52 – Padrões de DRX..... 81
Figura 53 – Espectro de FT-IR das amostras Super-Hidrofóbicas..... 82
Figura 54 – Mecanismo de Formação da Estrutura MNM..... 83
Figura 55 – Comportamento da Molhabilidade de: (a) E00, (b) E10, (c) E01 e (d) E11. 85
Figura 56 – Ângulos de Contato de: (a) E00, (b) E10, (c) E01 e (d) E11..... 85
Figura 57 – Comparativo entre os Ângulos de Contato das Amostras..... 86
Figura 58 – (a) Superfície não Hidrofóbica, (b) Superfície Super-hidrofóbica..... 88
Figura 59 – Curvas de Polarização Linear dos Revestimentos Amostrais..... 88
Figura 60 – Gráfico de Nyquist das Amostras Investigadas..... 90
Figura 61 – Circuitos Elétricos que Modelam o Processo de Corrosão: (a) amostras sem revestimento, (b) Amostras com revestimento..... 90
Figura 62 – Esquema de Representação das Propriedades Impeditivas para um Substrato Revestido..... 91
Figura 63 – Ajustes das curvas de módulo de impedância das amostras: (a) E10 (b) E01 e (c) E11..... 92
Figura 64 – Fotografias das Amostras após o Processo de Corrosão: (a) E00, (b) E10,

(c) E01 e (d) E11..... 95
Figura 65 – Superfícies Amostrais Após os Ensaios Eletroquímicos: (a) E00, (b) E10, (c) E01 e (d) E11..... 96
Figura 66 – (a) Vista superior das amostras, (b) Vista lateral das amostras, (c) Vista lateral das amostras expostas ao meio corrosivo, (d) Vista lateral das amostras após a exposição ao meio corrosivo, (e) Vista superior das amostras após a exposição ao meio corrosivo..... 98
Figura 67 – Ângulo de Contato das Amostras após o Processo de Corrosão: (a) E01, (b)E11 e (c) E10..... 99
Figura 68 – Comparativo entre os Ângulos de Contato de Antes e Após os Ensaios Eletroquímicos..... 100

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Resumo dos resultados de pesquisas feitas em relação a super-hidrofobicidade de revestimentos eletrodepositados de níquel..... 56

Tabela 2 – Variação das dimensões dos cones com a densidade de corrente aplicada... 61

Tabela 3 – Mapeamento dos revestimentos de níquel fabricados por EDP..... 62

Tabela 4 – Composição Química do Aço ASTM A36..... 64

Tabela 5 – Configuração I de Eletrodeposição Galvanostática..... 67

Tabela 6 – Configuração II de Eletrodeposição Potenciostática..... 67

Tabela 7 – Ângulos de Contato das Amostras e Erros Associados..... 86

Tabela 8 – Porcentagem de molhamento da superfície..... 87

Tabela 9 – Potenciais, Correntes e Taxas de Corrosão das Superfícies Amostrais..... 89

Tabela 10 – Parâmetros de Impedância Eletroquímica..... 93

Tabela 11 – Ângulos de contato anteriores e posteriores ao ensaio de polarização linear..... 99

LISTA DE ABREVIATURAS

A	Ampére
ARS	Agente Redutor de Energia de Superfície
Ecorr	Potencial de Corrosão
EDP	Eletrodeposição
EDS	Energia Dispersiva de Raios-X
EIE	Espectroscopia de Impedância Eletroquímica
FTIR	Espectroscopia de Infravermelho por Transformada de Fourier
Icorr	Corrente de Corrosão
MEV	Microscopia Eletrônica de Varredura
MNM	Micro-nanométrico(a)
MO	Microscopia Óptica
PL	Polarização Linear
SHF	Super-Hidrofóbico(a)
SSHF	Superfície Super-Hidrofóbica
Θ	Ângulo de Contato
Θ_A	Ângulo de Avanço
Θ_{CB}	Ângulo de contato segundo Cassie-Baxter
Θ_R	Ângulo de Recuo
Θ_w	Ângulo de contato segundo Wenzel
γ_{LV}	Tensão superficial líquido-vapor
γ_{SL}	Tensão superficial sólido-líquido
γ_{SV}	Tensão superficial sólido-vapor
V	Volt

SUMÁRIO

1	**INTRODUÇÃO .....**	**17**
2	**OBJETIVOS .....**	**21**
2.1	OBJETIVO GERAL	21
2.2	OBJETIVOS ESPECÍFICOS	21
3	**JUSTIFICATIVA .....**	**22**
4	**REVISÃO BIBLIOGRÁFICA .....**	**24**
4.1	SUPER-HIDROFOBICIDADE.....	24
4.1.1	**Super-hidrofobicidade Encontrada na Natureza.....**	**24**
4.1.1.1	Flor de Lótus.....	25
4.1.2	**Molhabilidade.....**	**26**
4.1.2.1	Energia de Superfície e Tensão Superficial.....	28
4.1.2.2	Ângulo de Contato.....	29
4.1.2.3	Histerese do Ângulo de Contato.....	30
4.1.2.3.1	*Método da Adição/Remoção do Líquido*.....	*30*
4.1.2.3.2	*Método do Deslizamento*.....	*31*
4.1.2.4	Modelos Empíricos.....	32
4.1.2.4.1	*Modelo de Young*.....	*32*
4.1.2.4.2	*Modelo de Wenzel*.....	*32*
4.1.2.4.3	*Modelo de Cassie-Baxter*……	*33*
4.1.2.5	Relação entre Molhabilidade e Rugosidade……..	34
4.1.2.6	Estado Especial de Molhabilidade……..	36
4.1.3	**Aplicações Demandadas De Superfícies Super-Hidrofóbicas……...**	**37**
4.1.4	**Relação Entre a Super-Hidrofobicidade e as Propriedades Anticorrosivas……**	**37**
4.1.5	**Durabilidade das Superfícies Super-Hidrofóbicas Artificiais……..**	**39**
4.1.6	**Fabricação de Superfícies Super-Hidrofóbicas Artificiais……**	**40**
4.2	ELETRODEPOSIÇÃO……..	41
4.2.1	**Princípio Físico-Químico Associado ao Processo……..**	**42**
4.2.1.1	Eletrodo…….	42

4.2.1.2	Eletrólise……	43
4.2.1.3	Mecanismo de Formação Cristalográfica Associada a Eletrodeposição……	44
4.2.2	**Configuração do Método……...**	**45**
4.2.3	**Abordagens das Técnicas de Eletrodeposição……**	**46**
4.2.4	**Fatores que Afetam a Eletrodeposição……**	**47**
4.2.4.1	Pré-Tratamento da Superfície a Ser Revestida……	47
4.2.4.2	Efeito da Densidade de Corrente……	48
4.2.4.3	Polarização do Eletrodo……..	48
4.2.4.4	Composição do Eletrólito……	49
4.2.4.4.1	*Concentração Iônica…….*	*49*
4.2.4.5	Influência da Agitação e da Temperatura do Eletrólito……..	50
4.2.5	**Eletrodeposição do Níquel……**	**50**
4.2.5.1	Principais Componentes Utilizados na Composição do Eletrólito……..	50
4.2.5.2	Influência do pH na Eletrodeposição do Níquel……..	52
4.2.5.3	Superfícies Super-Hidrofóbicas por Eletrodeposição de Níquel…….	53
4.2.5.3.1	*Superfícies SHF Obtidas Através da Aplicação do ARS Diretamente no Eletrólito…….*	*56*
4.2.5.3.2	*Superfícies SHF Obtidas Através da Aplicação do ARS Após o Substrato Ser Revestido com Níquel de Estrutura Hierárquica……*	*59*
4.2.5.3.3	*Superfícies SHF Obtidas Através do Revestimento do Níquel de Estrutura Hierárquica sem a Aplicação do ARS……*	*61*
5	**MATERIAIS E MÉTODOS……**	**64**
5.1	SUBSTRATO……..	64
5.2	FABRICAÇÃO DOS CORPOS DE PROVA…….	64
5.3	PROCESSO DE ELETRODEPOSIÇÃO……	67
5.3.1	**Composição dos Banhos e Parâmetros de Eletrodeposição……...**	**67**
5.3.2	**Nomeação das Amostras……...**	**68**
5.3.3	**Deposição Eletroquímica……..**	**69**
5.4	CARACTERIZAÇÃO DA SUPERFÍCIE……	70
5.4.1	**Análise Morfológicas: MO e MEV……..**	**71**

5.4.2 Espectroscopia de Energia Dispersiva (EDS)……. 72
5.4.3 Análises de Difração por Raios X (DRX)…… 73
5.4.4 Medida de Ângulo de Contato…….. 73
5.4.5 Ensaios Eletroquímicos……. 74
5.4.6 Espectroscopia de Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR)…….. 75
6 RESULTADOS E DISCUSSÃO…….. 76
6.1 ANÁLISES MICROSCÓPICAS…… 76
6.1.1 Microscopia Óptica…… 76
6.1.2 Microscopia Eletrônica de Varredura……. 78
6.1.3 Composição Química da Superfície…….. 79
6.1.3.1 Espectroscopia de Energia Dispersiva……. 79
6.1.3.2 Padrões de DRX…….. 80
6.1.3.3 Análise de FTIR……... 82
6.1.3.4 Mecanismo de Formação dos Aglomerados…… 83
6.2 COMPORTAMENTO DA MOLHABILIDADE…….. 85
6.3 ENSAIOS ELETROQUÍMICOS…… 88
7 CONCLUSÃO…… 101
8 PERSPECTIVAS…… 103
REFERÊNCIAS……. 104

1 INTRODUÇÃO

O fenômeno de super-hidrofobicidade vem sendo alvo de interesse e estudos de vários pesquisadores a partir da década de 70, quando foi observado e descrito cientificamente o comportamento peculiar da molhabilidade da flor de lótus, que apresenta elevada repelência à água e confere características autolimpantes, mantendo a planta livre de sujidades (LIU *et al.*, 2020; DARMANIN; GUITTARD, 2015; WU *et al.*, 2022; MOHAMED; ABDULLAH; YOUNAN, 2015).

Esse comportamento também pode ser observado nas asas e patas de alguns insetos. Na década de 90, um grupo de cientistas estudou as estruturas superficiais e molhabilidade de 97 asas de insetos.

Eles relataram insetos com asas altamente hidrofóbicas dentre os quais: efemerópteros, libélulas, diferentes tipos de moscas, borboletas e mariposas. A propriedade autolimpante das asas super-hidrofóbicas ajudava esses animais a aumentar sua capacidade de voo ao impedir com que partículas de sujeira ficassem impregnadas nelas (WAGNER; NEINHUIS; BARTHLOTT, 1996).

Outro notável exemplo da ocorrência da super-hidrofobicidade no reino animal é o caso do inseto *water-strider*, a força peso desse inseto é menor que a resultante das forças intermoleculares na parte superficial da água (tensão superficial), isso garante com que ele não afunde, porém é o ar armazenado na rugosidade micro-nanométrica (MNM) da superfície de suas patas que faz com que esses insetos caminhem com certa facilidade sobre a água (BUSH; HU; PRAKASH, 2007).

Inspirados nas observações de sistemas existentes na natureza, pesquisadores vêm se dedicando ao longo dos anos, ao desenvolvimento de técnicas e processos que possibilitem obter e fabricar superfícies super-hidrofóbicas imitando as superfícies naturais, através do processo de mimetização, visando contribuir com soluções para os mais variados desafios de engenharia demandados pela sociedade. (LIRAVI *et al.*, 2020; BAI; ZHANG, 2019; DALAWAI *et al.*, 2020).

Diversos estudos indicam que a presença de uma rugosidade micro-nanoestruturada associada à presença de um material de baixa energia de superfície são os principais fatores responsáveis por conferir esse comportamento super-hidrofóbico a uma superfície (RAHIMI

et al., 2018; CHEN *et al.*, 2012; KHORSAND; RAEISSI; ASHRAFIZADEH, 2014; SALEHIKAHRIZSANGI *et al.*, 2018).

Uma superfície super-hidrofóbica (SSHF) é definida como sendo aquela cujo ângulo de contato com a água é superior a 150° e o ângulo de deslizamento é menor que 10° (NEZHAD *et al.*, 2019; TAM; PALUMBO; ERB, 2016; MALTA; VIEIRA; SILVA, 2019). Além da propriedade de autolimpeza, as superfícies super-hidrofóbicas podem conferir características tais como: anticorrosivas, antibacterianas, anticongelamento, anti-incrustação e redução de arrasto (LIU *et al.*, 2020; LIRAVI *et al.*, 2020; JENA *et al.*, 2020).

As aplicações dessas superfícies são diversas. Na área hospitalar, o maior interesse é evitar o desenvolvimento de micro-organismos, desse modo superfícies com características antimicrobianas são o principal foco (HEINONEN *et al.*, 2014; SHATERI KHALIL-ABAD; YAZDANSHENAS, 2010; SILVA *et al.*, 2019).

Outra aplicação é voltada ao aumento da eficiência energética de painéis fotovoltaicos, por meio da redução e/ou eliminação de sujidades impregnadas sobre a superfície, responsáveis por perdas energéticas (WU *et al.*, 2022; HOODA *et al.*, 2020).

Uma aplicação mais recente, corresponde ao desenvolvimento de embalagens alimentícias super-hidrofóbicas visando reduzir o desperdício de alimentos, uma vez que estes poderão ser utilizados em sua totalidade, evitando que os alimentos fiquem impregnadas nas paredes das embalagens (RUZI; CELIK; ONSE, 2022); Também pode ser citado, o desenvolvimento de membranas para separação de água e óleo, visando à aplicação em processos industriais da cadeia de petróleo e controle/mitigação de manchas de óleo em mares e rios, quando da ocorrência desastres ambientais provocados pelo vazamento de petróleo e/ou seus derivados. O desenvolvimento de tecnologias que aproveitam essa propriedade atuam no intuito de diminuir os impactos gerados por contaminação de mares, lagos e rios por óleo (LIRAVI *et al.*, 2020; CRICK; GIBBINS; PARKIN, 2013; LI *et al.*, 2014).

Dentre as propriedades que podem ser alcançadas por meio do desenvolvimento de SSHF, um grande destaque vem sendo dado ao aumento da resistência à corrosão (LIU *et al.*, 2020; KHORSAND; RAEISSI; ASHRAFIZADEH, 2014; MALTA; VIEIRA; SILVA, 2019; SILVA *et al.*, 2019). A corrosão consiste num processo de degradação de materiais, associado à atuação do meio, que pode ocorrer através de dois mecanismos – químico e eletroquímico, sendo último, associado à presença de água (RAHIMI *et al.*, 2018; MALTA; VIEIRA; SILVA, 2019). Esse fenômeno atinge diversos setores e áreas industriais (químicas,

petroquímicas, petróleo e gás, naval, elétrica, eletrônica, de alimentos, hospitalar, transportes, entre outros) e sua ocorrência está presente nos mais diversos utilitários usados no cotidiano da sociedade, sendo estimado, um custo anual de aproximadamente 4% do produto interno bruto (PIB) de países "em desenvolvimento ou desenvolvidos", relativo a gastos associados à corrosão. (KHORSAND; RAEISSI; ASHRAFIZADEH, 2014; NEZHAD *et al.*, 2019).

A corrosão eletroquímica está associada à formação de uma pilha eletroquímica, sendo um de seus elementos o eletrólito. O desenvolvimento de superfícies que possibilitam evitar ou retardar o acesso do meio aquoso ao material pode promover a redução, controle e até mitigação do processo corrosivo (LIU *et al.*, 2020; TAM; PALUMBO; ERB, 2016; HOODA *et al.*, 2020). Desse modo, as superfícies super-hidrofóbicas surgem com uma promissora alternativa contra os efeitos da corrosão, contribuindo para diminuição dos gastos anuais no reparo de peças, utilitários e equipamentos danificados pelo processo corrosivo, contribuindo assim, com a redução de impactos de cunho social, econômico e ambiental (KHORSAND; RAEISSI; ASHRAFIZADEH, 2014; NEZHAD *et al.*, 2019; JENA *et al.*, 2020).

Várias técnicas e métodos vêm sendo pesquisados com o objetivo de desenvolver, caracterizar e aplicar as superfícies super-hidrofóbicas como soluções inovadoras para problemas técnicos das mais diversas áreas, podendo ser citadas: litografia (POZZATO *et al.*, 2006; YANG *et al.*, 2019), pintura eletrostática (ACATAY *et al.*, 2004; MA *et al.*, 2005; ZHU *et al.*, 2006; ZHENG *et al.*, 2006), sol-gel (BARKHUDAROV *et al.*, 2008), deposição de vapor químico (MA *et al.*, 2005; CAI; LIN; HONG, 2018), deposição camada por camada (DARBAND *et al.*, 2020; ZHAO *et al.*, 2010) e eletrodeposição (RAHIMI *et al.*, 2018; CHEN *et al.*, 2012; KHORSAND; RAEISSI; ASHRAFIZADEH, 2014; NEZHAD *et al.*, 2019; TAM; PALUMBO; ERB, 2016; JENA *et al.*, 2020; XIANG *et al.*, 2017).

O processo de eletrodeposição é definido como sendo a redução eletrolítica de um dado elemento em solução na forma catiônica (nox positivo), sobre a superfície de um substrato condutor, na sua forma metálica (nox nulo), sob a ação de energia elétrica (TAM; PALUMBO; ERB, 2016; HOODA *et al.*, 2020; LISBOA; BARIN, 2009). Nesta técnica, uma célula contendo pelo menos um par de eletrodos e um eletrólito são utilizados. O eletrólito ou banho eletrolítico corresponde à uma solução contendo sais do metal a ser depositado, na forma dissociada, constituindo-se numa solução condutora (SALEHIKAHRIZSANGI *et al.*, 2018; TAM; PALUMBO; ERB, 2016; VAZIRINASAB; JAFARI; MOMEN, 2018).

As vantagens da eletrodeposição em relação às demais técnicas é que ela não necessita de um equipamento sofisticado para ser realizada; tem um baixo custo de implementação; apresenta certa facilidade de controle de parâmetros e apresenta poucas restrições de formato geométrico de peça a ser revestida (LIU *et al.*, 2020; RAHIMI *et al.*, 2018; XIANG *et al.*, 2017).

Diante do exposto o presente trabalho propôs desenvolver e caracterizar revestimentos super-hidrofóbicos à base de níquel aplicados sobre aço carbono, através do processo de eletrodeposição, visando alcançar características autolimpeza e de proteção anticorrosiva.

2 OBJETIVOS

Nesta seção serão apresentados os objetivos gerais e específicos.

2.1 OBJETIVO GERAL

Desenvolver e caracterizar revestimentos super-hidrofóbicas de níquel aplicados sobre aço carbono ASTM A36 via processo de eletrodeposição, visando obter superfícies com propriedades autolimpantes e anticorrosivas.

2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Obter revestimentos de níquel com características super-hidrofóbicas por meio de diferentes rotas de eletrodeposição;
- Avaliar o efeito da associação do ácido mirístico como agente redutor de energia de superfície junto ao revestimento de níquel;
- Analisar a morfologia dos revestimentos visando identificar a estrutura hierárquica MNM formada, por meio de microscopia eletrônica de varredura;
- Avaliar a composição dos revestimentos por meio de análises de espectroscopia dispersiva de raios X, difração de raios X e espectroscopia de infravermelho;
- Confirmar a natureza super-hidrofóbica dos revestimentos obtidos, através da determinação dos ângulos de contato;
- Investigar a resistência à corrosão dos revestimentos através de ensaios eletroquímicos de polarização linear e espectroscopia de impedância eletroquímica.

3 JUSTIFICATIVA

Os aços carbono são utilizados em diversos setores industriais, visto que são relativamente baratos quando comparados a outros aços ligados e possuem propriedades mecânicas adequadas, dentre as quais, boa conformabilidade e soldabilidade (LIU *et al.*, 2020). No entanto, quando sujeitos a condições severas de salinidade, umidade, pH, temperatura, entre outros, tornam-se bastante susceptíveis à corrosão (YASIN *et al.*, 2017).

Estima-se que um quinto do aço produzido é destinado à reposição de estruturas atingidas pela corrosão (GENTIL, 2012). Uma vez que diversos setores da economia sofrem com as perdas de vida útil e até com as falhas de peças e estruturas ocasionadas pela corrosão, fabricar materiais que combinem as propriedades mecânicas do aço a um comportamento de resistência à corrosão superior, tem sido foco de interesse constante para o setor acadêmico e industrial.

Revestimentos são métodos protetivos que são utilizados para aumentar o tempo de vida do material exposto aos processos de corrosão e desgaste (ZHANG; LI; JI, 2019).

Revestir o aço com um revestimento super-hidrofóbico é uma alternativa interessante para melhorar a característica anticorrosiva do mesmo. Uma vez que superfícies super-hidrofóbicas, por minimizarem o contato que a água faz com o material, dificultam a troca de íons tão necessárias para que o processo de corrosão ocorra (DALAWAI *et al.*, 2020).

No entanto, não é apenas a característica anticorrosiva das superfícies super-hidrofóbicas o objeto de interesse por parte dos pesquisadores. Na verdade, elas apresentam uma série de outras propriedades que têm grandes potenciais de aplicações, como por exemplo: autolimpeza, anti-incrustação, anticongelamento, separação de água e óleo (IJAOLA; FARAYIBI; ASMATULU, 2020).

Ao longo dos últimos anos, diversos pesquisadores vêm fabricando superfícies super-hidrofóbicas por meio de diferentes técnicas, entretanto, muitas dessas técnicas exigiam equipamentos caros e sofisticados e/ou parâmetros difíceis de controlar (YANG; LIU; TIAN, 2019). A técnica de eletrodeposição, por outro lado, apresenta-se como uma alternativa de menor custo e maior facilidade de implementação (KHORSAND; RAEISSI; ASHRAFIZADEH, 2014). Outra vantagem deste processo é o tempo de fabricação de superfícies super-hidrofóbicas, que é mais curto quando comparado ao de outras técnicas. Além disso, o processo de eletrodeposição não apresenta limitações quanto à geometria do

substrato, sendo possível obter revestimentos uniformes, independentemente da geometria da peça. (ESMAILZADEH *et al.*, 2015).

Uma vez que as peças de aço são industrialmente fabricadas para compor estruturas dos mais diversos formatos, utilizar a eletrodeposição, que não restringe o formato da peça, com finalidade de fabricar revestimentos super-hidrofóbicos para peças de aço, pode se tornar uma possibilidade acessível na resolução de problemas relacionados ao processo de corrosão nesse material.

4 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Nesta seção, serão apresentados os temas necessários para o entendimento do trabalho.

4.1 SUPER-HIDROFOBICIDADE

Super-hidrofobicidade é um fenômeno de superfície que está relacionado à propriedade de molhabilidade (LIU *et al.*, 2020).

4.1.1 Super-hidrofobicidade Encontrada na Natureza

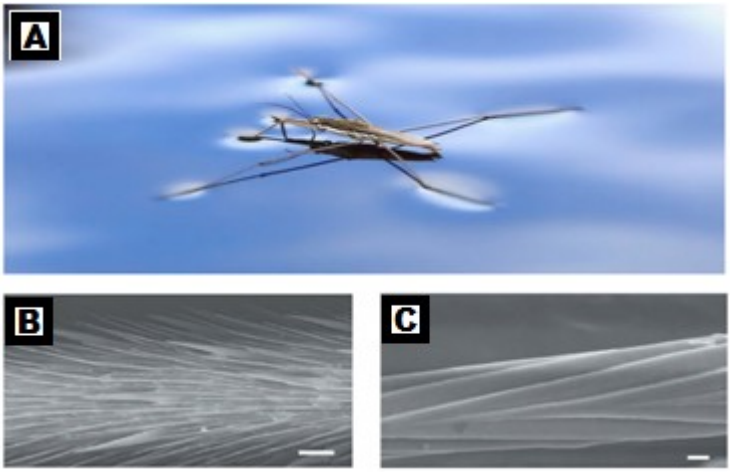
Ao longo de seu desenvolvimento, a humanidade vem tentando mimetizar a natureza, pois sempre enxergou nela uma fonte inspiradora para o desenvolvimento de novos materiais ou sistemas (LIRAVI *et al.*, 2020).

O intuito de imitar as SSHF naturais fez com que muitos pesquisadores desenvolvessem superfícies super-hidrofóbicas artificiais nas últimas décadas (IJAOLA; FARAYIBI; ASMATULU, 2020).

Na década de 90 um grupo de cientistas estudaram as estruturas superficiais e molhabilidade de 97 asas de insetos. Eles relataram animais com asas altamente hidrofóbicas dentre esses animais: efemerópteros, libélulas, diferentes tipos de moscas, borboletas e mariposas. A propriedade autolimpante das asas super-hidrofóbicas ajudava esses animais a aumentar sua capacidade de voo ao impedir com que partículas de sujeira ficassem impregnadas nelas (WAGNER; NEINHUIS; BARTHLOTT, 1996).

Outro notável exemplo da aplicação da super-hidrofobicidade no reino animal é o caso do inseto water-strider. As pernas do “water-strider” representado na Figura 1, também conhecido como aranha d’água, são cobertas com um grande número de pelos micrométricos orientados com ranhuras nanométricas. Essas estruturas hierárquicas presentes nas pernas desse inseto dão a elas características super-hidrofóbicas e permitem com que o inseto caminhe sobre a água (GAO; JIANG, 2004).

Figura 1-(a) Inseto water-strider, (b) Imagem de MEV da pata do inseto, (c) Imagem de MEV da perna do inseto



Fonte: Gao; Jiang (2004)

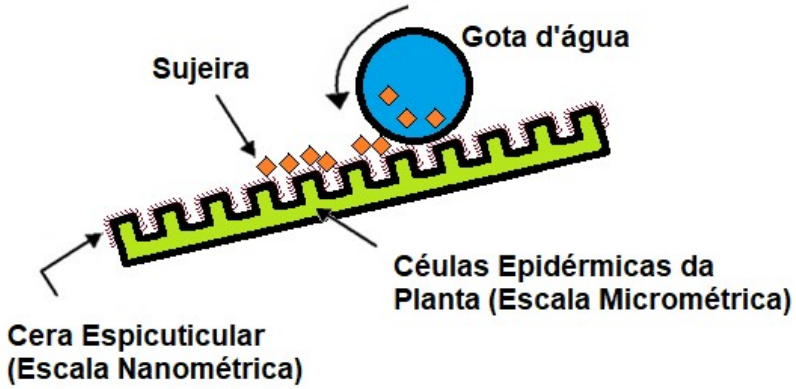
4.1.1.1 Flor de Lótus

A ligação com a pureza e a importância no sentido filosófico da Flor de Lótus para as religiões orientais, faz dela o mais emblemático dos exemplos de super-hidrofobicidade encontrado na natureza.

A característica autolimpante das folhas de Lótus despertou nos pesquisadores um interesse particular sobre o estudo da super-hidrofobicidade (LIU *et al.*, 2020). A rugosidade superficial da planta fornece um regime de Cassie-Baxter onde apenas 3% da área de superficial da gota de água toca a sua superfície (RASOULI *et al.*, 2021). A estrutura hierárquica de rugosidade (micro-nano-rugosidade) somada à cera espicuticular dessa planta garantem à ela um estado de molhabilidade super-hidrofóbico (SHF) (MAEDA *et al.*, 2019).

Apesar de viver em ambientes que podem estar poluídos a planta de Lótus permanece limpa e livre de qualquer tipo de contaminação (TAM; PALUMBO; ERB, 2016). A Figura 2 representa como uma gota de água se comporta sobre a superfície dessa planta.

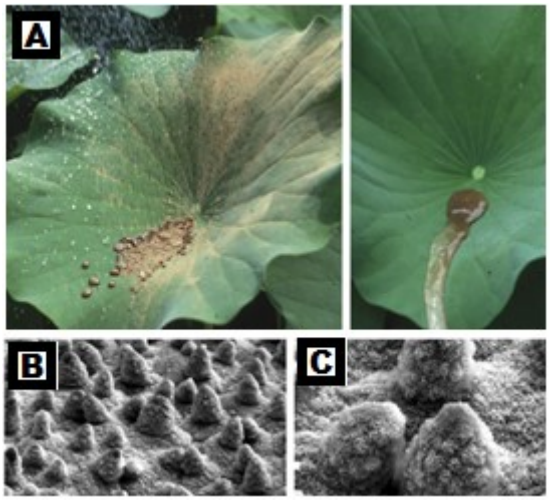
Figura 2- Modelo de representação da Flor de Lótus.



Fonte: O Autor (2022)

Darmanin e Guittard (2015) verificaram por meio de caracterizações na folha de Lótus uma estrutura hierárquica de rugosidade como pode ser visto na Figura 3.

Figura 3- (a) Efeito auto limpante da planta de lótus, (b) Imagem de MEV da estrutura morfologica da superfície da planta de lótus ampliada 5000x, (c) Imagem de MEV da estrutura morfologica da superfície da planta de lótus ampliada 10000x.



Fonte: Darmanin; Guittard (2015)

Para melhor entendimento da super-hidrofobicidade, faz-se necessário explicar o conceito e definir alguns parâmetros que envolvem a propriedade de molhabilidade que é de grande relevância no estudo das superfícies sólidas (LI *et al.*, 2019).

4.1.2 Molhabilidade

A molhabilidade é o fenômeno de superfície que explica o espalhamento da água sobre um substrato sólido (LUZ; RIBEIRO; PANDOFELLI, 2008). A molhabilidade é a

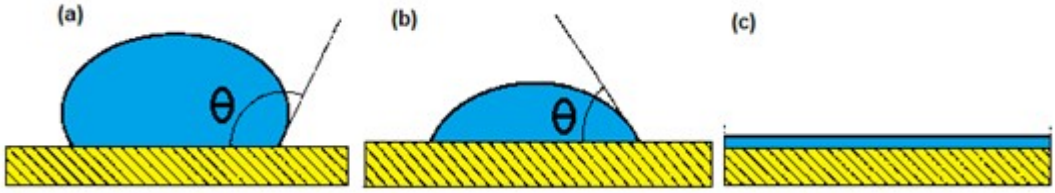
capacidade da água de se espalhar sobre uma superfície sólida (IJAOLA). Seu estudo permite entender o comportamento do contato de uma fase líquida com uma superfície sólida (LI *et al.*, 2019).

Numa superfície sólida, a gota de água pode rapidamente se espalhar formando um filme sobre ela, o que denota uma característica de hidrofilicidade. Por outro lado, a gota pode permanecer na forma similar a uma esfera e facilmente rolar sobre a superfície, o que denota uma característica de hidrofobicidade (LIU *et al.*, 2020). Dentro desse aspecto, existem superfícies que praticamente não molham, ou seja, quase não há interação entre a água e ela (LUZ; RIBEIRO; PANDOFELLI, 2008).

Hidrofilicidade e hidrofobicidade são termos referentes à propriedade de molhabilidade que são comumente utilizados para descreverem a relativa afinidade da gota de água para com a superfície sólida considerada (VAZIRINASAB; JAFARI; MOMEN, 2018).

A Figura 4 mostra como uma gota se espalha sobre um substrato sólido. Sendo a Figura 4 (a) a situação de menor espalhamento, Figura 4 (b) a situação de espalhamento intermediário e a Figura 4 (c) a situação de maior espalhamento.

Figura 4-(a) menor grau de molhamento, (b) grau de molhamento intermediário, (c) maior grau de molhamento.



Fonte: O Autor (2022)

Denominado como molhamento ou umedecimento, o espalhamento de líquidos sobre substratos sólidos está associado à interação efetiva entre as moléculas do líquido e da amostra sólida. Sendo assim, tanto a natureza físico-química do substrato sólido quanto a natureza da água afetam diretamente o fenômeno da molhabilidade (BONN *et al.*, 2009).

O fenômeno da molhabilidade é explicado com base na relação entre os parâmetros de: energia de superfície, tensão superficial e ângulo de contato (HOODA *et al.*, 2020).

4.1.2.1 Energia de Superfície e Tensão Superficial

A energia de superfície, em geral, é caracterizada como excesso de energia presente nos átomos de uma dada superfície, devido à diferença de energia entre esses átomos superficiais e os da região interna (ZHANG; XU, 2021).

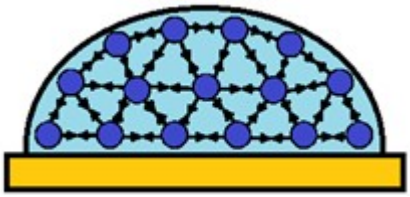
No que diz respeito ao estudo da termodinâmica, energia de superfície e tensão superficial são dois conceitos distintos embora estritamente relacionados. Ambos têm a mesma dimensão e descrevem as propriedades de interface na perspectiva de energia e força, respectivamente. Especialmente em condições de equilíbrio, isto é, quando a pressão e a temperatura do sistema são constantes, as duas grandezas podem ser consideradas iguais (LIU *et al.*, 2020).

A gota de um líquido, em relação a uma superfície considerada, tem um comportamento que dependerá dos efeitos da força gravitacional e da tensão superficial (YUAN; LEE, 2013).

Considerando uma gota de água sendo depositada numa dada superfície, as forças de atração e repulsão das moléculas no interior do líquido se anulam de modo que elas se encontram em equilíbrio. As moléculas superficiais não estão em equilíbrio e sofrem com a atração das moléculas interiores, e isso é a causa do encolhimento da gota em direção ao seu interior. Por outro lado, a força gravitacional tende a espalhar a gota na superfície. Portanto, quando os efeitos da força gravitacional são dominantes a gota tende a se espalhar na superfície, no contrário, quando a tensão superficial é dominante a gota tende a manter sua forma esférica (LIU *et al.*, 2020).

A natureza sempre tende a um estado de mínima energia, por isso que uma gota de um líquido tende a se formar esfericamente, pois, para um mesmo volume considerado, esta é a forma geométrica que tem a menor área superficial. Da mesma maneira, a adesão de um material sobre outro será tanto maior quanto maiores forem as energias de superfícies envolvidas (YAO *et al.*, 2020).

Figura 5- Forças intermoleculares de uma gota de líquido sobre uma superfície sólida.



Fonte: O Autor (2022)

Existe um equilíbrio entre as forças de atração molecular e dispersão termocinética, em todas as direções, nas moléculas internas de um líquido considerado como é mostrado na Figura 5. Porém, não existe esta simetria de forças nas moléculas superficiais de modo que nessa região existe uma tensão superficial, responsável por gerar uma maior energia na parte superficial do líquido considerado (YUAN; LEE, 2013).

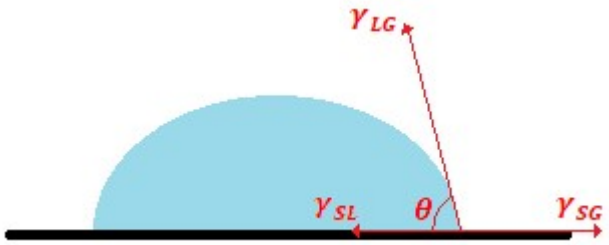
4.1.2.2 Ângulo de Contato

O ângulo de contato é um dos parâmetros de maior relevância no estudo da molhabilidade (LIRAVI *et al.*, 2020). Ele é definido como sendo o ângulo onde a interface líquido-gasosa encontra a superfície sólida. Esse ângulo geralmente é usado para classificar a molhabilidade da superfície considerada em relação a um líquido específico e corresponde a um critério estático (YAO *et al.*, 2020).

Este parâmetro atua como sendo um limite divisor da molhabilidade das superfícies, sendo consideradas superfícies hidrofílicas aquelas cujo ângulo de contato com a gota de água é inferior a 90° e hidrofóbicas aquelas cujo ângulo de contato com a gota de água é superior a 90° (LIU *et al.*, 2020).

O ângulo de contato intrínseco é o ângulo de contato que um líquido faria com uma superfície sólida ideal (isto é: rígida, plana, quimicamente homogênea, insolúvel e não reativa). O ângulo de contato aparente é o ângulo entre o plano da superfície sólida real e o plano tangente à interface líquido-gasosa (VAZIRINASAB; JAFARI; MOMEN, 2018). A Figura 6 mostra a representação do ângulo de contato θ:

Figura 6-Representação do ângulo de contato.



Fonte: O Autor (2022)

4.1.2.3 Histerese do Ângulo de Contato

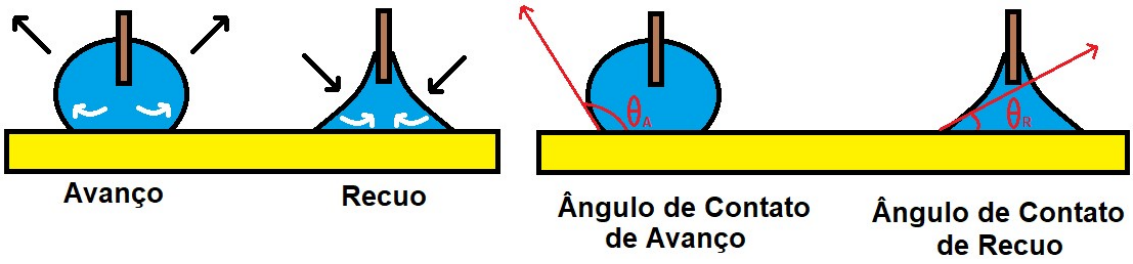
Outro importante parâmetro que caracteriza a molhabilidade é a histerese do ângulo de contato (MAKKONEN, 2017). A histerese do ângulo de contato representa a diferença entre o avanço e o recuo do ângulo de contato e é considerado um critério dinâmico da molhabilidade (LIU *et al.*, 2020). Esse fenômeno está associado à capacidade da gota aderir à superfície. Uma histerese alta significa forte aderência da gota à superfície (GAO; MCCARTHY, 2006). Muitos métodos e técnicas foram desenvolvidos para medir a histerese do ângulo de contato dentre eles pode-se destacar o método do ângulo de inclinação, e o método do ângulo de avanço/recuo (ZHANG *et al.*, 2008).

4.1.2.3.1 Método da Adição/Remoção do Líquido

A gota de água é depositada em uma superfície sólida, usando uma agulha ou tubo capilar para aumentar seu volume. A

Figura 7 esquematiza o método. No início, a área de contato entre a superfície sólida e a gota é uniforme, mas o ângulo de contato aumenta à medida que o líquido é adicionado até atingir um valor crítico, ou seja, o ângulo de contato de avanço. Enquanto isso, durante a remoção gradual do líquido da gota, o ângulo de contato decresce até deixar a superfície. O ângulo de contato medido imediatamente antes disso é denominado ângulo de contato de recuo. A diferença entre o ângulo de contato de avanço e o ângulo de contato de recuo resulta na histerese do ângulo de contato (IJAOLA; FARAYIBI; ASMATULU, 2020).

Figura 7- Método da Adição Remoção.

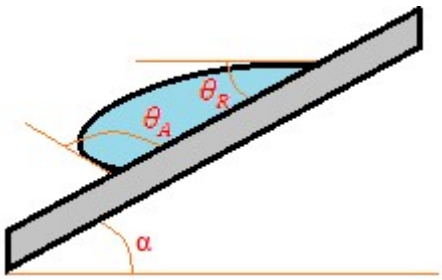


Fonte: O Autor (2022)

4.1.2.3.2 Método do Deslizamento

Um método de bastante relevância na avaliação da molhabilidade de uma determinada superfície é do ângulo de deslizamento (ZHANG *et al.*, 2008). O ângulo de deslizamento mede o quanto uma gota adere a uma superfície (GAO; MCCARTHY, 2006). Ele é definido como o ângulo crítico em que a gota de água começa a deslizar sobre superfície em que ela se encontra (VAZIRINASAB; JAFARI; MOMEN, 2018).

Figura 8- Representação do ângulo de Deslizamento.



Fonte: O Autor (2022)

O ângulo de deslizamento representado na Figura 8 pela letra α pode ser calculado através da Equação 1 e corresponde à inclinação da superfície na qual a gota irá rolar. Esse ângulo é medido na iminência de rolamento ou deslizamento da gota. θ_A e θ_R são os ângulos de avanço e de recuo. A aceleração da gravitacional é dada por g, m é a massa da gota e w é o diâmetro da gota, enquanto γ_{LV} é a tensão superficial do líquido-vapor (YUAN; LEE, 2013).

$$\sin \alpha = \frac{w\gamma_{LV}}{mg}(\cos \theta_A - \cos \theta_R) \qquad (1)$$

4.1.2.4 Modelos Empíricos

Nas últimas décadas, a molhabilidade de superfícies sólidas tem sido alvo de muitos estudos (VAZIRINASAB; JAFARI; MOMEN, 2018). Dentre os modelos propostos para explicar esse fenômeno destacam-se: o modelo de Young, o modelo de Wenzel e o modelo de Cassie-Baxter (LIRAVI *et al.*, 2020).

4.1.2.4.1 Modelo de Young

Os primeiros estudos teóricos sobre a molhabilidade de superfícies sólidas datam do século XIX. Em 1804, Thomas Young, um cientista britânico, propôs uma relação entre o ângulo de contato e as tensões superficiais (LIU *et al.*, 2020). A Equação 2 proposta por Young mostra que o dito ângulo contato intrínseco de Young depende somente das tensões superficiais (VAZIRINASAB; JAFARI; MOMEN, 2018). Porém essa equação só é válida em superfícies lisas e quimicamente homogêneas (LIRAVI *et al.*, 2020).

$$\cos\theta_Y = \frac{\gamma_{SG} - \gamma_{SL}}{\gamma_{LG}} \tag{2}$$

Onde Θ_y é o ângulo de contato da água em estado de equilíbrio, γ se refere as tensões interfaciais de superfície e os subscritos S, L e G correspondem as fases sólida, líquida e gasosa respectivamente (YAO *et al.*, 2020).

4.1.2.4.2 Modelo de Wenzel

Muitos pesquisadores, especialmente Wenzel, se esforçaram para estabelecer uma relação entre tensões superficiais ângulo de contato e rugosidade (VAZIRINASAB; JAFARI; MOMEN, 2018).

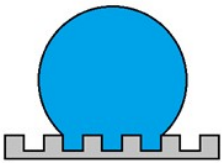
Wenzel propôs um modelo em que a gota de água fica completamente imersa nas ranhuras da superfície fazendo com que a área de contato entre a superfície e a gota de água aumente (LIU *et al.*, 2020). A relação matemática entre a rugosidade, tensões superficiais e ângulo de contato está expressa na Equação 3 de Wenzel (LIRAVI *et al.*, 2020).

$$\cos\theta_w = r\frac{\gamma_{SG} + \gamma_{SL}}{\gamma_{LG}} = \mathrm{r}\cos\theta_Y \tag{3}$$

O que difere da equação de Young é fator r que é a rugosidade superficial e que é definido pela razão entre área superficial e a área das projeções geométricas superficiais. O ângulo de contato de Wenzel é dito ângulo de contato aparente (LIU *et al.*, 2020).

No entanto, o modelo de Wenzel só é aplicado a superfícies de composição uniforme (LIU *et al.*, 2020). A Figura 9 mostra o regime de molhabilidade de Wenzel.

Figura 9-Regime de Molhabilidade de Wenzel.



Fonte: O Autor (2022)

4.1.2.4.3 Modelo de Cassie-Baxter

Cassie-Baxter propuseram um modelo em que a gota de água não está imersa nas ranhuras superficiais, mas estaria localizada numa superfície heterogênea composta de fases sólida, líquida e gasosa (LIU *et al.*, 2020). Num estado de molhabilidade heterogêneo como o proposto por Cassie-Baxter o ar fica armazenado nas ranhuras superficiais, o que impede a gota penetrar (VAZIRINASAB; JAFARI; MOMEN, 2018). Isso resulta na minimização da área de contato entre a água e a superfície sólida (LIRAVI *et al.*, 2020). Nesse modelo, o ângulo de contato é influenciado por duas fases distintas: uma interface líquido-sólido e uma interface liquido-vapor, onde cada uma delas contribui com um ângulo de contato diferente. De modo que, o ângulo de contato aparente é a soma de todas as contribuições das diferentes fases como mostra a Equação 4 (LIU *et al.*, 2020).

$$\cos\theta_{CB} = f_1 \cos\theta_1 + f_2 \cos\theta_2 \quad (4)$$

Onde θ_{CB} é o ângulo de contato aparente, f_1 é a fração da superfície de contato entre a fase sólida e líquida f_2 é a fração da superfície de contato entre a fase líquida e a fase gasosa e θ_1 e θ_2 são os ângulos de contato das fase 1 e 2 respectivamente (LIU *et al.*, 2020).

No regime de molhabilidade heterogêneo, a gota de água fica parte em contato com superfície sólida e parte em contato com o ar que fica armazenado entre as cavidades da superfície sólida (LIRAVI *et al.*, 2020). Por não adentrar nas cavidades o ângulo de contato fração da superfície de contato da gota com o ar é de 180º, ou seja, θ_2 é igual a 180°. Como f_1 e f_2 são as frações da superfície de contato, a soma desses termos é igual a 1. Ou seja, a soma

das frações da superfície de contato considerada é igual a 100% dela, e isto está explicito nas Equações 5, 6 e 7 (LIU *et al.*, 2020).

$$f_1 + f_2 = 1 \tag{5}$$

$$\cos\theta_{CB} = f_1 \cos\theta_1 + f_2 \cos(180°) \tag{6}$$

$$\cos\theta_{CB} = f_1 \cos\theta_1 - f_2 \tag{7}$$

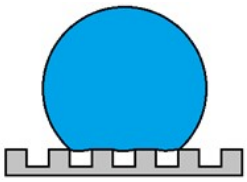
Os efeitos do fator de rugosidade são considerados quando a área da parte molhada da superfície for igual ou maior que sua projeção plana. A Equação 8, a equação de Cassie-Baxter é dada por (LIRAVI *et al.*, 2020):

$$\cos\theta_{CB} = r_S f_S \cos\theta_1 - (1 - f_S) \tag{8}$$

Onde f_S é a fração da superfície de contato da gota com a superfície do sólido, (1- f_S) é a fração da superfície de contato da gota com os bolsões de ar armazenados na rugosidade superficial da superfície sólida, e r_S é o fator de rugosidade da superfície sólida (VAZIRINASAB; JAFARI; MOMEN, 2018).

Essa equação é um modelo matemático que simula ângulo de contato aparente para um regime de molhabilidade heterogêneo (LIRAVI *et al.*, 2020). A Figura 10 mostra o regime de molhabilidade de Cassie-Baxter.

Figura 10- Regime de Molhabilidade de Cassie-Baxter.



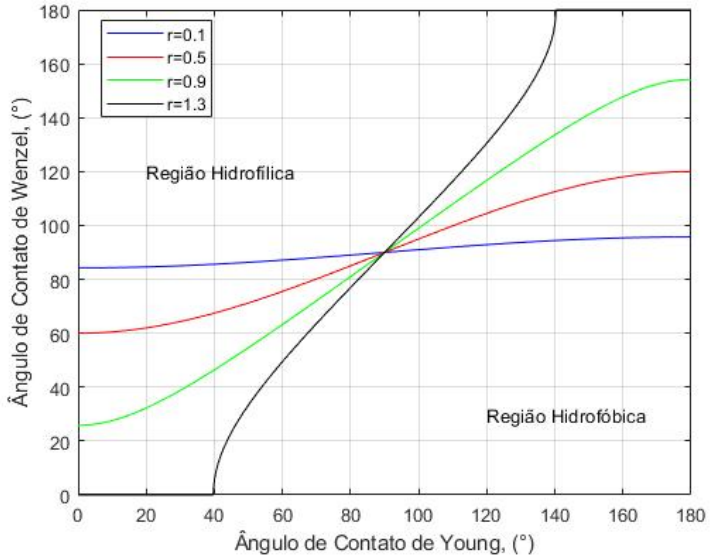
Fonte: O Autor (2022)

4.1.2.5 Relação entre Molhabilidade e Rugosidade

A molhabilidade de uma superfície é consideravelmente afetada pela rugosidade e morfologia da superfície (YAO *et al.*, 2020).

A Figura 11 mostra a relação entre o ângulo de contato intrínseco (Young) e o ângulo de contato aparente (Wenzel), considerando um sistema de molhabilidade homogêneo.

Figura 11-Ângulo de contato de Wenzel versus Ângulo de contato de Young.



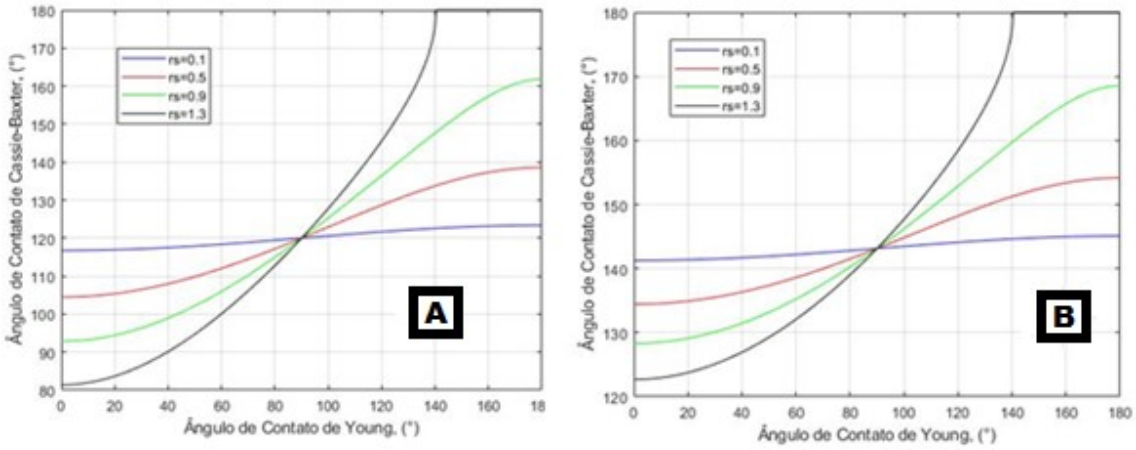
Fonte: O Autor (2022)

Pela análise do gráfico nota-se que o aumento da rugosidade leva a um aumento do ângulo de contato aparente na região hidrofóbica e a uma diminuição no ângulo de contato aparente na região hidrofílica. Pode-se concluir que o aumento da rugosidade atua no sentido de aumentar a hidrofobicidade de superfícies hidrofóbicas e aumentar a hidrofilicidade de superfícies hidrofílicas, (LIU *et al.*, 2020).

Uma reduzida fração da área de contato superficial entre a gota e a fase sólida associada a uma alta rugosidade, são fatores que somados atuam no sentido de aumentar a hidrofobicidade das superfícies no regime de Cassie-Baxter (YAO *et al.*, 2020).

As Figura 12(a) e (b) mostram a relação entre o ângulo de contato intrínseco (Young) e o ângulo de contato aparente (Cassie-Baxter), considerando um regime de molhabilidade heterogêneo onde apenas 50% e 25% da área de contato superficial da gota toca a fase sólida, respectivamente.

Figura 12-Ângulo de Contato de Cassie-Baxter versus Ângulo de Contato de Young: (a) para fs=0,5; (b) para fs=0,25.



Fonte: O Autor (2022)

Pela análise dos gráficos, nota-se que tanto a diminuição área de contato sólido-líquida quanto o aumento da rugosidade levam a um aumento do ângulo de contato de Cassie-Baxter, ou seja, o caráter hidrofóbico da superfície.

4.1.2.6 Estado Especial de Molhabilidade

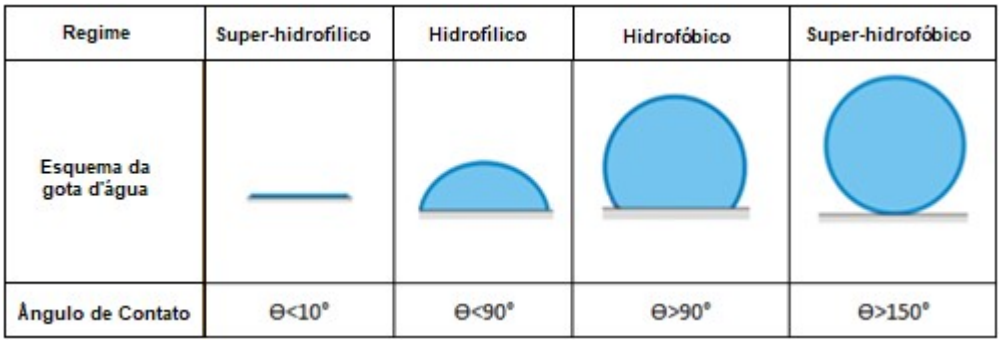
Dois casos extremos da molhabilidade são a super-hidrofobicidade e a super-hidrofilicidade, que tem atraído bastante atenção dos pesquisadores, sobretudo pelo potencial de suas aplicações (LI *et al.*, 2019).

No regime de molhabilidade de Cassie-Baxter, pode-se alcançar a super-hidrofobicidade quando o ar fica aprisionado numa estrutura morfológica superficial pecular, conhecida como estrutura hierárquica (RASOULI *et al.*, 2021). A presença da camada de ar reduz significativamente a área de contato entre a gota d'água e a superfície sólida, o que consequentemente traz várias propriedades para diferentes aplicações. Por exemplo, uma gota de água pode rolar facilmente quando a superfície é inclinada, ainda que em pequenas inclinações, proporcionando propriedades auto-limpantes (ZHANG *et al.*, 2012).

Superfícies cujo ângulo de contato são maiores que 150 ° e histerese de ângulo de contato inferior a 5° são denominadas superfícies super-hidrofóbicas (VAZIRINASAB; JAFARI; MOMEN, 2018). Elas apresentam características interessantes destacando-se: autolimpeza, resistência à corrosão, anticongelamento, e de baixa resistência ao fluxo

(XIANG *et al.*, 2017). A Figura 13 mostra a escala de molhabilidade de uma gota de água sobre substrato sólido.

Figura 13- Molhabilidade das Superfícies



Fonte: O Autor (2022)

4.1.3 Aplicações Demandadas de Superfícies Super-hidrofóbicas

De acordo com Zhang e Lv (2015) várias são as motivações para o desenvolvimento artificial de superfícies super-hidrofóbicas, pois as aplicações dessas de superfícies são muito vastas, podendo ser citadas e resumidas no Quadro 1.

Quadro 1- Propriedades e Aplicações das superfícies SHF.

Propriedade	**Aplicação**
Anticongelamento	Inibem o acúmulo de cristais de gelo nas células fotovoltaicas e nas linhas de transmissão de energia elétrica;
Anticorrosão	Aplicações estruturais em ambientes marítimos por possuírem maior resistência à corrosão
Separador de óleo e água	Indústria de petróleo e acidentes ambientais associados a derramamentos
Autolimpeza	Impedir ou evitar que partículas de poeira permaneçam depositadas nas superfícies das células fotovoltaicas
Anti-incrustantes	Melhorando a transferência de calor e apresentando também efeito antibacteriano

Fonte: (ZHANG; LV, 2015).

4.1.4 Relação Entre a Super-Hidrofobicidade e as Propriedades Anticorrosivas

Metais e suas ligas são materiais vastamente utilizados na engenharia. Porém, apesar de suas diversas propriedades interessantes como: ductilidade, resistência mecânica e

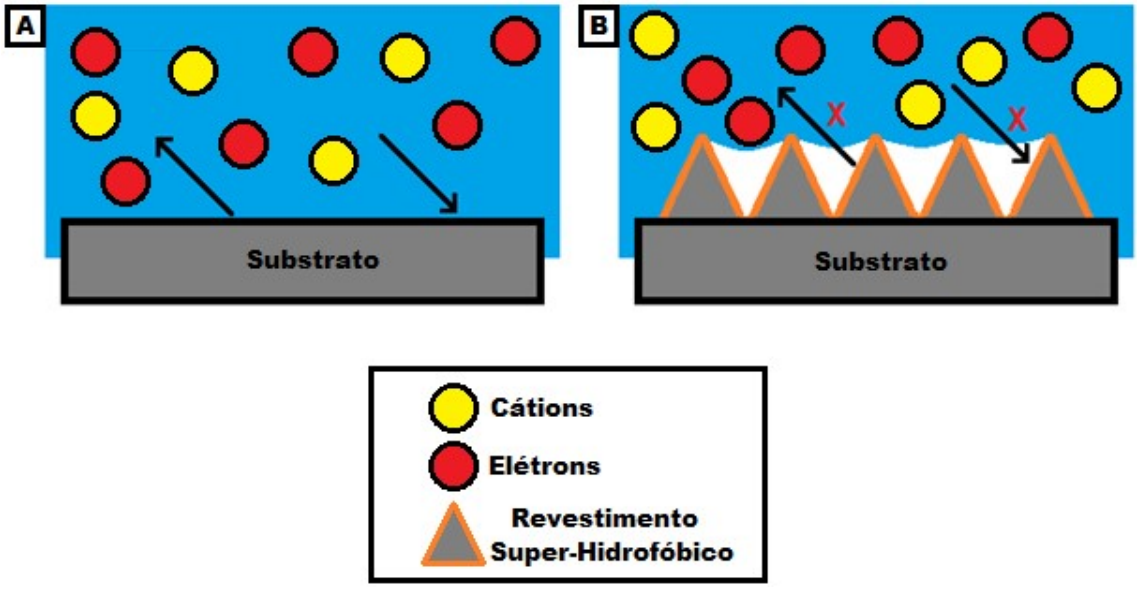
condutividade, esses materiais são susceptíveis à corrosão, o que limita suas aplicações (VAZIRINASAB; JAFARI; MOMEN, 2018).

Corrosão é o processo de degradação ou destruição de um material devido a reações de natureza química ou eletroquímica de um material com o meio ao qual está exposto (MOHAMED; ABDULLAH; YOUNAN, 2015). A corrosão pode produzir falhas prematuras nos componentes metálicos, o que resulta em perdas financeiras, contaminação ambiental, acidentes e até morte de pessoas (ZHANG *et al.*, 2012).

Existem muitas técnicas utilizadas para prevenir o processo de corrosão em metais, uma delas é aplicação de revestimentos com propriedades anticorrosivas sobre o substrato de interesse (KHORSAND; RAEISSI; ASHRAFIZADEH, 2014).

Os revestimentos super-hidrofóbicos, em substratos metálicos, têm mostrado uma considerável resistência à corrosão em meios altamente agressivos (MOHAMED; ABDULLAH; YOUNAN, 2015). Esses revestimentos podem armazenar o ar em suas rugosidades MNM, o que atribui à superfície uma forte repelência a água, dificultando a ocorrência do processo de corrosão na superfície (LIU *et al.*, 2020). Uma vez que se minimize o contato da gota com a superfície revestida, as reações de oxidação e redução serão dificultadas, reduzindo assim, o processo de corrosão como um todo (IJAOLA; FARAYIBI; ASMATULU, 2020). No mais, o ar retido nas rugosidades superficiais pode prevenir processos corrosivos mesmo em ambientes agressivos como o ambiente marítimo, como pode ser visto na Figura 14, porque impede que os íons cloreto da água do mar ataque a superfície do metal, oferecendo um novo mecanismo eficiente anticorrosivo (MOHAMED; ABDULLAH; YOUNAN, 2015).

Figura 14- (a) Substrato hidrofílico em meio corrosivo, (b) Substrato super-hidrofóbico em meio corrosivo.



Fonte: O Autor (2022)

Revestimentos que atribuem a super-hidrofobicidade às superfícies, e portanto propriedades anticorrosivas à elas, têm sido desenvolvidos com relativo sucesso através de diversos métodos e aplicados para diversos substratos (VAZIRINASAB; JAFARI; MOMEN, 2018).

4.1.5 Durabilidade das Superfícies Super-hidrofóbicas Artificiais

As principais dificuldades enfrentadas quando se trata de superfícies super-hidrofóbicas é a vida útil dos revestimentos e durabilidade da propriedade de super-hidrofobicidade sob condições ambientais adversas (WEN; GUO; LIU, 2017). Sendo assim, pesquisas têm sido voltadas para melhoramento da durabilidade, sendo introduzidos novos materiais e metodologias, de modo a superar essas desvantagens (DALAWAI *et al.*, 2020).

Recentemente, vários estudos enunciaram a integridade mecânica dos filmes super-hidrofóbicos e avaliaram sua robustez e resistência à abrasão. A resistência à abrasão foi determinada medindo a mudança no ângulo de contato estático, CA, histerese e o coeficiente de rugosidade da superfície antes e após a superfície ser submetida ao processo de desgaste (DALAWAI *et al.*, 2020).

A título de exemplificar, Bai e Zhang (2019) fabricaram com sucesso um revestimento composto de óxido de grafeno reduzido e níquel (Ni) com micro-nanoestruturas em um substrato de aço inoxidável usando o método da eletrodeposição (EDP). Os resultados

mostraram que o revestimento é super-hidrofóbico com ângulo de contato com a água de 162,7 ° e ângulo de deslizamento de 2,5°. É importante ressaltar que o revestimento ainda mantém a excelente autolimpeza e super-hidrofobicidade, com ângulo de contato com a água de 155,8° e ângulo de deslizamento de 5,9°, mesmo após cem ciclos de abrasão mecânica, através de um sistema criado por esses pesquisadores, composto por uma lixa d'água que pode se mover para frente e para trás e um bloco metálico posto sobre ela para gerar um peso. Esse sistema atua como um agente agressor do objeto de estudo no ensaio de abrasão. Enquanto isso, o revestimento também exibe bom desempenho anticorrosivo em solução de NaCl 3,5%, com eficiência de inibição de 99,98%.

No mais, a busca pela durabilidade das superfícies tem sido um fator de extremo interesse por parte dos pesquisadores, pois quanto mais duradoura for a característica super-hidrofóbica dessas superfícies mais eficientes serão as propriedades auto limpantes e anticorrosivas (DALAWAI *et al.*, 2020).

4.1.6 Fabricação de Superfícies Super-hidrofóbicas Artificiais

As promissoras propriedades de autolimpeza, o chamado "efeito de lótus", geraram interesse de pesquisa no desenvolvimento de superfícies super-hidrofóbicas artificiais (ZHANG *et al.*, 2012). De acordo com as investigações experimentais na superfície da folha de lótus, verificou-se que a presença de estruturas hierárquicas e cera espicuticular hidrofóbica são fatores essenciais para a formação da super-hidrofobicidade (MAEDA *et al.*, 2019). Portanto, superfícies super-hidrofóbicas artificiais foram projetadas e preparadas com base no princípio de combinar rugosidade hierárquica com materiais de baixa energia superficial (XU *et al.*, 2020).

Na fabricação de superfícies super-hidrofóbicas, um fator é bastante significativo: a estrutura química do material a ser trabalhado. Por exemplo, para materiais poliméricos hidrofóbicos inerentemente, como é o caso do Teflon, a SSHF pode ser obtida por meio da modificação de textura da superfície, ou seja, da atribuição de maior rugosidade a superfície do material polimérico. Por outro lado, para alguns materiais que são inerentemente hidrofílicos, tanto a mudança da morfologia física da superfície quanto a diminuição da energia livre de superfície são primordiais para a fabricação de uma SSHF (LIRAVI *et al.*, 2020).

Até o momento, vários esforços foram feitos para fabricar superfícies super-hidrofóbicas imitando as naturais. Para isso várias técnicas tem sido utilizadas, tais como: sol-gel, 3D pitting, ataque químico, deposição por vapor químico e automontagem. Muitas dessas técnicas são de implementação complexa e caras, limitando suas aplicações industriais em grande escala (BAI; ZHANG, 2019).

Por outro lado, a EDP tem se mostrado uma eficiente técnica na produção de superfícies super-hidrofóbicas, uma vez que apresenta fácil controle de parâmetros e relativamente, baixo custo de implementação. Essas vantagens vêm motivando o estudo dessa técnica, como uma alternativa promissora para obtenção de superfícies super-hidrofóbicas (ESMAILZADEH *et al.*, 2015).

Nos últimos anos, a EDP surgiu como uma técnica interessante para a criação de superfícies SHF devido à eficiência, à eficácia de custo e à flexibilidade da técnica (KHORSAND; RAEISSI; ASHRAFIZADEH, 2014). Além disso, EDP é uma técnica adequada para fabricar superfícies SHF de metais, ligas e materiais compostos sem restrições de tamanho e forma (LIU *et al.*, 2020). Também é um processo que é realizado em baixas temperaturas e pode ser realizado em etapa única ou múltiplas etapas para produzir as mudanças na morfologia de superfície do material (TAM; PALUMBO; ERB, 2016).

4.2 ELETRODEPOSIÇÃO

A eletrodeposição ou deposição eletroquímica é uma antiga técnica utilizada para fim de fabricar revestimentos metálicos em substratos condutores (ARULMANI; ANANDAN; ASHOKKUMAR, 2018). É uma das principais técnicas utilizadas na produção comercial de camadas protetoras (TICIANELLI;GONZALES, 2005). Dentre as vantagens da utilização desse método pode-se destacar: custo relativamente baixo de implementação; a facilidade de controle de parâmetros inerentes ao processo; a não restrição geométrica do corpo de prova a ser revestido (LIU *et al.*, 2020). Além disso, apresenta uma condição de trabalho simples para fazer com que e uma grande quantidade de substratos metálicos possam ser revestidos por metais puros, compósitos e ligas (RAI; GUPTA, 2021).

Nos últimos anos essa técnica tem sido bastante utilizada na fabricação de revestimentos super-hidrofóbicos (RAHIMI *et al.*, 2018). A eletrodeposição é considerada uma das técnicas mais promissoras, pois no que diz respeito à confecção de superfícies super-hidrofóbicas, elas fornecem certa facilidade no controle da cinética do crescimento do

revestimento na superfície e também possibilita confeccionar os mais diversos tipos de morfologia de superfície (HOODA *et al.*, 2020).

4.2.1 Princípio Físico-Químico Associado ao Processo

O princípio físico-químico associado ao processo é a eletrólise, mais especificamente a eletrólise aquosa, que utiliza energia elétrica de uma fonte para forçar a ocorrência das reações químicas de oxidação e redução em eletrodos imersos numa solução iônica (HOODA *et al.*, 2020).

4.2.1.1 Eletrodo

Segundo Wolynec (2003) assim que um metal é imerso numa solução aquosa inicia-se a reação de oxidação e redução, representada de forma simples pela Equação 9:

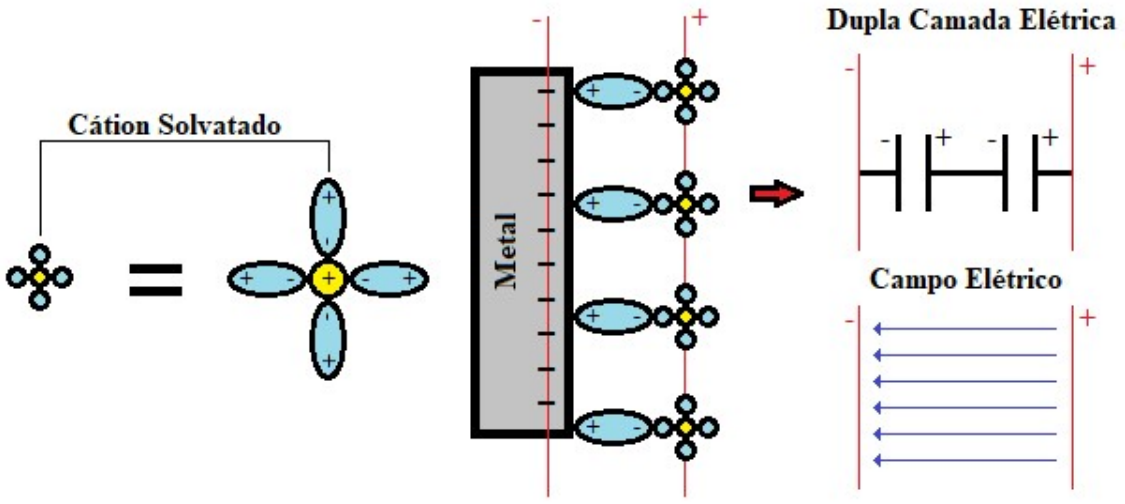
$$Me \leftrightarrow Me^{Z+} + ze \tag{9}$$

No entanto, a forma que melhor representa a reação é representada pela Equação 10. Visto que as moléculas de água são polares, e elas acabam sendo agregadas ao íon por forças de origem eletrostáticas criadas por ele. Essas moléculas de água agregadas constituem a bainha de solvatação do íon.

$$Me + nH_2O \leftrightarrow Me(H_2O)_n^{z+} + ze \tag{10}$$

Inicialmente, logo após a imersão, o lado da reação de desprendimentos dos cátíons metálicos é favorecida (TICIANELLI; GONZALEZ, 2013). Assim sendo, a reação de desprendimento de cátions inicialmente acontece com maior velocidade, e isto gera um excesso de elétrons nas extremidades da superfície metálica imersa. Esses elétrons se acumulam ali por atração eletrostática em relação aos cátions desprendidos. Isto faz com que o metal fique carregado com uma carga oposta à superfície de cátions e cria um campo elétrico entre essas duas superfícies (WOLYNEC, 2003) como mostra a Figura 15:

Figura 15-Configuração da dupla camada elétrica de um eletrodo.



Fonte: O Autor (2022)

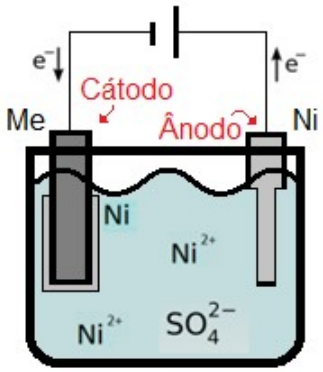
A criação desse campo elétrico atua no sentido de desfavorecer os desprendimentos de cátions, reduzindo a velocidade dessa reação e estabelecendo um equilíbrio dinâmico. Nesse momento é formada a dupla camada elétrica (TICIANELLI; GONZALEZ, 2013).

O sistema composto pelo metal imerso num condutor iônico (eletrólito), é denominado Eletrodo (GENTIL, 2012).

4.2.1.2 Eletrólise

Processo físico-químico que utiliza a energia elétrica de uma fonte de tensão para fazer com que uma reação de oxirredução não espontânea aconteça dentro de uma célula eletroquímica (DARBAND *et al.*, 2020).

Figura 16- Célula Eletroquímica.



Fonte: O Autor (2022)

Como pode ser visto na

Figura 16, o resultado da eletrolise é o consumo do ânodo devido à oxidação e o recobrimento do cátodo devido à redução dos íons presentes na solução. Durante a eletrólise, os cátions sofrem redução no cátodo e os ânions sofrem oxidação no ânodo (RAHIMI *et al.*, 2018). Na eletrólise aquosa, utiliza-se uma substância iônica dissolvida em água dentro da cuba eletrolítica. Assim, antes de se realizar a eletrólise, mistura-se a substância na água para provocar sua dissociação, como mostrado na Equação 11 (NASIRPOURI, 2017).

$$XY_{(s)} + H_2O_{(l)} \rightarrow X_{(aq)}{}^{+} + Y_{(aq)}{}^{-} \quad (11)$$

Além dos íons provenientes da dissolução das espécies, tem-se os íons provenientes da auto-ionização da água, como mostrado na Equação 12:

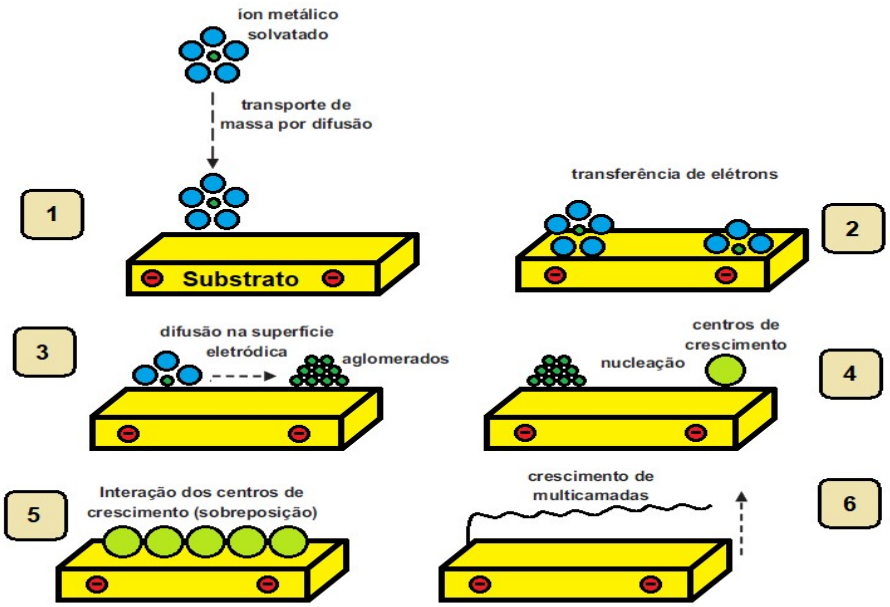
$$H_2O_{(l)} \rightarrow H_{(aq)}{}^{+} + OH_{(aq)}{}^{-} \quad (12)$$

4.2.1.3 Mecanismo de Formação Cristalográfica Associada à Eletrodeposição

A eletrocristalização é definida como sendo os processos que compreendem a nucleação e crescimento cristalográfico do revestimento sobre um substrato catódico (RAHIMI *et al.*, 2019). O mecanismo de formação cristalográfica dos revestimentos eletrodepositados envolve várias etapas que podem ser vistas na Figura 17 (LISBOA; BARIN, 2009). A primeira delas é o transporte do cátion do seio da solução para a superfície do cátodo. A segunda é a redução do cátion na superfície do cátodo. Na sequencia, o átomo adsorvido se difunde através da superfície do substrato catódico até se alocar num sítio energético que favorece seu crescimento. Logo em seguida, outros átomos se juntam ao

primeiro, formando núcleos da nova fase, processo conhecido como nucleação. Os núcleos começam a interagir e podem crescer em relação à superfície paralelamente e/ou perpendicularmente. Quando a superfície estiver coberta em sua totalidade com pelo menos uma monocamada, inicia-se então o crescimento de multicamadas (YANG-TAO *et al.*, 2017).

Figura 17-Fases da eletrocristalisação do níquel.

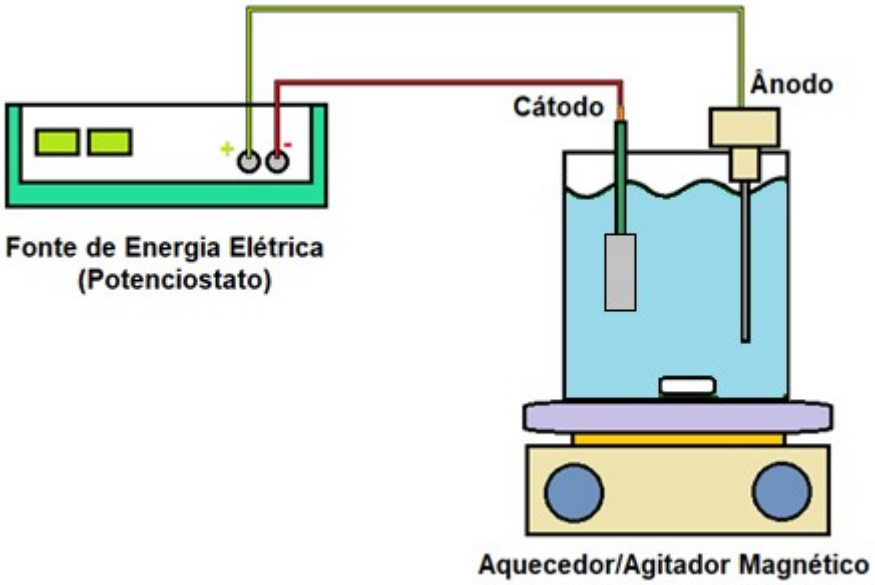


Fonte: Yang-Tao et al. (2017)

4.2.2 Configuração do Método

Uma configuração típica da técnica consiste em imergir um ânodo e um cátodo (substrato a ser revestido) em um eletrólito contendo os íons metálicos desejados. Uma diferença de potencial é aplicada entre os dois eletrodos para oxidar o ânodo e reduzir os íons metálicos no cátodo e isso forma um revestimento metálico no substrato do cátodo (TAM; PALUMBO; ERB, 2016). O esquema dessa configuração, em escala laboratorial é mostrado na Figura 18.

Figura 18- Configuração de um sistema de eletrodeposição galvanostático.



Fonte: O Autor (2022)

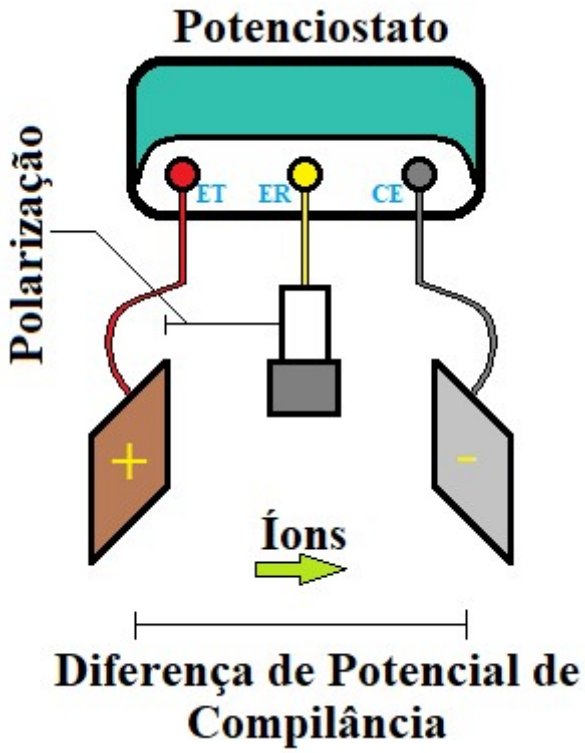
4.2.3 Abordagens das Técnicas de Eletrodeposição

A EDP pode ser realizada por duas abordagens: potenciostática e galvanostática. A potenciostática mantém constante a diferença de potencial do sistema, e na galvanostática a corrente que é constante (PORTELA *et al.*, 2020).

Na abordagem potenciostática, uma célula eletroquímica de três eletrodos deve ser utilizada. Uma diferença de potencial é aplicada de modo contínuo ou pulsado entre o eletrodo de trabalho e um eletrodo de referência (JIANG *et al.*, 2018). A abordagem potenciostática é muito utilizada, devido ao fácil controle do processo. Contudo, ela requer uma precisa distância entre os eletrodos na célula eletroquímica; um potenciostato, representado na Figura 19, com grande capacidade de corrente e tensão de saída e um eletrodo de referência estável (NASIRPOURI, 2017).

Na abordagem galvanostática, a corrente controlada que passa através dos eletrodos é aplicada em modo contínuo ou em modo pulsado (BORKAR; HARIMKAR, 2011). A instrumentação dessa abordagem é mais simples do que da potenciostática. Nela são usadas células de dois eletrodos. A abordagem galvanostática é muito aplicada devido ao maior controle da espessura do filme e porque possibilita atingir razoável reprodutibilidade ao revestimento. (PORTELA *et al.*, 2020).

Figura 19- Potenciostato.



Fonte: O Autor (2022).

4.2.4 Fatores que Afetam a Eletrodeposição

A morfologia da superfície dos revestimentos eletrodepositados pode ser alterada por meio da variação de fatores que alteram o processo, tais como: o potencial aplicado, densidade de corrente aplicada, composição química do banho, agitação, temperatura dentre outros (DARBAND *et al.*, 2020). De modo que, para um correto estabelecimento desses parâmetros, uma estrutura MNM pode ser produzida com relativa facilidade (KHORSAND; RAEISSI; ASHRAFIZADEH, 2014).

4.2.4.1 Pré-tratamento da Superfície a ser Revestida

Quando a EDP tem por finalidade atribuir resistência à corrosão ao substrato, ela pode não ter êxito quando o substrato não é preparado de forma correta (LISBOA; BARIN, 2009). Para obtenção de depósitos aderentes, é importante que, antes que o cátodo seja imerso no eletrólito, ele esteja perfeitamente limpo. Sendo assim, deve-se realizar um processo de pré-tratamento, que consiste basicamente em limpar a superfície do substrato a ser revestido (VALANDRO *et al.*, 2019).

Desengraxe e a decapagem são os principais pré-tratamentos adotados. O processo de desengraxe retira do substrato a ser revestido substâncias como: gorduras e outras sujidades provenientes de processos de fabricação (LISBOA; BARIN, 2009).

O desengraxe é realizado por meio de solventes orgânicos, pois apresentam boa dissolução de óleos e gorduras. A decapagem, também chamada de ativação, tem como objetivo, remover camadas de óxidos, hidróxidos ou outras impurezas sólidas. Esse processo é realizado numa solução ácida, usualmente: ácido sulfúrico, ácido clorídrico ou fluorídrico (VALANDRO *et al.*, 2019).

4.2.4.2 Efeito da Densidade de Corrente

A densidade de corrente desempenha um papel importante no tamanho do grão de revestimentos eletrodepositados. Em geral, altas densidades de corrente promovem o refinamento do grão cristalino (RASHIDI; AMADEH, 2008). A magnitude da densidade de corrente tem estrita influência na taxa de nucleação (XIANG *et al.*, 2017). Um aumento na densidade de corrente acarreta um aumento no número de íons que se descarregam por unidade de área no substrato (RAHIMI *et al.*, 2019). Além disso, uma elevação na densidade de corrente acarreta uma diminuição da concentração dos cátions nas proximidades do substrato, e com isso, os cátions ficam mais longe da superfície de deposição (CECCONELLO, 2006). Em decorrência disso, o campo elétrico aumenta sua intensidade, o que leva a um aumento na velocidade de deslocamento dos cátions em direção ao substrato catódico, e com isso a formação de novos núcleos é favorecida. Tudo isso resulta na geração de grãos mais finos (ESMAILZADEH *et al.*, 2015). Contudo, uma vez que se ultrapasse o valor da densidade de corrente de difusão limite, o processo de diminuição do tamanho de grão não ocorrerá, e sim o desprendimento de hidrogênio (H), resultando num revestimento mais poroso (CECCONELLO, 2006).

4.2.4.3 Polarização do Eletrodo

Quando o sistema eletroquímico não está em equilíbrio, denomina-se polarização, o deslocamento de cada potencial de eletrodo para valores diferentes do de equilíbrio (CECCONELLO, 2006). A polarização pode ser anódica quando o anodo tem aumento do seu potencial elétrico; ou catódica, quando o aumento de potencial elétrico ocorre no cátodo

(WOLYNEC, 2003). A diferença de potencial entre o cátodo e o ânodo recebe o nome de sobrepotencial (GENTIL, 2012).

A elevação da polarização catódica contribui para que revestimentos de grãos mais finos sejam gerados, porque esse fenômeno contribui para o aumento da taxa de nucleação, que requer uma maior energia de ativação. Sendo assim, metais que têm grandes sobrepotenciais são reduzidos em de camadas bem aderentes e compactas. Por outro lado, cátodos que não têm sobrepotenciais elevados, proporcionam o bom desenvolvimento dos cristais (CECCONELLO, 2006).

4.2.4.4 Composição do Eletrólito

Um dos principais fatores que alteram as condições de EDP é a composição do eletrólito (RAHIMI *et al.*, 2018). Os componentes constituintes do banho podem alterar de maneira significativa a morfologia final do revestimento eletrodepositado (SALEHIKAHRIZSANGI *et al.*, 2018).

Geralmente, os revestimentos eletrodepositados por meio de soluções de sais complexos são microcristalinos (RAHIMI *et al.*, 2019). Quanto maior for a estabilidade do complexo iônico, mais fortes serão as ligações entre o íon central e seus ligantes, sendo assim, maior será a dificuldade para a eletrocristalização e isso favorece a formação de depósitos microcristalinos (CECCONELLO, 2006). Substâncias orgânicas de alto peso molecular, adicionadas ao eletrólito, sempre diminuirão o tamanho do grão do revestimento, pois impedem o crescimento cristalográfico e a taxa de nucleação é favorecida (CECCONELLO, 2006).

4.2.4.4.1 Concentração Iônica

A EDP e as propriedades do revestimento também dependem da concentração de íons reagentes (TAM; PALUMBO; ERB, 2016). O efeito do aumento concentração é o inverso do ocasionado pela densidade de corrente. Nesse caso, existirá uma baixa na polarização catódica, de forma que o crescimento da camada existente é favorecido, com a formação de cristais grandes (CECCONELLO, 2006). Soluções com baixa concentração de íons atribuem ao revestimento granulação mais fina e menor taxa de deposição. Já os cátions e ânions presentes no eletrólito e que não participam das reações do eletrodo podem vir a influenciar a EDP através das suas adsorções ao substrato (GAMBURG; ZANGARI, 2011).

4.2.4.5 Influência da Agitação e da Temperatura do Eletrólito

A agitação do eletrólito torna mais fácil a difusão dos íons. A elevação da temperatura provoca uma diminuição das sobretensões, o que favorece a velocidade de formação de novos núcleos e a velocidade de crescimento dos cristais (CECCONELLO, 2006). O tamanho do grão de revestimentos eletrodepositados aumenta gradualmente com o aumento da temperatura do eletrólito devido ao potencial de nucleação (YANG-TAO *et al.*, 2017). Uma elevação na temperatura do eletrólito fornece algumas vantagens: a solubilidade e a condutividade melhoram e a tendência à passivação anódica diminui. Por outro lado, tende a acelerar o processo corrosivo e a evaporação da solução. Além disso, um aumento muito grande na temperatura sufoca a adsorção de aditivos e os depósitos se tornam mais granulados. Em geral as temperaturas mais utilizadas no processo de EDP estão entre 15°C e 70°C (GAMBURG; ZANGARI, 2011).

4.2.5 Eletrodeposição do Níquel

O níquel é um dos mais importantes metais utilizados no processo de eletrodeposição, isto devido a algumas de suas propriedades como: elevada dureza, alta resistência ao desgaste e boa resistência à corrosão (RAHIMI *et al.*, 2018). Devido a uma associação de alta resistência mecânica, boa resistência à corrosão e boa soldabilidade, as ligas de níquel são amplamente utilizadas no setor industrial (SANDES *et al.*, 2016).

Revestimentos de níquel preparados por EDP são caracterizados por porosidade reduzida, excelente resistência à corrosão e boa resistência ao desgaste (AHMAD; MOHAMED, 2014). Eles se mostram como uma alternativa para substituição de materiais de custo elevado em ambientes agressivos. Esse revestimento atua no sentido de melhorar a resistência à corrosão, sem aumentar o custo de fabricação do componente, numa comparação relativa ao equipamento fabricado em material especial em sua totalidade (SANDES *et al.*, 2016).

4.2.5.1 Principais Componentes Utilizados na Composição do Eletrólito

As propriedades e as morfologias superficiais dos revestimentos eletrodepositados de níquel estão estritamente relacionadas com a composição do eletrólito (SALEHIKAHRIZSANGI *et al.*, 2018). A escolha do eletrólito mais adequado depende das características do depósito de níquel que se quer fabricar (TAM; PALUMBO; ERB, 2016).

Nos eletrólitos, as atividades dos íons de níquel são governadas: pela concentração de sais de níquel em solução, pelo seu grau de dissociação e pela natureza e concentração de outros componentes da solução (BİRLİK; AK AZEM1, 2018). Se a concentração de íons de níquel em solução é baixa, serão fabricados depósitos queimados em uma densidade de corrente relativamente baixa (BORKAR; HARIMKAR, 2011).

A preparação de banhos de níquel para o processo de EDP pode conter diferentes componentes químicos. As seguir, são apresentados os principais compostos utilizados, suas características e função durante o processo e EDP.

- **Sulfato de Níquel**

O sulfato de níquel é um dos principais ingredientes utilizados como fonte de íons de níquel isto por que: ele apresenta boa solubilidade, é relativamente barato e é uma fonte de íons de níquel não complexos (BİRLİK; AK AZEM1, 2018).

- **Cloreto de Níquel**

O cloreto de níquel também é bastante utilizado como fonte de íons de níquel, ele minimiza a passivação do ânodo e auxilia na sua oxidação (VALANDRO *et al.*, 2019). Além disso, aumenta o coeficiente de difusão de íons de níquel, fazendo com que maiores densidades de corrente sejam aplicadas sem prejudicar o revestimento depositado (SALEHIKAHRIZSANGI *et al.*, 2018).

- **Ácido Bórico**

O ácido bórico desempenha um papel importante na eletrodeposição do Níquel, pois estabiliza o pH do eletrólito para obter um depósito branco, liso e dúctil. No decorrer da eletrodeposição, o pH do eletrólito aumenta devido à redução do hidrogênio no eletrodo catódico. O ácido bórico se dissocia em dihidrogênio borato e íons H^+, diminuindo o pH do eletrólito (WU *et al.*, 2021).

É de fundamental importância evitar mudanças significativas de pH durante o processo de eletrodeposição. Por este motivo, todos os eletrólitos contêm reagentes tampões em sua solução (NASIRPOURI, 2017).

O ácido bórico é usado como um reagente tampão em solução de níquel a fim de manter o pH do cátodo em um valor predeterminado. O ácido bórico em soluções ácidas de níquel mantém o pH em torno de 4,0 (RAHIMI *et al.*, 2018).

- **Lauril Sulfato de Sódio**

Os surfactantes, chamados também de molhadores e agentes tensoativos, contribuem para a diminuição da tensão superficial na interface cátodo-solução, o que facilita o desprendimento de bolhas de gás hidrogênio que possivelmente podem estar aderidas a superfície do substrato catódico (CECCONELLO, 2006).

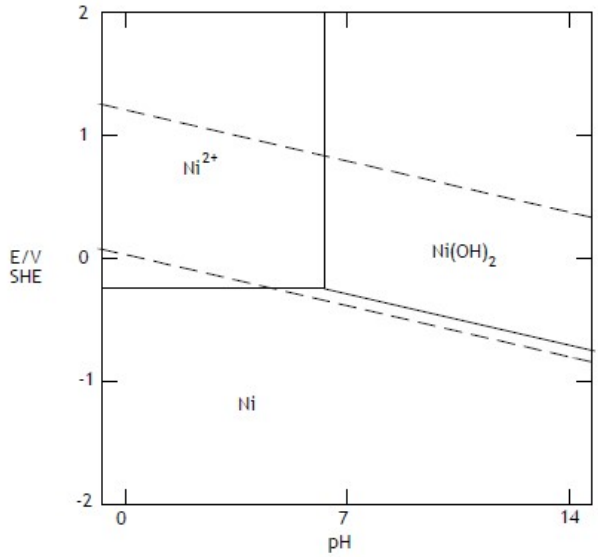
Devido a grande energia superficial das partículas dispersas no eletrólito, elas tendem a se aglomerar. A dispersão de partículas no eletrólito é controlada pela agitação, e pelo uso de surfactantes. A adição de surfactante é bastante eficaz para aumentar a dispersão de partículas no eletrólito. Nesse sentido, o uso do Lauril Sulfato de sódio é bastante utilizado como surfactante na EDP de níquel nos mais diversos substratos (NAYANA *et al.*, 2019).

4.2.5.2 Influência do pH na Eletrodeposição do Níquel

Os revestimentos de níquel são bastante sensíveis ao pH. Impedir a co-deposição de hidróxido de níquel é o principal objetivo do controle do pH no processo da eletrodeposição, para que seja diminuído o risco de fragilização do revestimento pela oclusão do hidrogênio na matriz de níquel (VALANDRO *et al.*, 2019).

Isto pode ser visualizado através do diagrama de Pourbaix para o sistema níquel/água, na Figura 20.

Figura 20- Diagrama de Pourbaix para o sistema níquel/água



Fonte: Cecconello (2006)

O diagrama apresenta que apenas se o pH estiver abaixo de 6, o níquel suficientemente é solubilizado permitindo a EDP. A diminuição do potencial do substrato leva a deposição do metal, a fim de continuar no domínio de estabilidade do níquel. A linha que representa o potencial de equilíbrio para a evolução do hidrogênio está localizada abaixo do potencial de equilíbrio do níquel quando o pH é maior que 4.2, o que indica a possibilidade de reduzir níquel sem a evolução de hidrogênio na faixa de pH de 4.2 a 6 (CECCONELLO, 2006).

4.2.5.3 Superfícies Super-hidrofóbicas por Eletrodeposição de Níquel

Revestimentos SHF de níquel apresentam-se como uma proposta interessante no combate ao processo de corrosão, pois combinam as excelentes propriedades mecânicas do níquel com o poder de repelir a água das superfícies SHF. No decorrer do tempo, pesquisadores desenvolveram métodos com a finalidade de obter revestimentos niquelados com essas características a protetivas.

Em diversos estudos apresentados na literatura, três principais métodos vêm sendo investigados:

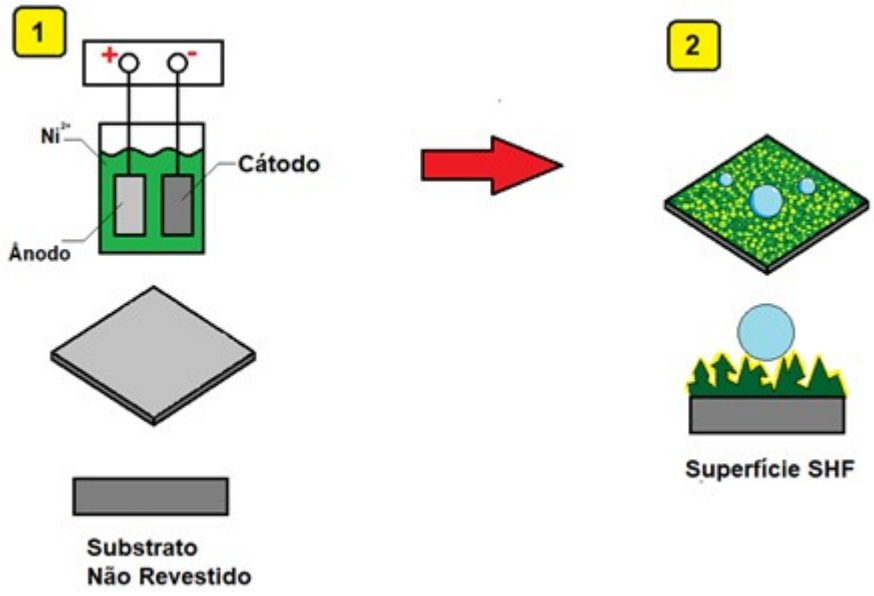
I- Aplicação do agente redutor de energia de superfície (ARS) diretamente no eletrólito (YANG; LIU; TIAN, 2019);

II- Aplicação do ARS após o substrato ser revestido com níquel de estrutura hierárquica (CHEN *et al.*, 2013);

III- Apenas revestimento do níquel de estrutura hierárquica sem a aplicação do ARS (KHORSAND; RAEISSI; ASHRAFIZADEH, 2014).

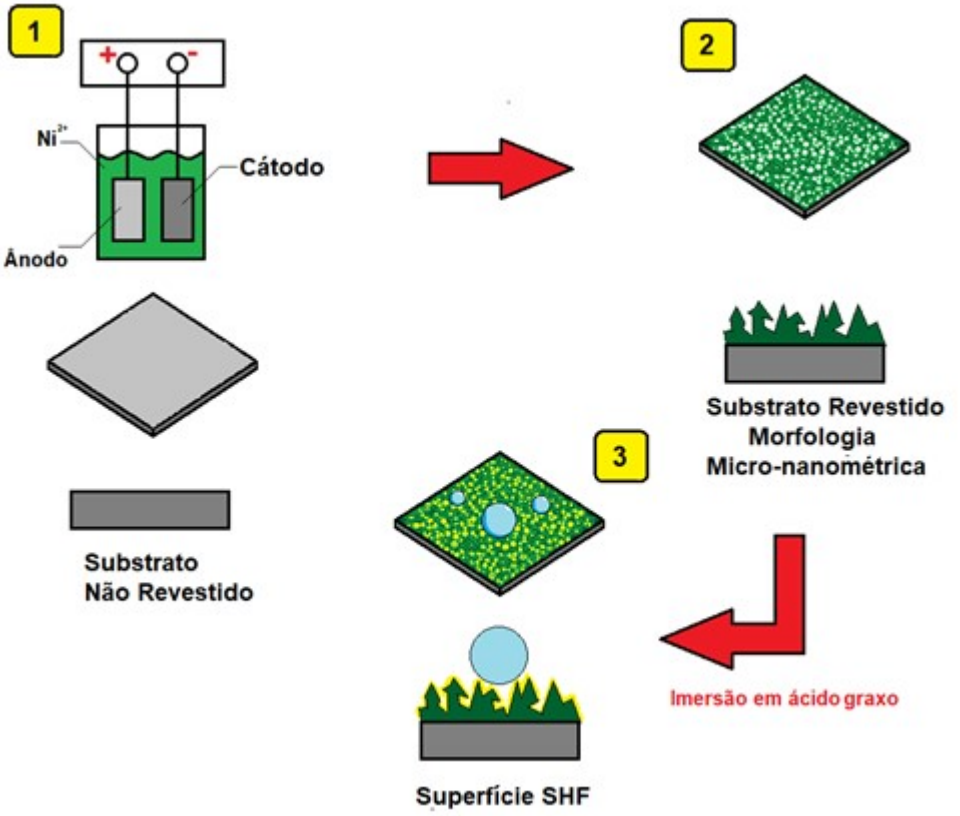
As representações esquemáticas respectivamente, de cada um dos métodos supracitados são mostradas nas Figura 21,Figura 22 e Figura 23:

Figura 21- Configuração da fabricação de superfícies SHF por aplicação do agente redutor de energia de superfície diretamente no eletrólito



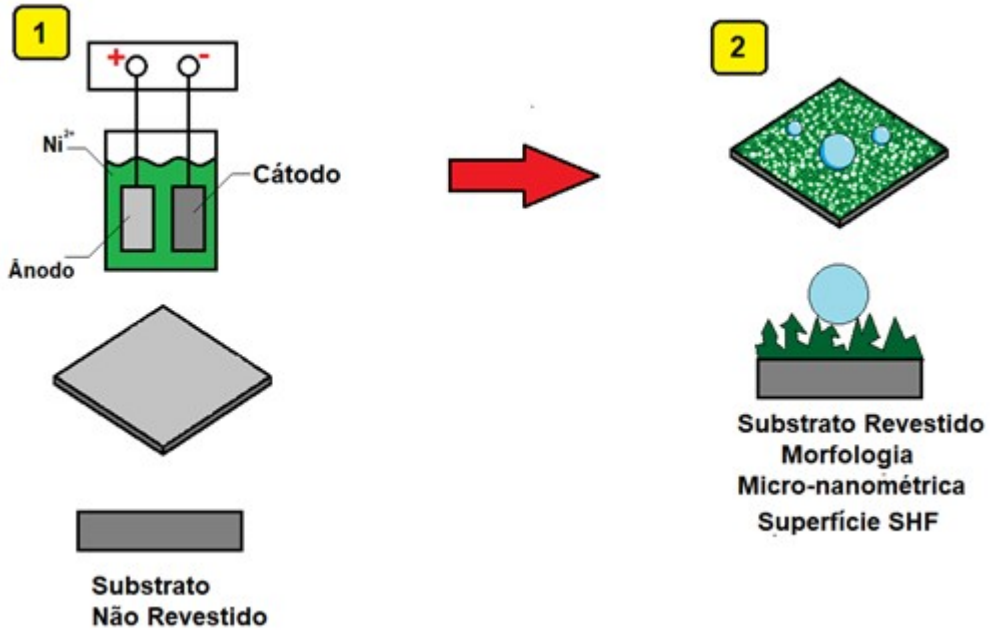
Fonte: O Autor (2022)

Figura 22- Configuração da fabricação por aplicação do agente redutor de energia de superfície após o substrato ser revestido com níquel de estrutura hierárquica



Fonte: O Autor (2022)

Figura 23- Configuração da fabricação de superfícies SHF alcançadas apenas revestimento do níquel de estrutura hierárquica sem a aplicação do agente redutor de energia de superfície



Fonte: O Autor (2022)

Tabela 1-Resumo dos resultados de pesquisas feitas em relação a super-hidrofobicidade de revestimentos eletrodepositados de níquel.

Método de Superfície SHF	Tipo de Banho	Reagentes do Banho	Voltagem/ Densidade de Corrente	Morfologia Hierárquica	AC	AD
I	Orgânico	Etanol, Ácido Mirístico, $NiCl_2$	30V	Morfologia Couve Flor	164°	2°
II	Aquoso	$NiCl_2$, $H3BO_3$, Modificador Cristalográfico, (Ácido Esteárico)	20 mA/cm²	Matriz de Nanocones	148°-154°	0-90°
III	Aquoso	$NiCl_2$, $H3BO_3$, $C_2H_{10}Cl_2N_2$	20-50 mA/cm²	Matriz de micro-nanocones	154°-156°	

Fonte: Tam; Palumbo; Erb (2016)

Na Tabela 1, são apresentadas algumas propostas de métodos e resultados alcançados em pesquisas que utilizaram cada uma das três rotas de obtenção de revestimentos SHF à base de níquel anteriormente apresentados:

No método 1, o agente redutor de energia de superfície (ARS) é parte componente do eletrólito da EDP. O solvente utilizado nesse caso é o etanol anidro. A concentração do sal de níquel em solução foi relativamente baixa, na ordem de 0,08 mol/L (CHEN *et al.*, 2012).

Nos métodos II e III , que fazem uso de solução aquosa, identificou-se a grande importância de utilização de concentrações altas de sal de níquel. Dentre os artigos levantados observou-se a indicação mínima de 200 g/L. Se a concentração for menor, a cinética do eletrodo é fortemente influenciada de forma que a condição adequada de obtenção da morfologia desejada não pode ser atingida, principalmente devido à limitação da difusão iônica (CHEN *et al.*, 2020).

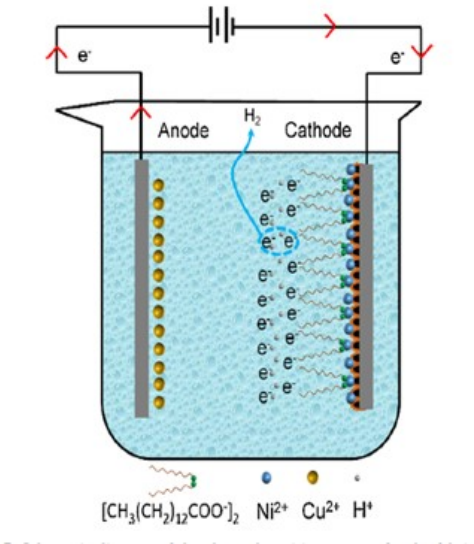
4.2.5.3.1 Superfícies SHF Obtidas Através da Aplicação do ARS Diretamente no Eletrólito

Yang, Liu e Tian (2019) fabricaram superfícies super-hidrofóbicas com revestimentos de níquel sobre substratos de cobre usando um método de EDP de uma etapa. O ângulo de contato com a água de superfícies preparadas atingiu 160,3° com pequeno ângulo de deslizamento de 3,0°, mostrando excelente super-hidrofobicidade. Após a deposição do níquel, a superfície de apresentou aglomerados micro-nanométricos semelhantes a um couve-flor. Esta textura de superfície contribui para o aprisionamento do ar nas suas estruturas

micronanométricas, formando uma almofada de ar que minimiza o contato da gota de água com a superfície.

O eletrólito adotado era composto de Cloreto de níquel ($NiCl_2 \cdot 6H_2O$, 19 g/L) como fonte de íons e ácido mirístico ($CH_3 (CH_2)_{12}COOH$, 22,8 g/L) como agente redutor de energia de superfície. Esse reagentes foram postos em solução em etanol anidro num volume de 150 ml sob agitação constante. Uma tensão de 30 V foi estabelecida entre os eletrodos por variados tempos. O esquema da EDP é mostrado na Figura 24.

Figura 24- Esquema da eletrodeposição de superfícies SHF de níquel.



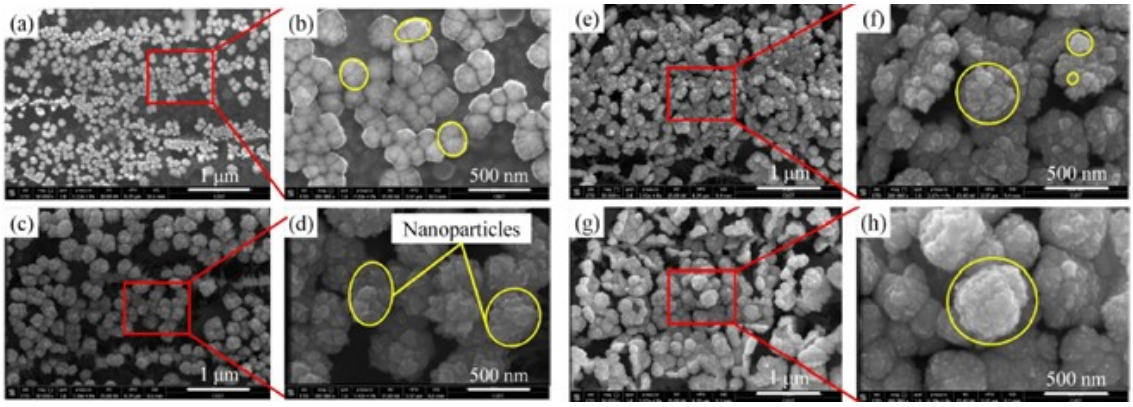
Fonte: Yang; Liu; Tian (2019).

A partir das análises da composição química da superfície concluiu-se que o revestimento super-hidrofóbico eletrodepositado consistia em cristais de níquel e miristato de níquel.

Os resultados demonstraram que o revestimento de níquel super-hidrofóbico se apresentou como um excelente agente de combate a corrosão em solução simulada de água do mar. O revestimento super-hidrofóbico atua como uma barreira à corrosão por fornecer uma interface ar-líquido que dificulta a penetração dos íons corrosivos.

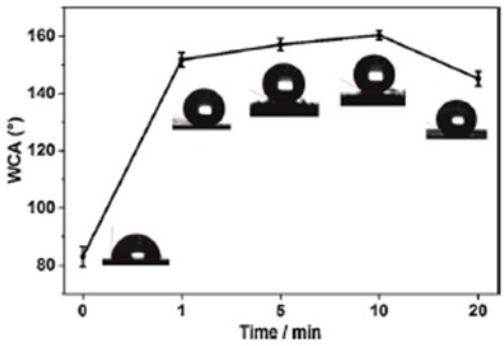
Os tempos de eletrodeposição foram realizados em 1, 5, 10 e 20 minutos. Com o aumento do tempo de EDP, o número de aglomerados aumenta, resultando num aumento da quantidade de ar arisionado entre os espaços (almofadas de ar). No entanto, quando o tempo de EDP é superior a 10 minutos, o diâmetro das partículas aumenta e o filme eletrodepositado se torna espesso. Assim, uma quantidade menor de ar fica apprisionada entre os espaços, logo, menos hidrofóbica a superfície se apresenta como mostra a Figura 25.

Figura 25- Imagens de MEV dos revestimentos de níquel sobre um tempo de EDP de (a) e (b) 1 minuto, (c) e (d) 5 minutos, (e) e (f) 10 minutos, (g) e (h) 20 minutos.



Fonte: Yang; Liu; Tian (2019)

Figura 26-Ângulo de contato versus Tempo de deposição.



Fonte: Yang; Liu; Tian (2019)

A Figura 26 mostra os resultados dos ângulos de contato para cada tempo de deposição considerado.

4.2.5.3.2 Superfícies SHF Obtidas Através da Aplicação do ARS Após o Substrato Ser Revestido com Níquel de Estrutura Hierárquica

Chen et al. (2013) fabricaram superfícies de níquel com morfologia estrutural de matriz de nano-cones por EDP. Ao fazer o controle dos parâmetros da técnica, vários filmes de níquel com diferentes tamanhos de cones foram fabricados. Os resultados de molhabilidade revelaram que com o aumento das alturas dos cones, os ângulos de contato com a água aumentaram de 148° para 154°. Já os ângulos de deslizamento diminuíram drasticamente de 90° para quase 0°.

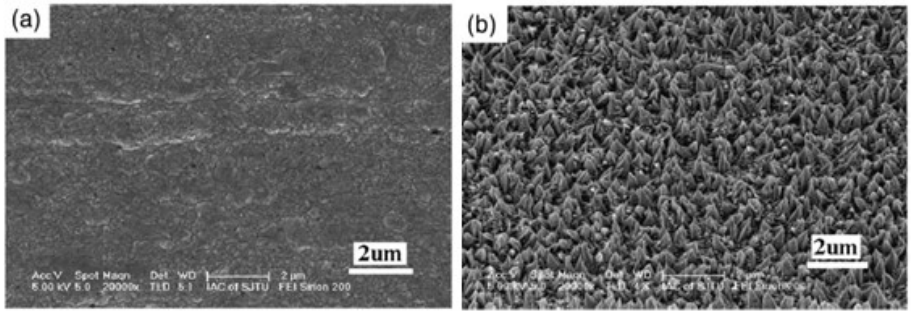
A EDP foi conduzida num eletrólito composto por 1 mol/L de $NiCl_2 \cdot 6H_2O$, 0,5 mol/L de H_3BO_3 e 1,5 mol/L de modificador de cristal. A temperatura foi mantida em 60° C e o valor de pH foi igual a 4.0.

A fim de se obter matrizes de cone de níquel com diferentes escalas de comprimento, as densidades de corrente variaram de 1 A/dm² a 2 A/dm² e o tempo de deposição variou de 1 min a 10 min. Após a deposição, as superfícies de níquel foram enxaguadas com água deionizada e secas à temperatura ambiente. Logo após, as superfícies foram quimicamente modificadas com 3,5mmol/L de ácido esteárico em etanol por imersão. Em seguida, as peças foram armazenadas para ensaios posteriores.

Para ter uma referência, superfícies planas de níquel também foram fabricadas usando outro eletrólito que foi composto por 300 g/L de $NiSO_4$ e 30 g/L de H_3BO_3. Foi mantida uma temperatura de 45 °C e o valor de pH foi igual a 4. A EDP foi conduzida a uma densidade de corrente de 4 A/dm² por 2 min e as superfícies planas de níquel foram também modificadas com ácido esteárico.

A Figura 27 mostra as imagens da microscopia eletrônica dos revestimentos lisos e rugosos de níquel.

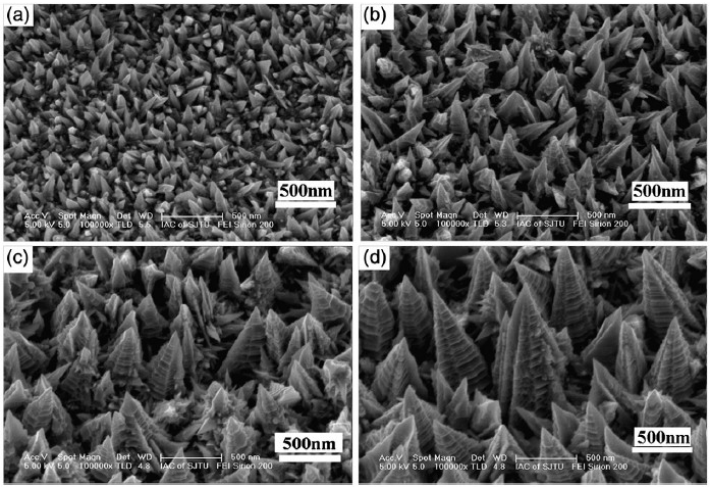
Figura 27- Imagens de MEV do revestimento eletrodepositado de níquel (a) liso e (b) rugoso



Fonte: Chen *et al.* (2013)

A Figura 28 mostra as imagens da microscopia eletrônica dos revestimentos de níquel rugoso sob várias condições.

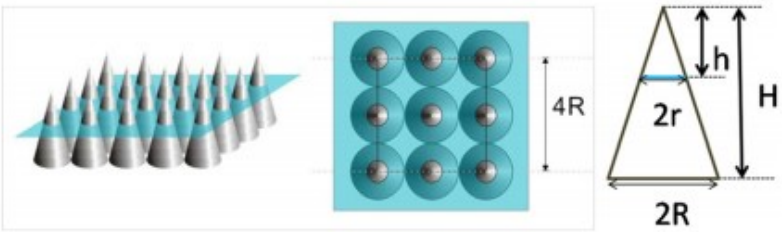
Figura 28- Imagens de MEV dos revestimentos de níquel rugoso sob várias condições: (a) 1 A/dm²/1 min, (b) 2 A/dm²/2 min , (c) 2 A/dm²/8 min e (d) 2 A/dm²/10 min.



Fonte: Chen *et al.* (2013)

A fim de explicar melhor a relação do ângulo deslizamento com a altura do cone, um modelo foi proposto. Foi assumido que os cones tinham tamanhos uniformes e base redonda. É fácil imaginar que quando uma gota de água é colocada na matriz de cones, a água vai penetrar no vale inevitavelmente devido à sua gravidade e à presença de pontas afiadas dos cones. Portanto, uma certa proporção do cone ficará imersa em água. Levando isso em consideração, Figura 29(a) e (b) ilustram um modelo de contato sólido-líquido-ar. O esboço de um único cone também é mostrado em Figura 29(c) para cálculo simples. Onde H e R denotam a altura total e raio inferior de um único cone; h e r representam a altura e o raio na água.

Figura 29- (a) ilustra um modelo de contato sólido-líquido-ar vista lateral, (b) ilustra um modelo de contato sólido-líquido-ar vista superior, (c) ilustra o esboço de um único cone.



Fonte: Chen *et al.* (2013)

A Tabela 2 mostra como as dimensões dos cones bem como os ângulos de contato mudaram com a variação das densidades de corrente aplicadas.

Tabela 2- Variação das dimensões dos cones com a densidade de corrente aplicada.

Condição do Processo	Altura do Cone [H] (nm)	Raio do Cone [R] (nm)	r/R [h/H]	Ângulo de Contato (°)	Ângulo de Deslizammento (°)
1 A/dm², 1 min	214	45	0,55	148	Não há Deslizamento
2 A/dm², 2 min	410	90	0,52	150,2	40,7
2 A/dm², 5 min	600	2200	0,46	153,6	17,5
2 A/dm², 8 min	660	205	0,44	154,8	4,7
2 A/dm², 10 min	872	248	0,45	154,5	0

Fonte: Chen *et al.* (2013)

4.2.5.3.3 Superfícies SHF Obtidas Através do Revestimento do Níquel de Estrutura Hierárquica sem a Aplicação do ARS

Khorsand, Raheissi e Ashrafizadeh (2019) fabricaram vários filmes de níquel com diferentes molhabilidades. Esses revestimentos foram otidos controlando-se os parâmetros de EDP e considerando diferentes tempos de armazenamento para os revestimentos ao ar. A morfologia de superfície dos filmes de níquel foi examinada por meio de microscopia eletrônica de varredura (MEV). Os resultados mostraram que os filmes de níquel estavam bem cristalizados e exibiam microestruturas semelhantes a pinha com arranjos de nano-cones dispersos aleatoriamente em cada microprojeção. A molhabilidade do filme de níquel variou de super-hidrofílica (ângulo de contato de água de 5,3°) à super-hidrofóbica (ângulo de

contato de água 155,7°). O interessante é que neste estudo, uma superfície SHF foi obtida sem a posterior imersão em ácido graxo. A composição do banho era $NiCl_2 \cdot 6H_2O$ (238 g/l) como fonte de íons, H_3BO_3 (31g/l) como tampão de pH e etilenodiammo-dicloreto de amônio $C_2H_{10}Cl_2N_2$ (200g/l) como modificador de cristal.

Além disso, em suas pesquisas eles apresentaram um mapeamento dos revestimentos de níquel fabricados por EDP variando os parâmetros da técnica. Esses dados estão expressos na Tabela 3:

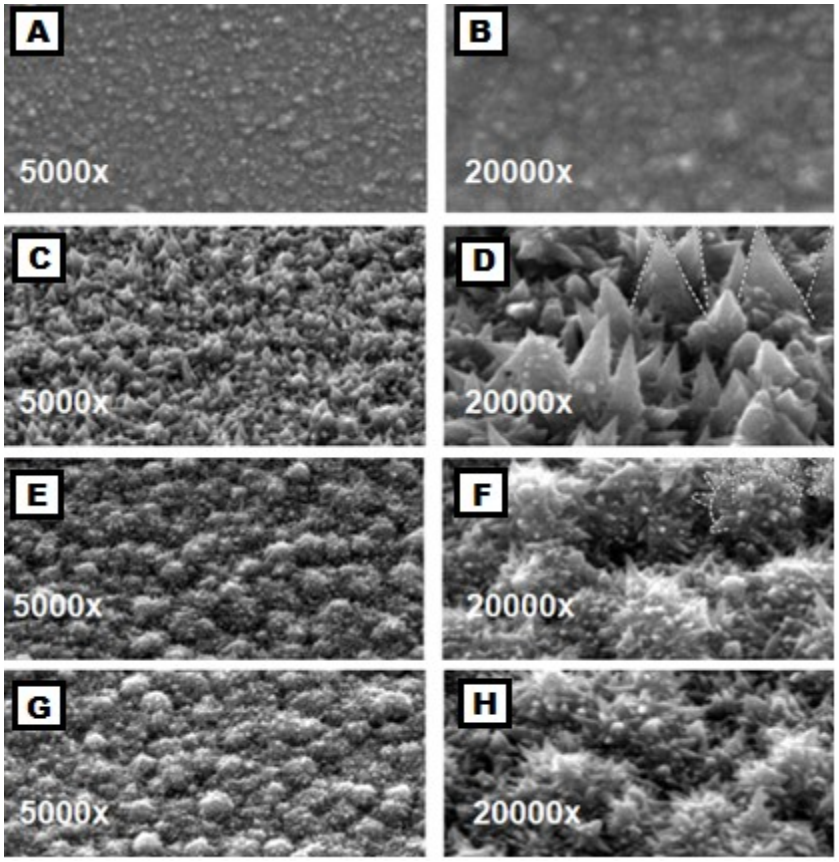
Tabela 3- Mapeamento dos revestimentos de níquel fabricados por EDP.

Morfologia	Armaze-namento	Deposição em um Passo		Deposição em dois Passos		Tempo de Armazenamento (dias)
		Densidade de Corrente (mA/cm²)	Tempo (s)	Densidade de Corrente (mA/cm²)	Tempo (s)	
Liso	Não	40	300	-	-	0
	Sim	40	300	-	-	14
Micrométrica	Não	20	600	-	-	0
	Sim	20	600	-	-	14
MNM	Não	20	600	50	60	0
	Sim	20	600	50	60	14

Fonte: Khorsand; Raeissi; Ashrafizadeh (2014)

A Figura 30 mostra as imagens obtidas da microscopia eletrônica das morfologias de superfície dos revestimentos de níquel eletrodepositados.

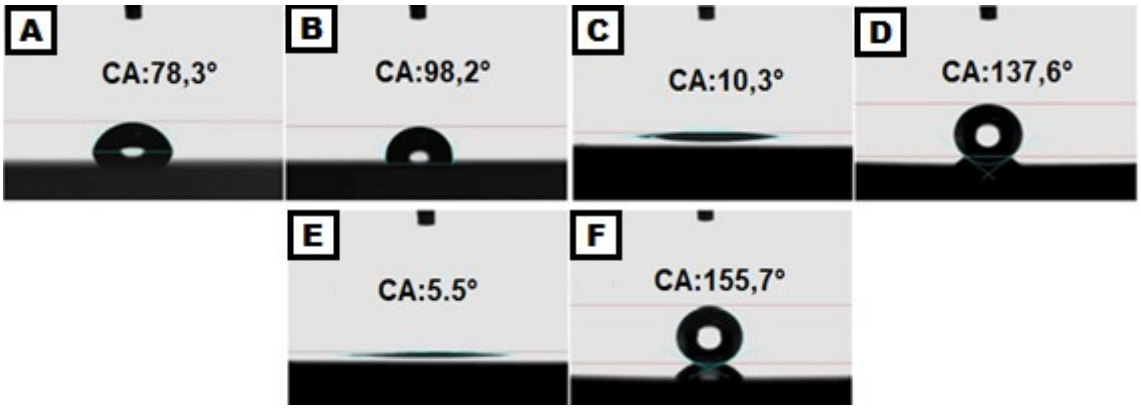
Figura 30- Imagens de MEV (a) e (b) do revestimento de morfologia lisa, (c) e (d) do revestimento de morfologia micrométrica, (e) e (f) do revestimento micro-nanométrico logo após a EDP, (g) e (h) do revestimento micro-nanométrico após 15 dias de armazenamento.



Fonte: Fonte: Khorsand; Raeissi; Ashrafizadeh (2014)

A Figura 31 mostra a evolução dos ângulos de contatos dos revestimentos ao longo de quatorze dias. O que pode-se observar é que os revestimentos micro-nanométricos passam de hidrofílicos para super-hidrofóbicos.

Figura 31- Imagens de uma gota de água colocada nos revestimentos liso, micrométrico e micro-nanométrico imediatamente após a EDP respectivamente em (a), (c) e (e). E após 15 dias de armazenamento em (b),(d) e (f).



Fonte: Fonte: Khorsand; Raeissi; Ashrafizadeh (2014)

5 MATERIAIS E MÉTODOS

O presente capítulo traz a descrição dos materiais e equipamentos utilizados ao longo da pesquisa; os procedimentos experimentais para desenvolver revestimentos super-hidrofóbicos de níquel via EDP e os métodos utilizados para caracterizar e analisar a resistência à corrosão dos revestimentos obtidos.

5.1 SUBSTRATO

Na pesquisa foram utilizados como substrato, corpos de prova de aço carbono (C) ASTM A 36, nas dimensões de 10x15x3mm³, obtidos via processo de eletroerosão a fio. A composição química do aço é apresentada na Tabela 4.

Tabela 4-Composição Química do Aço ASTM A36

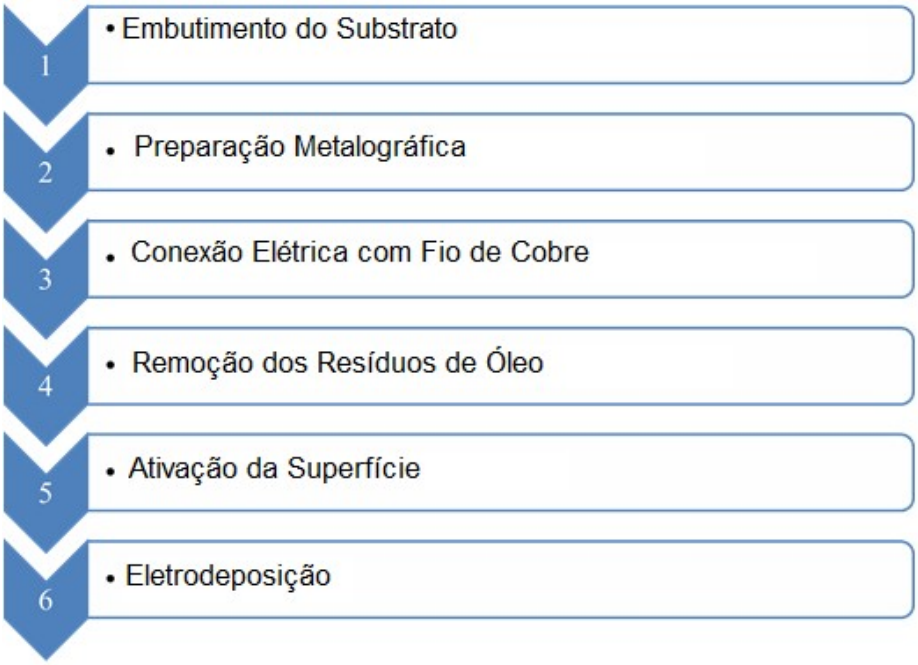
C (%)	Cu (%)	Fe (%)	Mn (%)	P (%)	Si (%)	S (%)
0,25	0,2	98	1,03	0,04	0,028	0,05

Fonte: O Autor (2022)

5.2 FABRICAÇÃO DOS CORPOS DE PROVA

A Figura 32 representa as etapas do processo de fabricação dos corpos de prova:

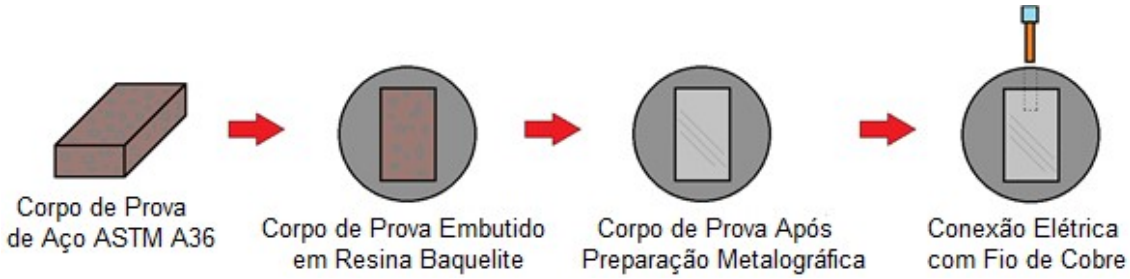
Figura 32-Etapas da Fabricação do Revestimento



Fonte: O Autor (2022)

Na primeira etapa, os cupons de aço foram embutidos em resina baquelite de modo que apenas a área de 10 x 15 mm² ficasse exposta. Na segunda etapa, as peças passaram pelo processo de lixamento nas granulometrias de #220,#320,#600,#800,#1000 e #1200 (ARAÚJO *et al.*, 2020). Na terceira etapa, foi realizado um furo na resina baquelite até atingir o aço; em seguida, um fio de cobre de secção transversal de 2,5mm² foi introduzido por interferência no furo até alcançar o aço estabelecendo assim, uma conexão elétrica entre ambos como mostrado na Figura 33.

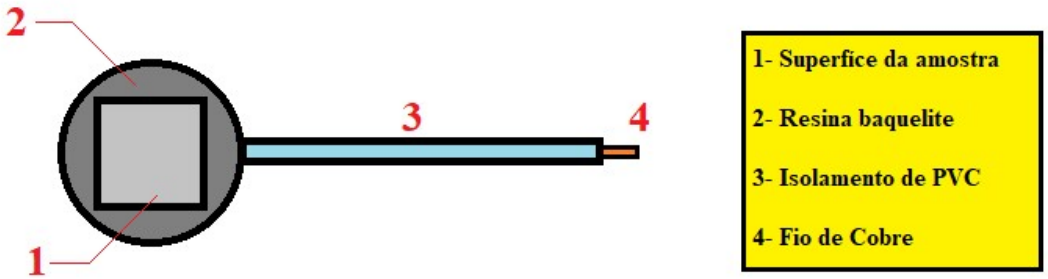
Figura 33-Sequencia de Fabricação do Corpo de Prova



Fonte: O Autor (2022)

A Figura 34 apresenta um esquema do estado final do processo de fabricação do corpo de prova.

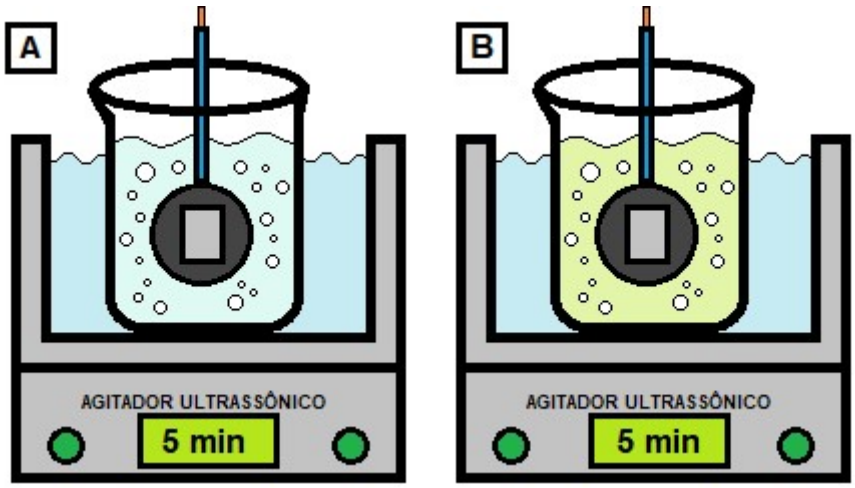
Figura 34-Corpo de Prova



Fonte: O Autor (2022)

Na quarta etapa, os corpos de prova foram submetidos à limpeza sob lavagem em banho ultrassônico, respectivamente, em isopropanol e acetona, cinco minutos em cada, para remoção dos resíduos oleosos (ESMAILZADEH *et al.*, 2015). O esquema está mostrado na Figura 35.

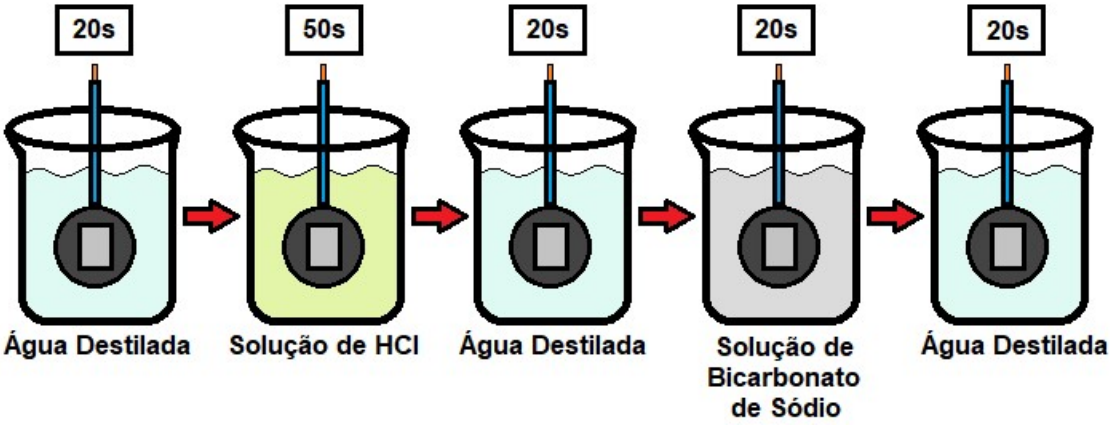
Figura 35- Sequência de Remoção dos Resíduos de Óleo: (a) amostra imersa em alcool isopropílico, (b) amostra imersa em acetona



Fonte: O Autor (2022)

Na quinta etapa, as peças foram imersas em água destilada por 20 segundos. Em seguida, foram colocadas em solução aquosa 1:1 de HCl por 50 segundos, para ativação da superfície. Logo após, as amostras foram lavadas em água destilada por 20 segundos. Sequencialmente, foram imersas em solução de 80g/L de $NaHCO_3$ por 20 segundos, para neutralizar resquícios da solução ácida de HCl. Por fim, foram novamente imersas em água destilada por 20 segundos para então serem inseridas no eletrólito utilizado no processo de EDP (PEREIRA *et al.*, 2017). O esquema da etapa de ativação está representado na Figura 36.

Figura 36-Ativação da Superície do Eletrodo



Fonte: O Autor (2022).

5.3 PROCESSO DE ELETRODEPOSIÇÃO

Nesta seção serão descritas os aspectos relacionados ao processo de EDP.

5.3.1 Composição dos Banhos e Parâmetros de Eletrodeposição

Foram preparadas duas configurações de EDP, sendo uma galvanostática e outra potenciostática, para fabricação das diferentes amostras. As concentrações dos reagentes, bem como os parâmetros de EDP utilizados em cada configuração estão dispostos na Tabela 5 e Tabela 6:

Tabela 5- Configuração I de Eletrodeposição Galvanostática

Reagente	**Concentração (g/L)**	**Parâmetro**	**Valor**
$NiCl_2$ .6 H_2O	200	Densidade de corrente	6 A/dm²
H_3BO_3	30	Distância entre os Eletrodos	2 cm
KCl	30	Agitação	300 rpm
$CH_3(CH_2)_{10}CH_2(OCH_2CH_2)_nOSO_3Na$	0,1	Temperatura	60°C
		Tempo	10 min

Fonte: Xiang *et al.* (2017)

Tabela 6- Configuração II de Eletrodeposição Potenciostática

Reagente	**Concentração (g/L)**	**Parâmetro**	**Valor**
$NiCl_2$ * 6 H_2O	19	Tensão	30 V
$C_{14}H_{28}O_2$	22,8	Distância entre os eletrodos	2 cm
		Tempo	10 min

Fonte: Yang; Liu; Tian (2019)

5.3.2 Nomeação das Amostras

As amostras foram identificadas por meio dos códigos E00, E10, E01 e E11, conforme descrito no Quadro 2.

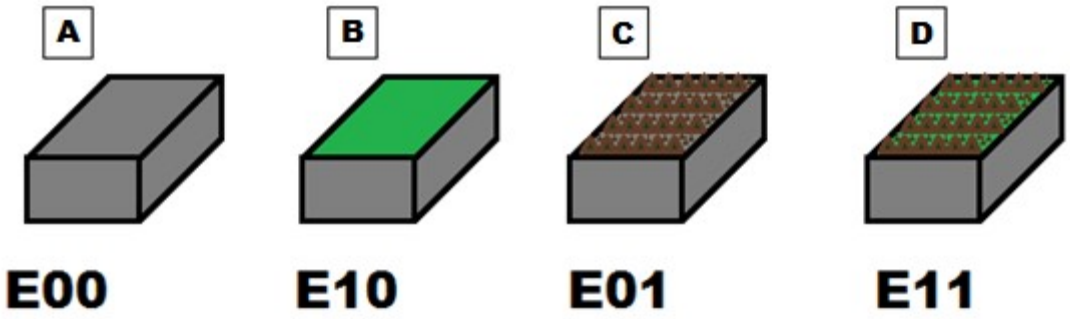
Quadro 2- Nomenclatura das Amostras

	Configuração I	Configuração II
E00	-	-
E10	X	-
E01	-	X
E11	X	X

Fonte: O Autor (2022)

A amostra identificada como E00 não passou pelo processo de EDP em nenhum dos eletrólitos, sendo, portanto, o aço não revestido. A amostra identificada como E10 passou pelo processo de EDP na primeira configuração. A amostra nomeada por E01 passou pelo processo de EDP na segunda configuração. A amostra identificada como E11 passou pelo processo de EDP sequencialmente nas configurações I e II. Ao final das eletrodeposições espera-se, com base na literatura, que as amostras tenham um aspecto similar ao ilustrado na Figura 37:

Figura 37- Ilustrações das amostras: (a) E00, (b) E10, (c) E01 e (d) E11



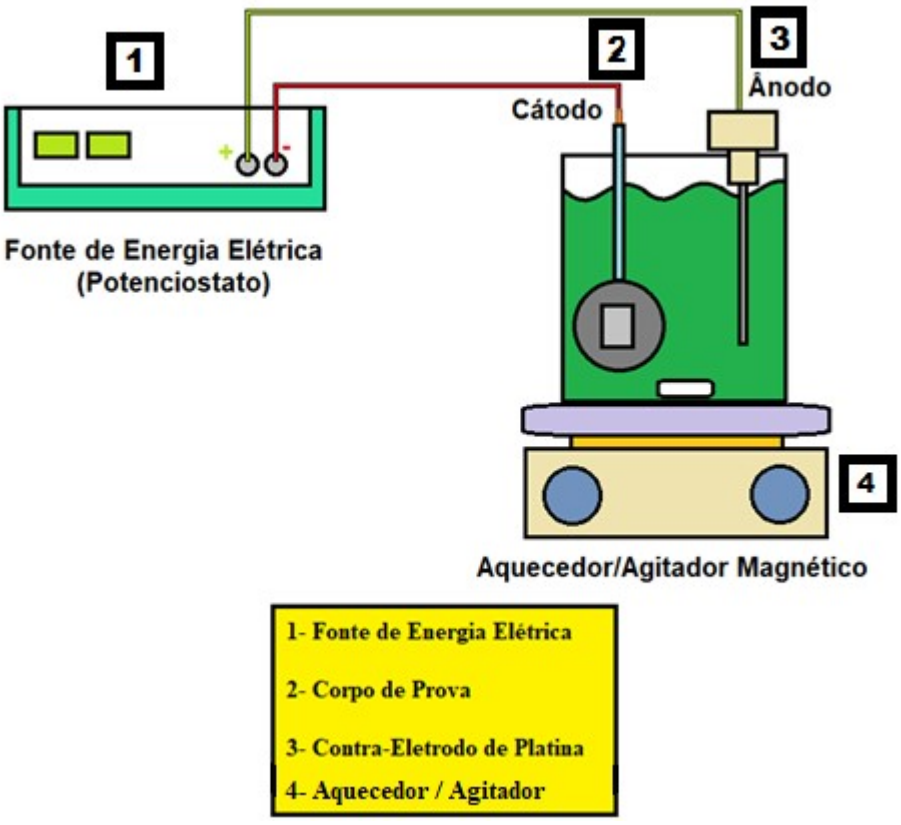
Fonte: O Autor (2022)

Onde: E10, Figura 37(b), apresentaria uma camada fina, uniforme e pouco porosa de níquel (XIANG *et al.*, 2017), e E01, Figura 37(c), apresentaria uma camada porosa e não uniforme de um composto de níquel (YANG; LIU; TIAN, 2019). A Figura 37(a) esquematiza o aço não revestido e a Figura 37(d) representa esquematicamente uma amostra duplamente revestida que une as características de E10 e E01.

5.3.3 Deposição Eletroquímica

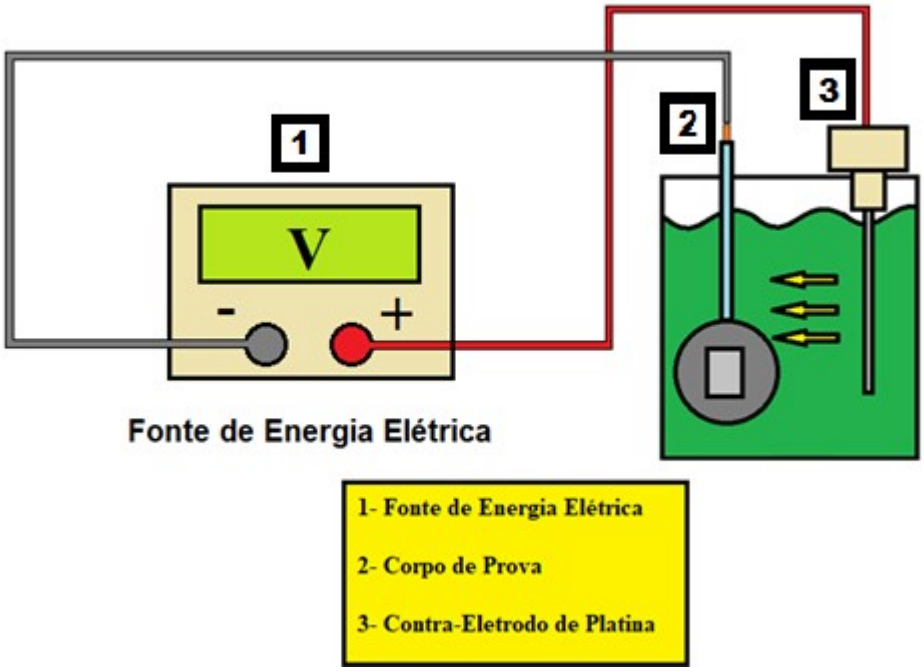
Para a realização da sexta etapa da fabricação das amostras, dois béqueres de vidro Pyrex® com volumes de 100 mL foram utilizados como recipiente dos eletrólitos 1 e 2. As eletrodeposições foram realizadas utilizando uma célula de dois eletrodos, onde o corpo de prova de aço foi utilizado como eletrodo de trabalho (cátodo), e um eletrodo de platina cilíndrico, cuja área geométrica é de 1,26 cm², foi utilizado como contra eletrodo (ânodo). Com o eletrólito 1, foi realizada uma EDP galvanostática com o auxílio de um potenciostato AUTOLAB GALVANOSTAT acoplado a um computador e controlado pelo programa NOVA 2.0. Com o eletrólito 2, foi realizada uma EDP potenciostática com auxílio de uma fonte simétrica MINIPPA utilizada como agente fornecedor de energia elétrica ao sistema. Os esquemas representativos das eletrodeposições 1 e 2 estão descritos nas Figura 38 e Figura 39.

Figura 38- Configuração do Processo de EDP Galvanostática



Fonte: O Autor (2022)

Figura 39- Configuração do Processo de Eletrodeposição Potenciostática

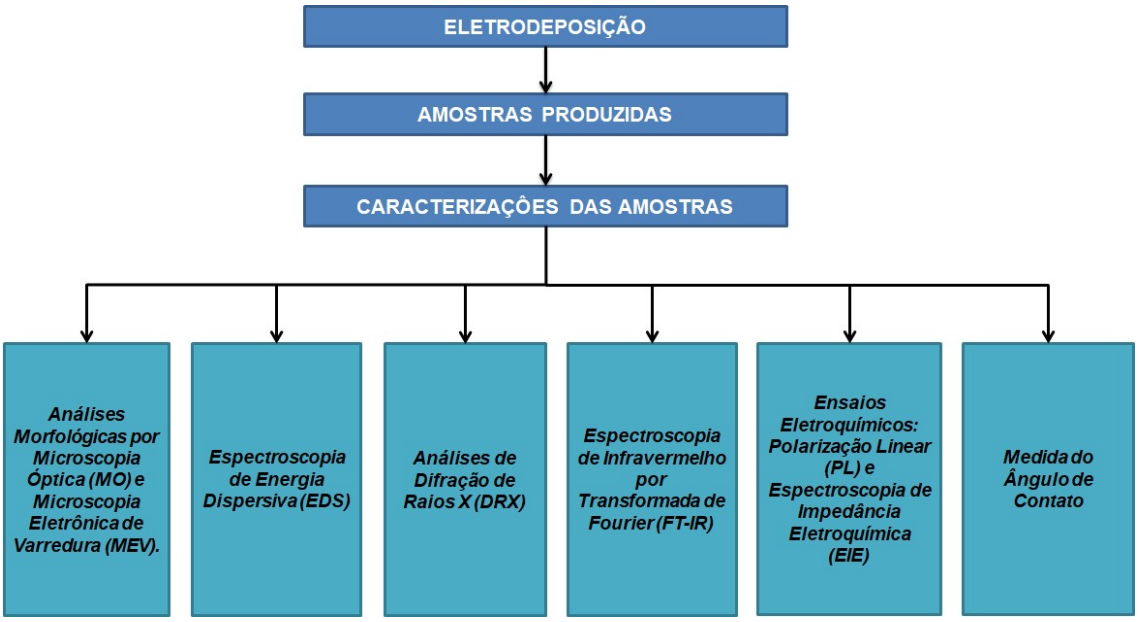


Fonte: O Autor (2022)

5.4 CARACTERIZAÇÃO DA SUPERFÍCIE

As amostras confeccionadas foram caracterizadas por diferentes técnicas conforme mostra a Figura 40:

Figura 40-Caracterizações das Amostras



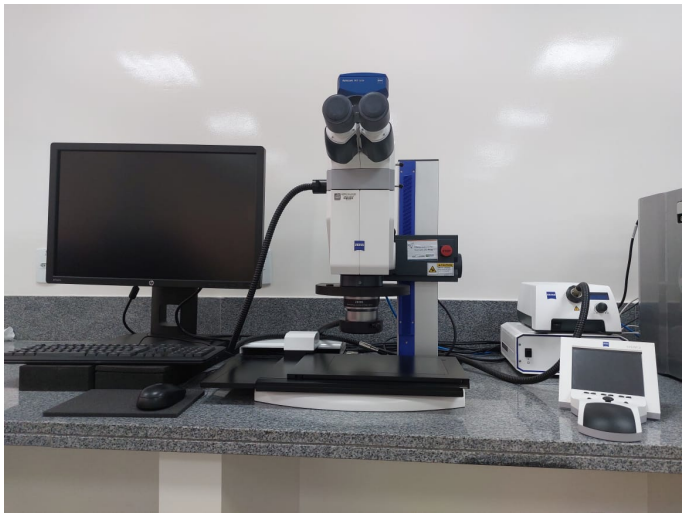
Fonte: O Autor (2022)

A seguir, serão detalhados os procedimentos adotados nas diferentes análises.

5.4.1 Análise Morfológicas: MO e MEV

As micrografias ópticas das superfícies das amostras com e sem eletrodepósitos foram obtidas através de um microscópio AXIO ZOOM.V16, da marca ZEISS, mostrado na Figura 41, com auxílio do software AXIO Vision.

Figura 41- Microscópio Óptico



Fonte: O Autor (2022)

Para análise morfológica das micro-nanestruturas formadas foram obtidas micrografias utilizando um Microscópio Eletrônico de Varredura Mira3 da marca Tescan, mostrado na Figura 42 , a uma distância de trabalho de 15 mm e a uma tensão de 15 kV. As imagens foram obtidas através do software MiraTC.

Figura 42- Microscópio Eletrônico de Varredura

Fonte: O Autor (2022)

5.4.2 Espectroscopia de Energia Dispersiva (EDS)

A composição química das superfícies foi analisada por meio do módulo de Espectroscopia de Energia Dispersiva de Raios-X (EDS), mostrado na Figura 43, acoplado ao MEV cujo modelo é o Xact da marca Oxford através de espectros obtidos pelo software AZtec.

Figura 43- Espectroscópio de Energia Dispersiva de Raios-X

Fonte: O Autor (2022).

5.4.3 Análises de Difração por Raios X (DRX)

Para determinar as fases, a estrutura cristalina e a orientação preferencial foi utilizada a técnica de difração de raios-X (DRX). Os ensaios foram realizados no Difratômetro SHIMADZU XRD-7000 (radiação Cu-Kα), mostrado na Figura 44, do Laboratório de Materiais Compósitos e Integridade Estrutural da UFPE. Os difratogramas foram aquisitados utilizando uma faixa de medição de 5º a 80º (REF) para um ângulo de 2θ, com velocidade de medição de 2º/min, sob as condições 40 kV e 30 mA.

Figura 44-Difratômetro de Raios-X

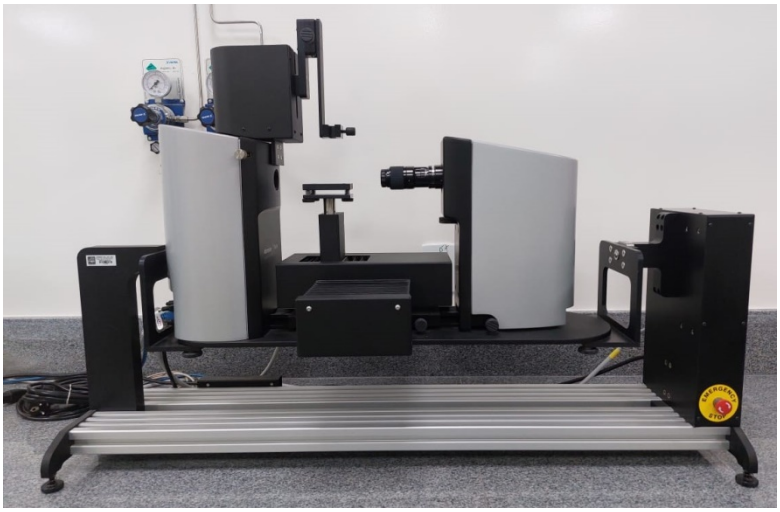
Fonte: O Autor (2022)

5.4.4 Medida de Ângulo de Contato

O ângulo de contato foi determinado por meio do tensiômetro óptico Biolin scientific attension, mostrado na Figura 45, através das imagens obtidas pelo software OneAttension 3.0. Para aquisição dessas imagens, foi utilizada uma gota de água destilada de 10µl de volume obtida sobre a superfície da amostra à temperatura ambiente. A média de cinco

aferições, do ângulo de contato, em diferentes pontos da amostra, foi adotada como o valor considerado para cada situação.

Figura 45-Tensiometro.

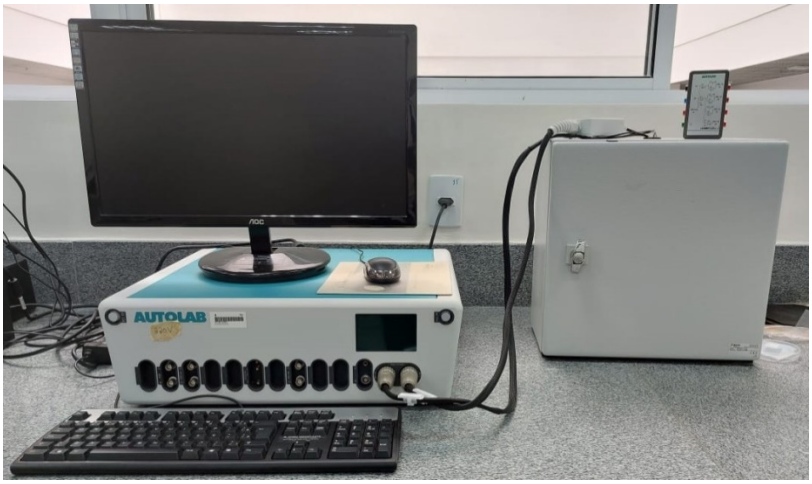


Fonte: O Autor (2022)

5.4.5 Ensaios Eletroquímicos

Uma célula eletroquímica configurada com três eletrodos foi montada para realizar os ensaios de resistência à corrosão. Nesta célula, um eletrodo de platina foi utilizado como contra eletrodo, um eletrodo de calomelano saturado atuou como eletrodo de referência e as amostras foram utilizadas como eletrodo de trabalho. Os ensaios de potencial de circuito aberto (OCP), polarização linear (PL) e espectroscopia de impedância eletroquímica (EIE), foram realizados solução 3,5% de NaCl em temperatura ambiente. O potencial de corrosão foi monitorado por meia hora de imersão dos corpos-de-prova na solução de NaCl 3,5% (m/v), à temperatura ambiente (≈ 25ºC). Este monitoramento permite verificar a estabilização do potencial de corrosão. Em seguida, procedeu-se à realização do ensaio de Espectroscopia de Impedância Eletroquímica e Polarização Linear. A faixa de frequência foi fixada entre 10 mHz e 100kHz sob uma amplitude de 10mV no ensaio de Espectroscopia de Impedância Eletroquímica. A taxa de variação foi de 10mV/s no ensaio Polarização Linear. Os ensaios foram realizados com o auxílio do potenciostato AUTOLAB PGSTAT, mostrado na Figura 46, acoplado a um computador e controlado pelo programa NOVA 2.0.

Figura 46- Potenciostato/Galvanostato.



Fonte: O Autor (2022)

5.4.6 Espectroscopia de Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR)

Visando identificar a deposição do agente redutor de energia de superfície, foi realizada a análise dos grupos orgânicos presentes nas amostras por meio da técnica de espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier (FTIR).

Os ensaios foram realizados no FT/IR 4600 marca Jasco, mostrado na Figura 47, usando o Software Spectra Manager localizado no laboratório de Polímeros do Departamento de Energia Nuclear (DEN) da UFPE.

Figura 47-Espectroscópio de Infravermelho por Transformadas de Fourier.

Fonte: O Autor (2022).

6 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Nesta seção serão apresentados e discutidos os resultados obtidos nessa pesquisa.

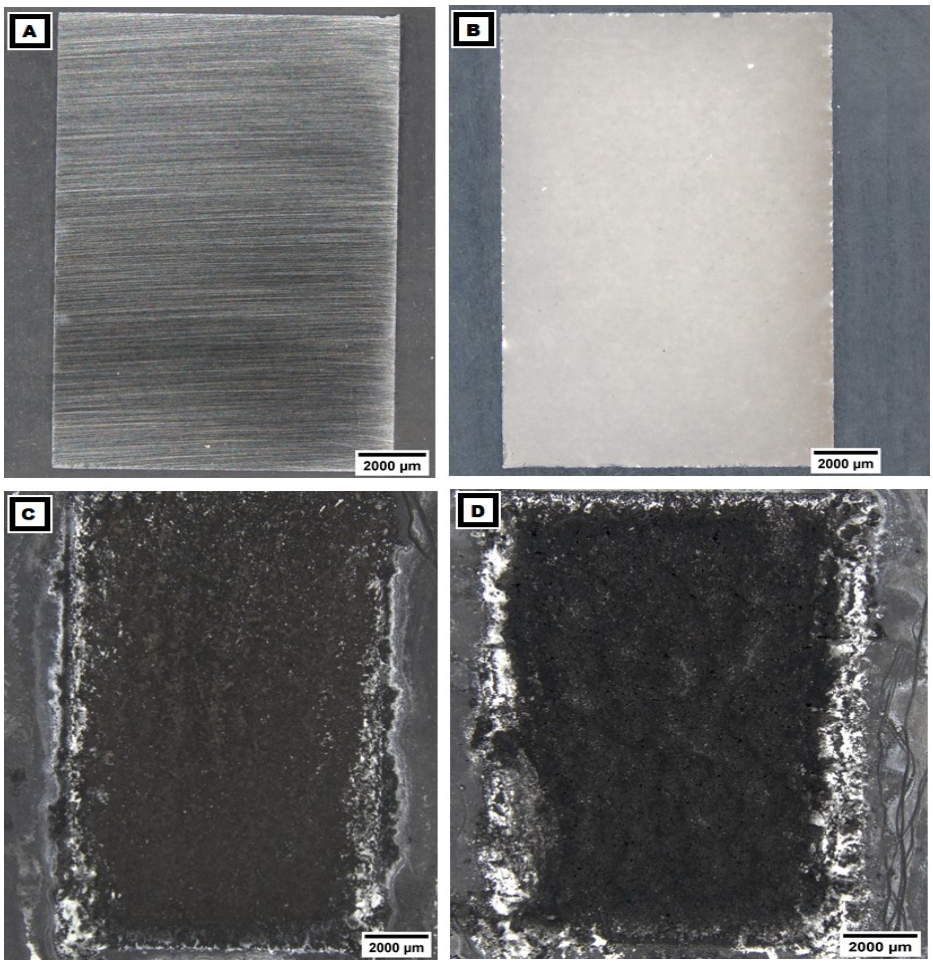
6.1 ANÁLISES MICROSCÓPICAS

Serão apresentados nesta seção, as análises microscópicas por Microscopia óptica (MO) e Microscopia eletroônica de varredura (MEV).

6.1.1 Microscopia Óptica

A Figura 49 mostra as fotografias de superfície (imagens macrográficas) de cada amostra confeccionada, sendo E00 representada pela Figura 49(a), E10 pela Figura 49(b), E01 pela Figura 49(c) e E11 pela Figura 49(d). O aspecto das amostras remete ao que foi falado no esquema representativo da Figura 37.

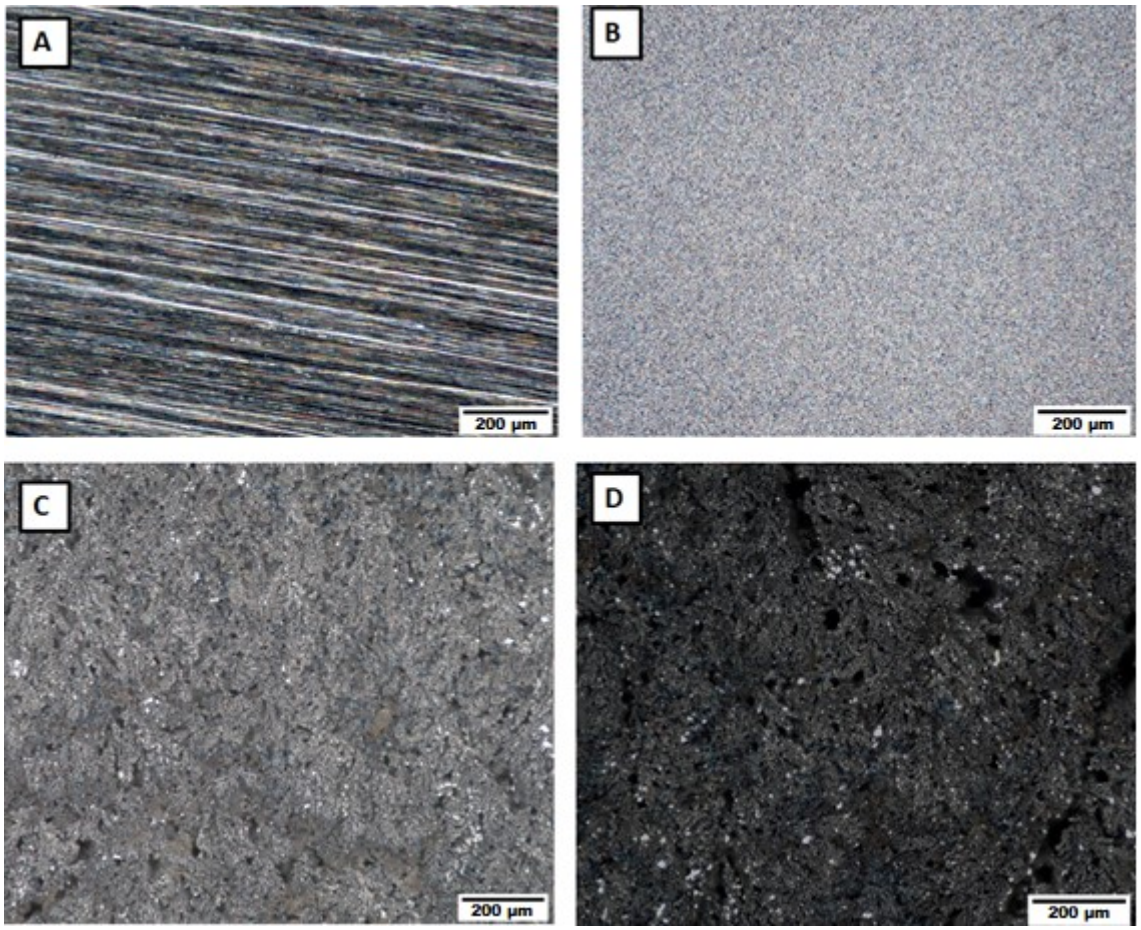
Figura 48- Fotografias das Amostras: (a) E00, (b) E10, (c) E01 e (d)E11



Fonte: O Autor (2022)

A Figura 49 mostra imagens de microscopia da superfície de cada amostra confeccionada. A Figura 49(a) apresenta a micrografia de E00, ou seja, da superfície do ASTM A36 lixada até a granulometria 1200. A Figura 49(b) mostra E10, onde pode se ver uma mudança em relação à micrografia de E00. As linhas provenientes do lixamento desapareceram e é mostrado o que parece ser um revestimento uniforme e bem distribuído sobre a superfície considerada sem apresentar orifícios micrométricos onde o substrato ficaria exposto. A superfície da amostra E01 representada na Figura 49(c) apresenta um revestimento com alguns pontos de não uniformidade correspondente a orifícios micrométricos, o que indica possíveis pontos de falha nos quais o substrato fica exposto. Esses pontos aparecem ao longo de toda área da amostra. A Figura 49(d) mostra E11, um revestimento com aspecto parecido com o da amostra E01. Contudo, como E11 tem um revestimento prévio igual ao da amostra E10, pode-se supor que não há de exposição do substrato nessa amostra.

Figura 49-Imagens de Microscopia Óptica das Amostras: (a) E00, (b) E10, (c) E01 e (d)E11.

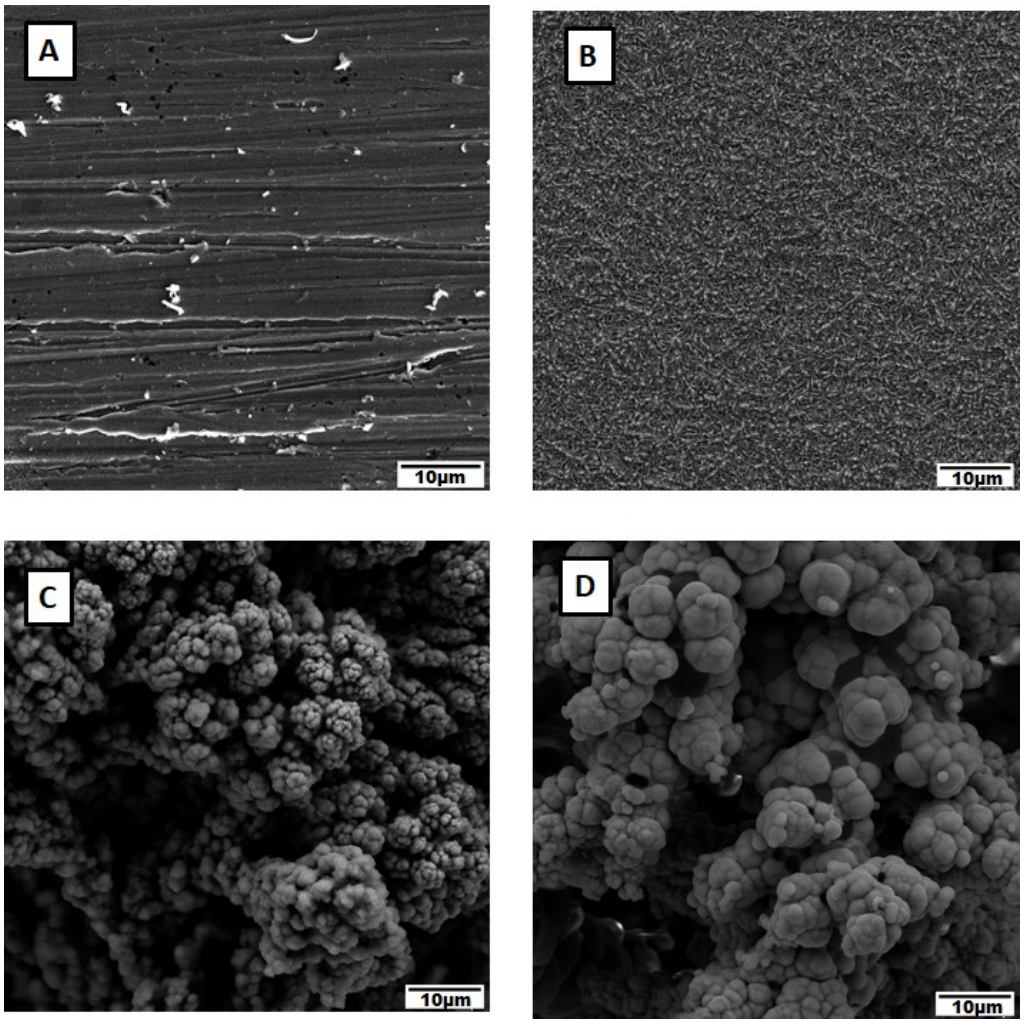


Fonte: O Autor (2022)

6.1.2 Microscopia Eletrônica de Varredura

Na Figura 50(a) é observada a imagem de microscopia eletrônica de varredura da amostra E00. Notam-se aspectos morfológicos que remetem a uma superfície metálica lixada. Na Figura 50 (b) observa-se as imagens de MEV da amostra E10. Pode ser observada a presença de um revestimento que apresenta uma matriz de aglomerados micrométricos protuberantes distribuídos ao longo de toda amostra, uma vez que não são vistos aspectos morfológicos da amostra E00 (XIANG *et al.*, 2017). Na Figura 50(c) e (d) são observados aglomerados com morfologia semelhante à de uma couve-flor o que também foi visto em pesquisas anteriores que abordaram similarmente esse tema (CHEN *et al.*, 2012; YANG; LIU; TIAN, 2019; CHEN; HAO; CHEN, 2012).

Figura 50- Imagens de MEV das Amostras: (a) E00, (b) E10, (c) E01, (d) E11.



Fonte: O Autor (2022)

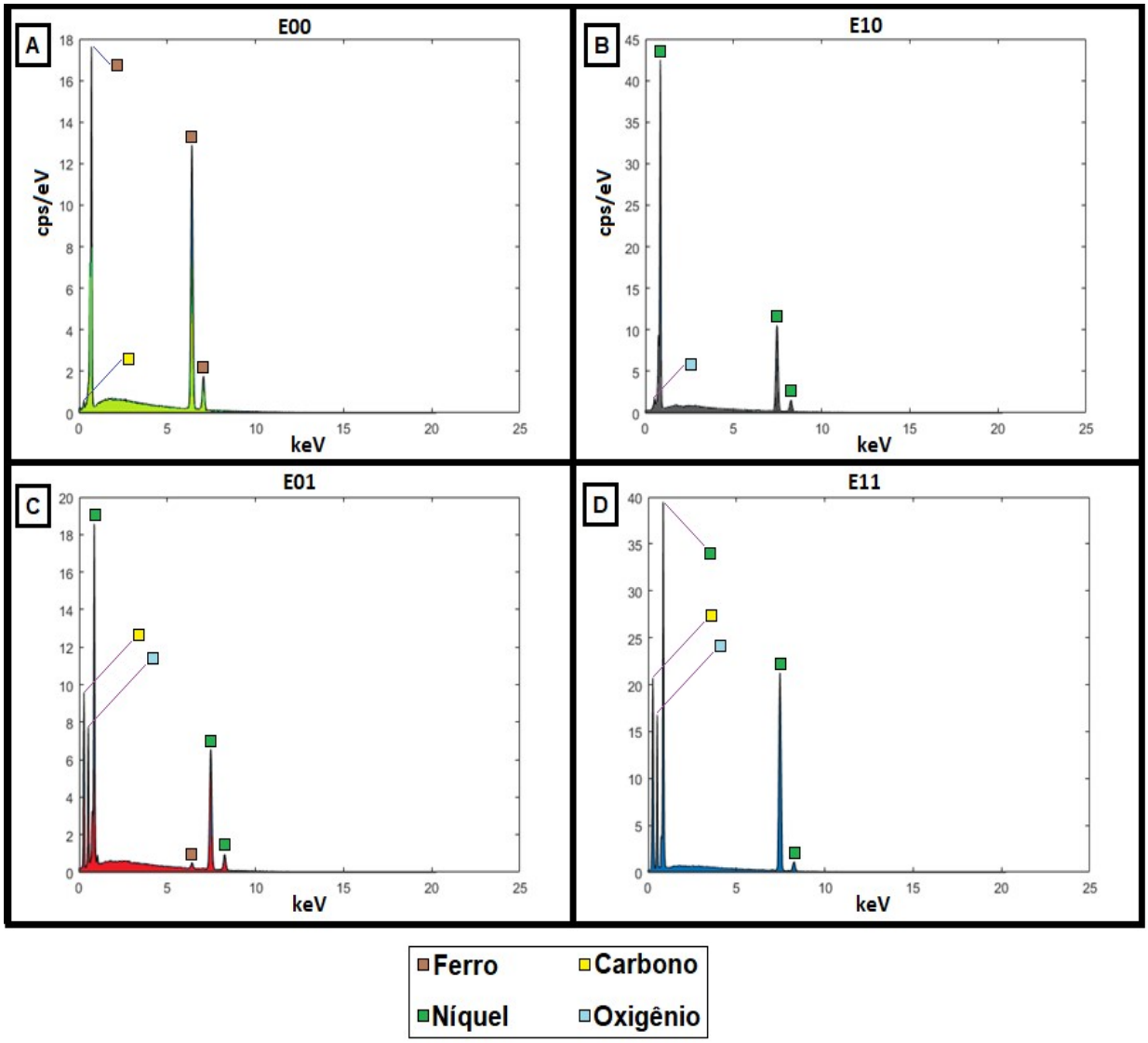
6.1.3 Composição Química da Superfície

Para analisar a composição química dos revestimentos preparados, foram realizadas análises de EDS e DRX de todas as amostras e FT-IR das amostras E01 e E11.

6.1.3.1 Espectroscopia de Energia Dispersiva

A Figura 51 mostra os espectros de EDS de cada uma das amostras. Constata-se a presença de Ferro (Fe) e Carbono na amostra E00, Figura 51 (a), o que era esperado por se tratar de aço não revestido. A amostra E10, Figura 51(b), não mostrou picos de elementos componentes do substrato, o que sugere um revestimento uniforme de níquel. A amostra E01, Figura 51(c), mostrou picos dos elementos: Níquel, Carbono e Oxigênio (O), porém também apresentou picos de Ferro, o que sugere que o revestimento possui falhas onde o substrato estaria exposto. A amostra E11, Figura 51(d), mostra picos de elementos: Níquel, Carbono e Oxigênio sem apresentar picos do principal elemento do substrato, o Ferro, sugerindo que nessa amostra o substrato foi totalmente revestido.

Figura 51-Espectros de EDS das Amostras: (a) E00, (b) E10, (c) E01 e (d) E11.



Fonte: O Autor (2022)

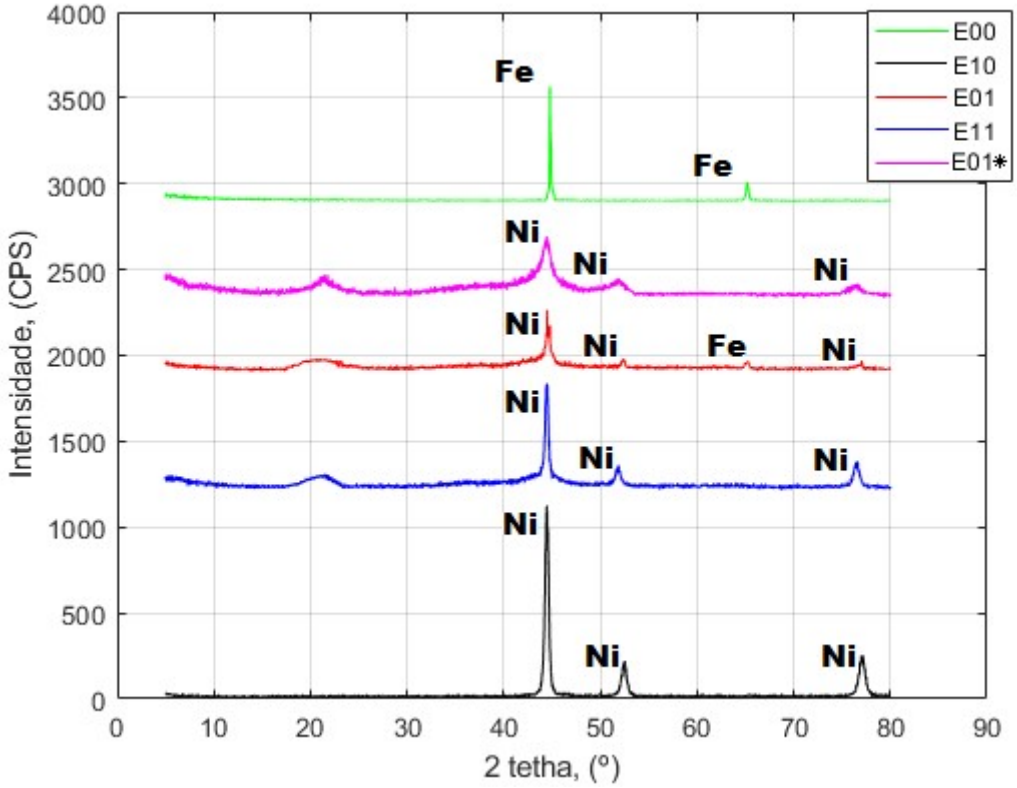
6.1.3.2 Padrões de DRX

Para identificar as fases dos revestimentos eletrodepositados, foi utilizada a técnica de difração de raios-X em cada uma das amostras. Para analisar os componentes presentes apenas no revestimento, o material eletrodepositado na amostra E01 foi extraído do substrato, submetido à secagem e posteriormente, já na forma de pó, colocado sobre análise de DRX.

Os difratogramas destas amostras são mostrados na Figura 52. No que diz respeito a E00, pode ser visto dois picos posicionados em 44,64° e 65,05°, correspondendo respectivamente aos planos (101) e (200) do Ferro no sistema cúbico (ZHANG; GUYOT, 1999). A amostra E10 apresentou três picos: 44,40°, 52,46° e 77,10°, correspondendo aos

planos (111), (200) e (220) do Níquel no sistema cúbico (DAVEY, 1925). A amostra E01 apresentou quatro picos, três deles: 44,40°, 52,35° e 76,99° correspondendo aos planos (111), (200) e (220) do Níquel no sistema cúbico e um: 65,09° correspondendo ao plano (200) do Ferro no sistema cúbico (DAVEY, 1925) (WILBURN; BASSETT, 1978). A amostra E11 apresentou três picos: 44,40°, 51,78° e 76,42° correspondendo aos planos (111), (200) e (220) do Níquel no sistema cúbico (JVORGENSEN; SMITH, 2006). A amostra do pó apresentou três picos: 44,40°, 52,35° e 76,99° correspondendo aos planos (111), (200) e (220) do Níquel no sistema cúbico (DAVEY, 1925).

Figura 52-Padrões de DRX.



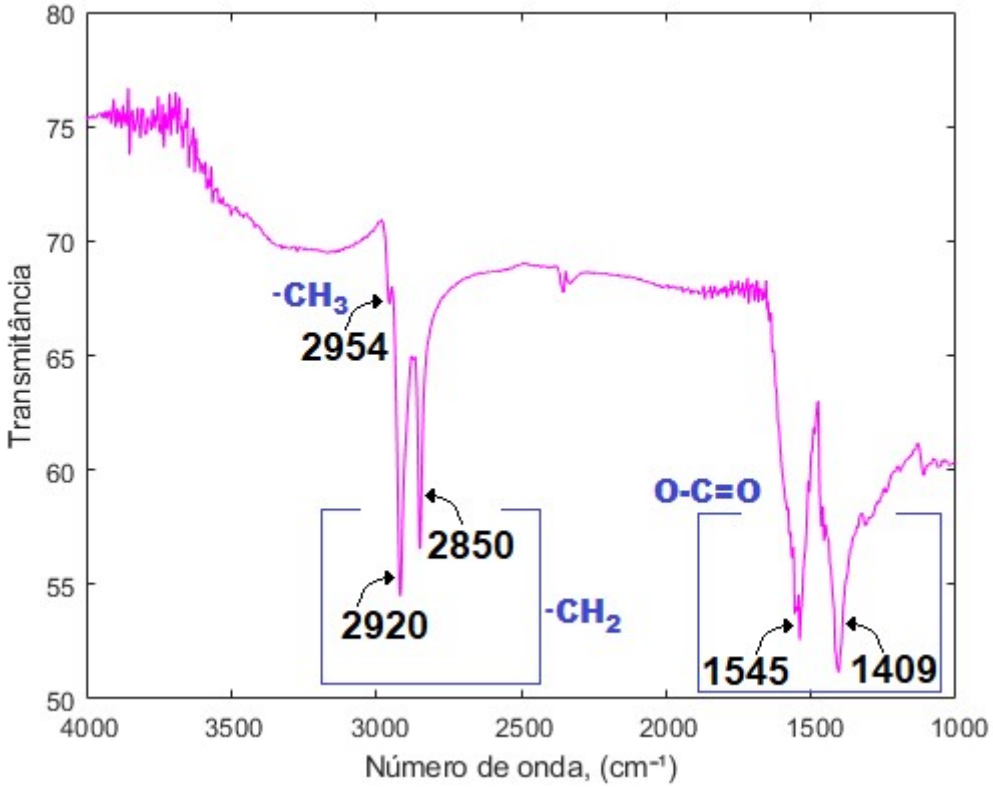
Fonte: O Autor (2022)

As amostras E10, E01 E11 analisadas por DRX atestam a presença de níquel, o que indica que esse elemento está presente nos revestimentos. A análise de DRX do pó dos componentes do revestimento E11 também atesta a presença de níquel em sua composição.

6.1.3.3 Análise de FTIR

A técnica de FT-IR também foi utilizada para analisar a composição química das amostras E01 e E11. A Figura 53 mostra, na região de alta frequência, o pico de absorção 2954 cm^{-1} que está relacionado à vibração assimétrica do grupo $–CH_3$ (LIU *et al.*, 2014). Os picos identificados em 2920 cm^{-1} e 2850 cm^{-1} estão relacionados às vibrações de estiramento simétricas e assimétricas dos grupos $-CH_2$ (RAHIMI *et al.*, 2018; CHEN *et al.*, 2012; NEZHAD *et al.*, 2019). Os picos 1409 cm^{-1} e 1545 cm^{-1}, na região de baixa frequência, decorrem da vibração de estiramento simétrico e assimétrico do grupo orgânico (O-C=O) (CHEN; HAO; CHEN, 2012).

Figura 53-Espectro de FT-IR das amostras Super-Hidrofóbicas



Fonte: O Autor (2022)

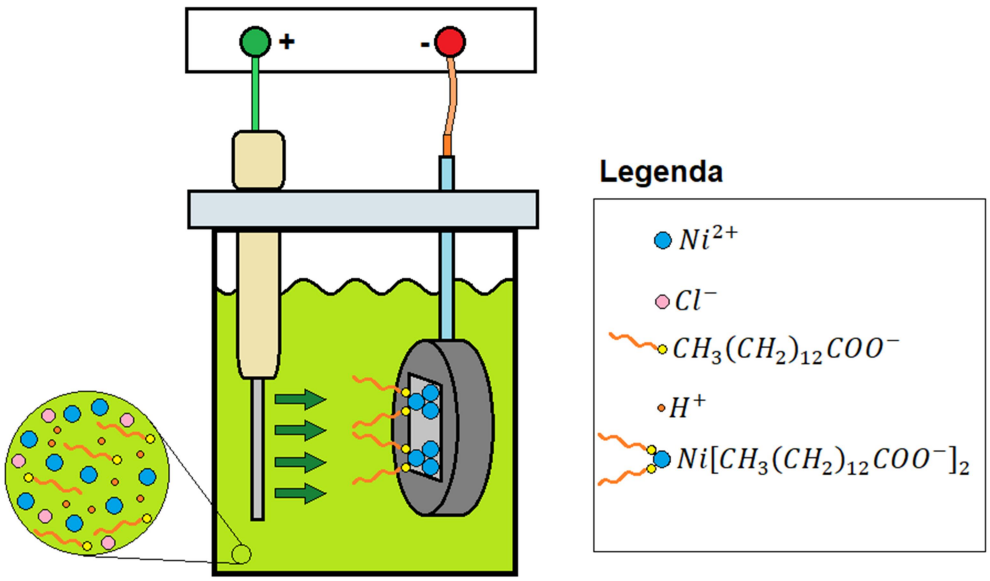
A presença dos grupos $–CH_2$, $–CH_3$ e O=C-O sugerem que o ácido mirístico foi incorporado ao revestimento preparado (RAHIMI *et al.*, 2018; CHEN *et al.*, 2012; YANG; LIU; TIAN, 2019; CHEN; HAO; CHEN, 2012).

6.1.3.4 Mecanismo de Formação dos Aglomerados

Os resultados das análises de EDS, DRX e FT-IR mostraram a existência de níquel e grupos orgânicos (CH_2 *e* CH_3 e O=C-O) na composição do revestimento. Sendo assim, muito provavelmente o revestimento tem em sua composição o miristato de níquel ($Ni[CH_3(CH_2)_{12}COO]_2$), que é um composto iônico de baixa energia de superfície (CHEN *et al.*, 2012; YANG; LIU; TIAN, 2019).

No que diz respeito à formação dos aglomerados com formato semelhantes a uma couve-flor presentes nas amostras E01 e E11 mostrado na Figura 50, quando uma tensão CC é aplicada entre os dois eletrodos da célula eletroquímica utilizada na EDP, que está representada na Figura 54, cria-se um campo elétrico entre esses eletrodos. Enquanto isso, resultado da dissociação iônica dos reagentes componentes do eletrólito II, os íons H^+, $CH_3(CH_2)_{12}COO^-$, Ni^{2+} e Cl^- estão dispersos na solução (YANG; LIU; TIAN, 2019; CHEN *et al.*, 2012). Dentro desse contexto, os íons de níquel são acelerados com mais facilidade em direção ao substrato catódico devido à presença do campo elétrico, lá rapidamente eles recebem elétrons e são reduzidos a níquel metálico. Formam-se então locais específicos de aglomeração de níquel metálico na superfície catódica. Esses aglomerados servem de alicerce para a formação do aglomerado final na forma de couve-flor (YANG; LIU; TIAN, 2019; CHEN *et al.*, 2020).

Figura 54-Mecanismo de Formação da Estrutura MNM



Fonte: O Autor (2022)

Então, ao mesmo tempo em que os acontecimentos descritos anteriormente ocorrem, outros íons de níquel reagem com o ânion proveniente da dissociação do ácido mirístico, formando miristato de níquel (CHEN *et al.*, 2012; LIANG *et al.*, 2011). Esse composto iônico também é acelerado pelo campo elétrico e adere à superfície catódica preferencialmente nas regiões onde os agrupamentos de níquel formados imediatamente antes se encontram (YANG; LIU; TIAN, 2019). Desse processo resulta um revestimento que apresenta estruturas MNMs e com a presença de componentes metilados (CH_2 *e* CH_3) que são grupos funcionais de baixa energia superficial na superfície catódica (LIANG *et al.*, 2011; ZHU *et al.*, 2004).

Portanto, supõe-se que o aparecimento do miristato de níquel resultou da reação dos íons níquel com o ácido mirístico.

As Equações 13, 14 e 15 descrevem o mecanismo do processo descrito e podem ser vistas a seguir:

$$Ni^{2+} + 2e^- \rightarrow Ni \tag{13}$$

$$Ni^{2+} + 2CH_3(CH_2)_{12}COOH \rightarrow Ni[CH_3(CH_2)_{12}COO]_2 + 2H^+ \tag{14}$$

$$2H^+ + 2e^- \rightarrow H_2 \tag{15}$$

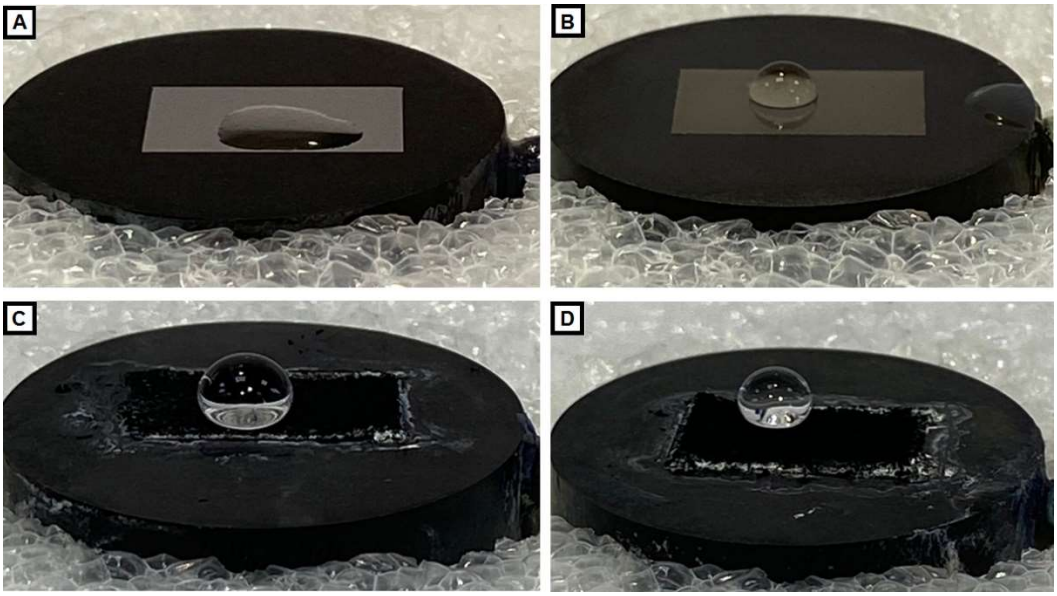
Ademais, alguns íons de hidrogênio H^+ ao redor do substrato catódico também ganham elétrons produzindo gás hidrogênio durante o processo de EDP (KHORSAND; RAEISSI; ASHRAFIZADEH, 2014; XIANG *et al.*, 2017).

O gás liberado leva à formação de um revestimento com algumas cavidades que se intercalam com os aglomerados de miristato de níquel, resultando num revestimento que une aglomerados protuberantes com grupos funcionais de baixa energia e a presença considerável de pequenas cavidades (YANG; LIU; TIAN, 2019). Essa morfologia propicia o armazenamento de muitos bolsões de ar entre a superfície preparada e uma gota de água que for colocada sobre ela, resultando assim, num bom desempenho super-hidrofóbico. (CHEN *et al.*, 2012; CHEN; HAO; CHEN, 2012).

6.2 COMPORTAMENTO DA MOLHABILIDADE

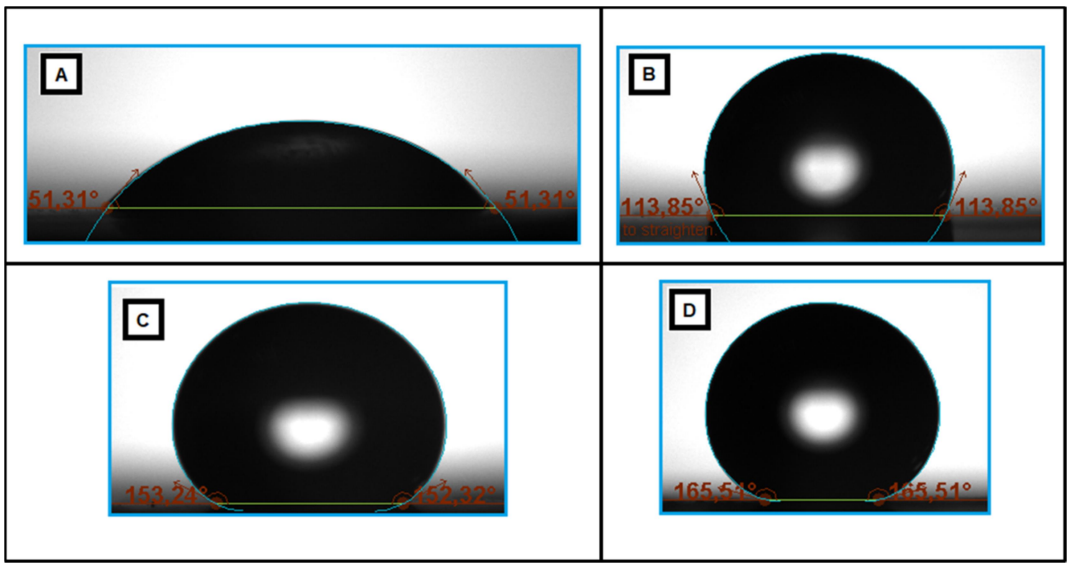
No intuito de investigar o comportamento da molhabilidade dos revestimentos eletrodepositados, gotas de água foram depositadas sobre as superfícies das amostras, como é mostrado na Figura 55, e em seguida, foram medidos os ângulos de contato conforme é ilustrado na Figura 56.

Figura 55- Comportamento da Molhabilidade de: (a) E00, (b) E10, (c) E01 e (d) E11



Fonte: O Autor (2022)

Figura 56- Ângulos de Contato de: (a) E00, (b) E10, (c) E01 e (d) E11



Fonte: O Autor (2022)

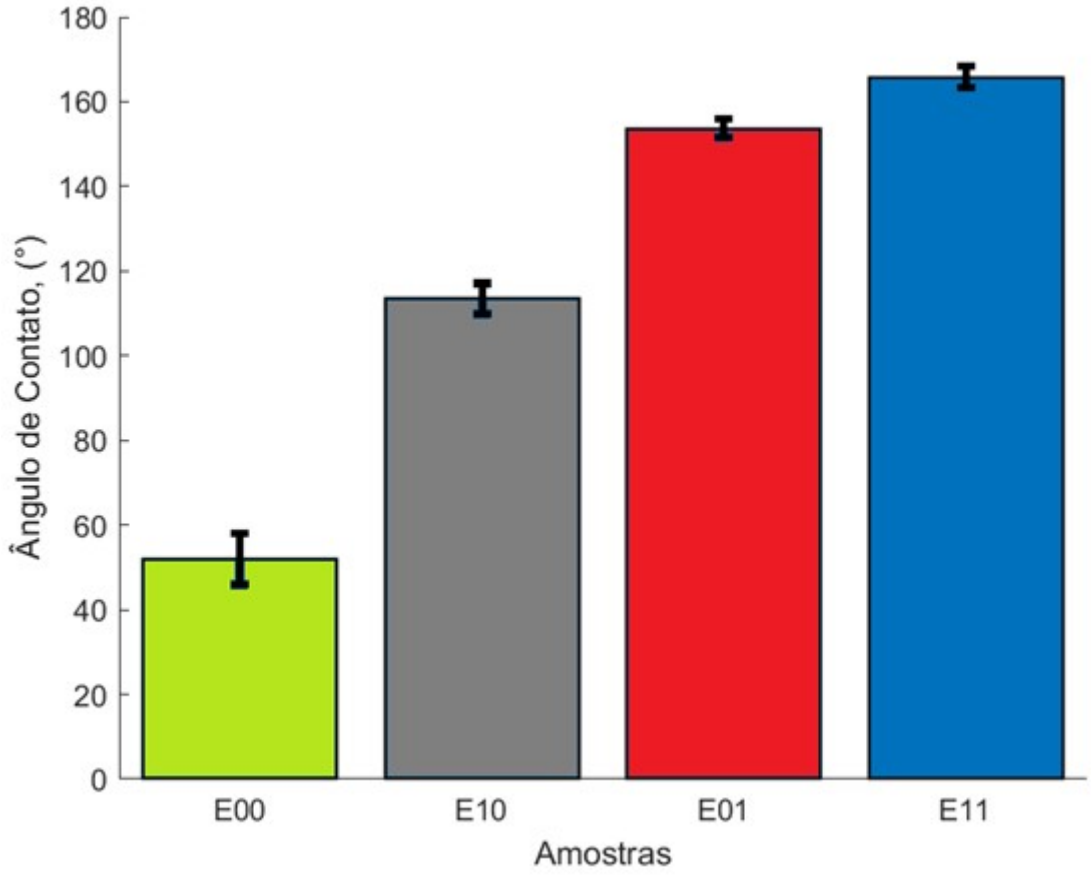
As amostras E00, E10, E01 e E11 apresentaram diferentes valores de ângulo de contato, conforme apresentado na Tabela 7 e na Figura 57.

Tabela 7-Ângulos de Contato das Amostras e Erros Associados

Amostra	Ângulo de Contato	Desvio Padrão	Classificação
E00	51,31°	5,98°	Hidrofílica
E10	113,85°	3,54°	Hidrofóbica
E01	153,24°	2,08°	Super-hidrofóbica
E11	165,51°	2,53°	Super-hidrofóbica

Fonte: O Autor (2022)

Figura 57- Comparativo entre os Ângulos de Contato das Amostras



Fonte: O Autor (2022)

No que diz respeito à rugosidade superficial das superfícies eletrodepositadas, a influência da estrutura superficial se baseia na equação de Cassie-Baxter representada na Equação 16 (VAZIRINASAB; JAFARI; MOMEN, 2018):

$$cos\theta_{CB} = f_1 cos\theta - f_2 \qquad (16)$$

onde f_1 denota a área fracionária da superfície sólida que é molhada pela gota d'água e f_2 representa a fração do ar em contato com a água gotícula; θ_{CB} corresponde ao ângulo de contato da superfície do revestimento micro-nanoestruturado e θ equivale ao ângulo de contato da superfície não revestida (LIRAVI *et al.*, 2020). Dado que $f_1 + f_2 = 1$ (LIU *et al.*, 2020), f_1 foi calculado e os resultados foram dispostos na Tabela 8:

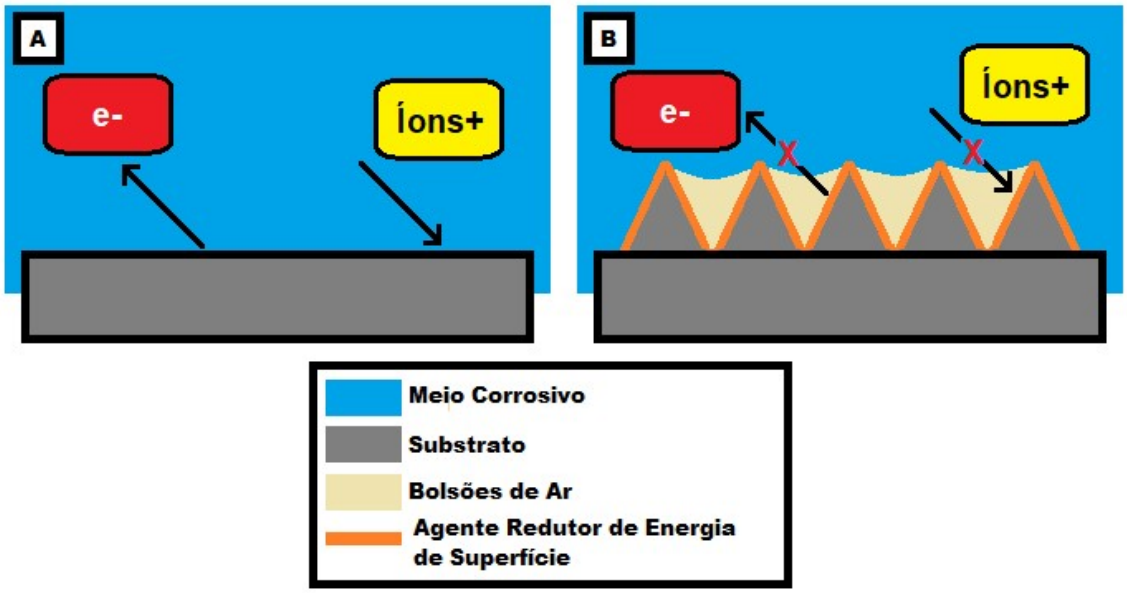
Tabela 8-Porcentagem de molhamento da superfície

Amostra	**f_1**	**Porcentagem de Molhamento da Superfície**
E10	0,3665	36,65%
E01	0,0659	6,59%
E11	0,0196	1,96%

Fonte: O Autor (2022)

A partir dos resultados de f_1 e f_2 determinados, identificou-se que as amostras E01 e E11 apresentaram que, respectivamente 6,59% e 1,96% da área de contato da gota toca a superfície sólida. O ar aprisionado na rugosidade MNM contribui para a diminuição da área de contato entre a gota e a parte sólida (KHORSAND; RAEISSI; ASHRAFIZADEH, 2014). O que dificulta a transferência de carga com o meio corrosivo (NEZHAD *et al.*, 2019). A Figura 58(a) mostra que o substrato que não apresenta super-hidrofobicidade, por ter um contato maior com a água, tem uma maior troca de íons com o meio corrosivo (SILVA *et al.*, 2019). A Figura 58(b) mostra que o ar aprisionado nas estruturas da SSHF dificulta o fenômeno de transferência de carga que é fundamental para ocorrência do fenômeno de corrosão (MALTA; VIEIRA; SILVA, 2019). Essa característica é o que faz com que as superfícies super-hidrofóbicas apresentem propriedades anticorrosivas (JENA *et al.*, 2020; HOODA *et al.*, 2020).

Figura 58- (a) Superfície não Hidrofóbica, (b) Superfície Super-hidrofóbica.

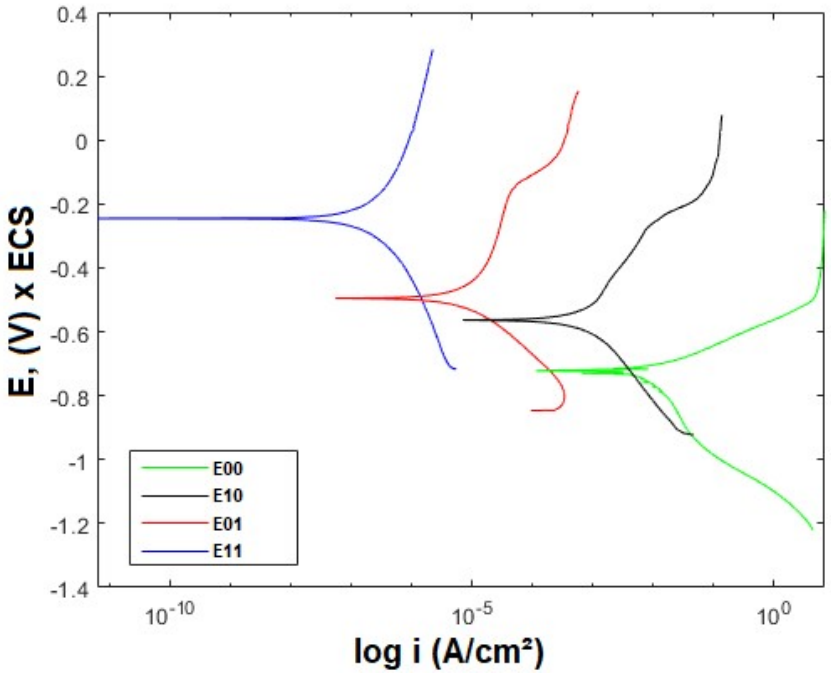


Fonte: O Autor (2022)

6.3 ENSAIOS ELETROQUÍMICOS

A Figura 59 apresenta as curvas de polarização linear das amostras sem revestimento e revestidas nas diferentes condições de EDP.

Figura 59-Curvas de Polarização Linear dos Revestimentos Amostrais



Fonte: O Autor (2022)

O potencial de corrosão e a densidade de corrente de corrosão podem ser calculados por extrapolação dos trechos lineares das curvas de polarização até a interseção (XIANG *et al.*, 2017). Os valores dos potenciais de corrosão bem como das correntes e taxas de corrosão estão expressos na Tabela 9:

Tabela 9-Potenciais, Correntes e Taxas de Corrosão das Superfícies Amostrais

Amostra	E_{cor} (V)	I_{cor} (A/cm²)
E00	$-0{,}7257$	$9{,}9.10^{-3}$
E10	$-0{,}5649$	$2{,}5.10^{-4}$
E01	$-0{,}4941$	$2{,}6.10^{-6}$
E11	$-0{,}2431$	$7{,}5.10^{-8}$

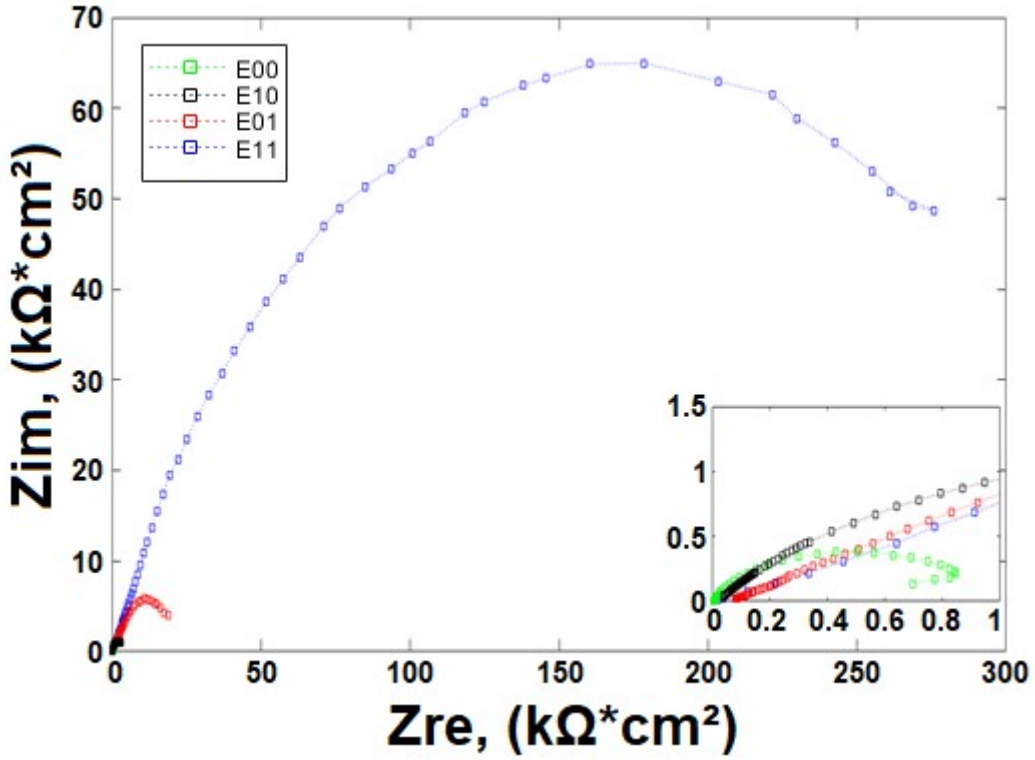
Fonte: O Autor (2022)

Um baixo valor de densidade de corrente de corrosão e um alto valor de potencial de corrosão quando relativamente comparados indicam melhor resistência à corrosão (RAHIMI *et al.*, 2018). A amostra E11 apresentou o melhor resultado de resistência à corrosão, pois dentre todas, foi a que apresentou a menor densidade de corrente de corrosão e maior valor de potencial de corrosão, configurando o melhor comportamento de resistência à corrosão.

A espectroscopia de impedância eletroquímica é uma das técnicas mais utilizadas para a análise do processo de corrosão de metais revestidos (LIU *et al.*, 2020; MOHAMED; ABDULLAH; YOUNAN, 2015; RAHIMI *et al.*, 2018; KHORSAND; RAEISSI; ASHRAFIZADEH, 2014; YANG; LIU; TIAN, 2019).

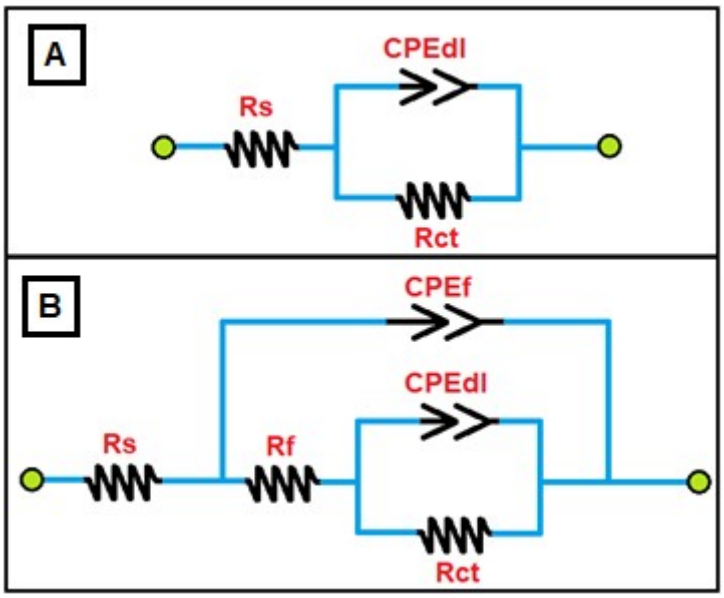
A espectroscopia de impedância eletroquímica (EIE) foi realizada nas amostras E00, E10, E01 e E11. Os Resultados dos ensaios foram plotados num diagrama de Nyquist representado na Figura 60:

Figura 60-Gráfico de Nyquist das Amostras Investigadas



Fonte: O Autor (2022)

Figura 61-Circuitos Elétricos que Modelam o Processo de Corrosão: (a) amostras sem revestimento, (b) Amostras com revestimento.



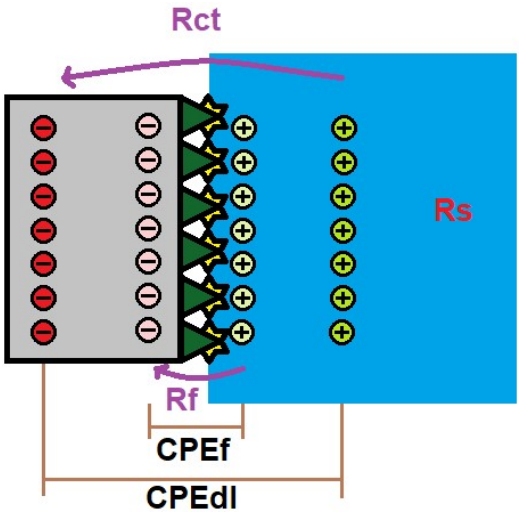
Fonte: O Autor (2022)

Os valores de impedância do elemento de fase constante CPE foram calculados usando a Equação 17 (YANG; LIU; TIAN, 2019):

$$CPE = Y_0^{-1}.(j\omega)^{-n} \quad (17)$$

onde Y_0 é o módulo da admitância elétrica, j é uma unidade imaginária, ω é a frequência angular e n é o expoente do elemento de fase constante que pode variar da seguinte forma: $-1 \leq n \leq 1$ (RAHIMI *et al.*, 2018). O elemento de fase constante descreve um indutor ideal para n = -1, uma resistência ideal para n = 0 e um capacitor ideal para n = 1 (XIANG *et al.*, 2017).

Figura 62- Esquema de Representação das Propriedades Impeditivas para um Substrato Revestido.

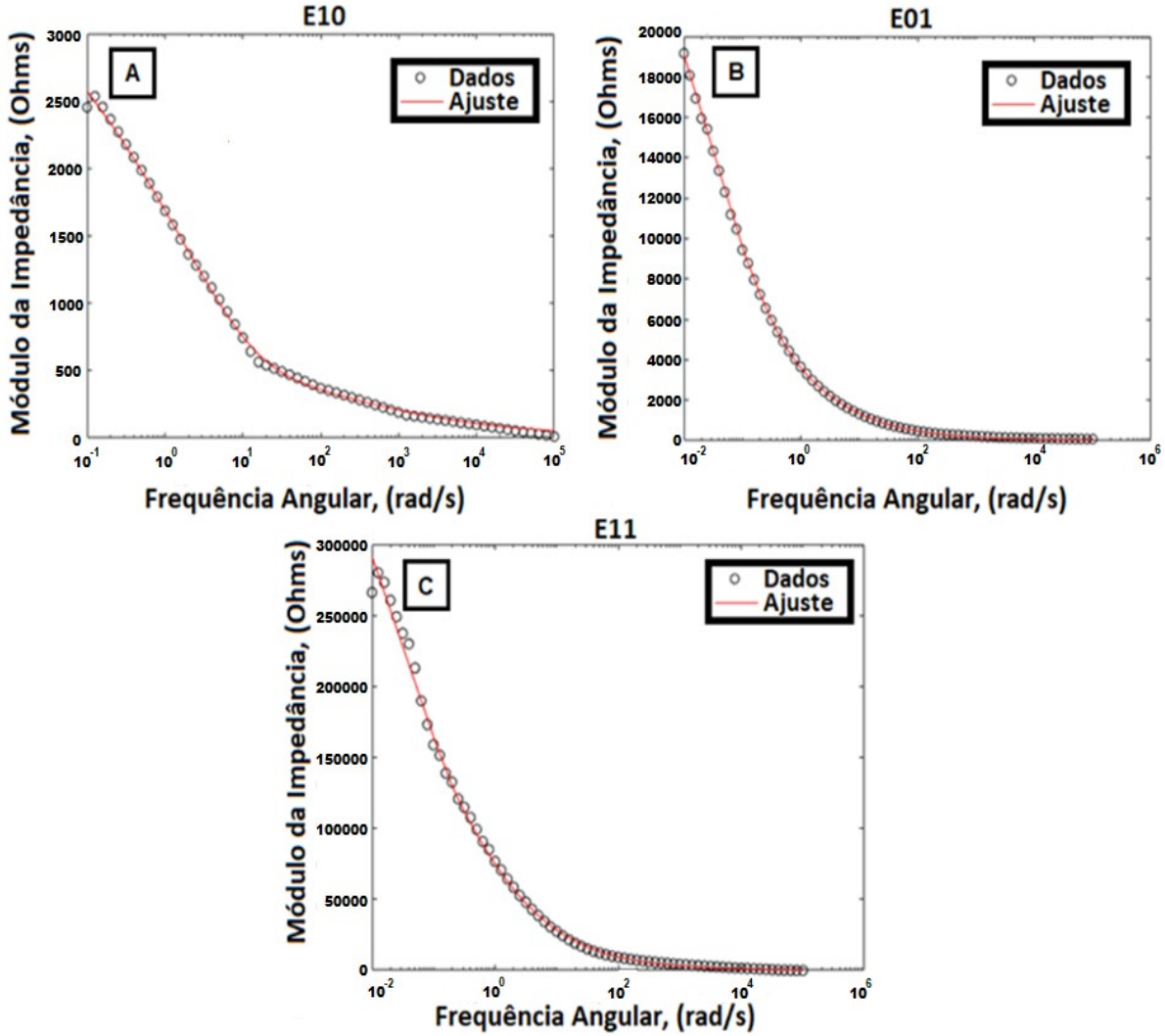


Fonte: O Autor (2022)

Para o melhor entendimento do mecanismo do processo da corrosão nas amostras, dois circuitos elétricos ilustrados na Figura 61 foram aplicados para modelar e fazer o ajuste da dispersão dos dados obtidos no ensaio de espectroscopia de impedância eletroquímica (EIE) (KHORSAND; RAEISSI; ASHRAFIZADEH, 2014). Sendo o circuito da Figura 61(a) usado para modelar os resultados da amostra E00 e as demais amostras modeladas pelo circuito da Figura 61(b). Cada elemento representado nos circuitos representam uma propriedade eletroquímica da amostra que está submetida ao processo de corrosão (XIANG *et al.*, 2017; CARVALHO; ANDRADE; BUENO, 2006). A Figura 62 ilustra essas propriedades impeditivas para o caso de um substrato revestido. Os elementos de resistência modelam matematicamente as propriedades materias impeditivas à transferência de carga (RAHIMI *et al.*, 2018). Neste caso, R_s é a resistência elétrica do eletrólito, R_f a resistência do revestimento, R_{ct} é a resistência de transferência de carga entre o meio corrosivo e o substrato (YANG; LIU; TIAN, 2019). Os elementos de fase constante modelam matematicamente

propriedades materiais impeditivas reativas às oscilações dos movimentos de carga provocadas pelo sinal alternado. Neste caso, CPE_f é o elemento de fase constante do revestimento e CPE_{dl} é o elemento de fase constante da dupla camada elétrica (RAHIMI *et al.*, 2018). Esses parâmetros foram calculados por regração não linear utilizando o métdodo dos mínimos quadrados com auxílio do MATLAB e os ajustes estão representados na Figura 63 .

Figura 63-Ajustes das curvas de módulo de impedância das amostras: (a) E10 (b) E01 e (c) E11.



Fonte: O Autor (2022)

Tabela 10-Parâmetros de Impedância Eletroquímica

Amostra	Rct (kΩ*cm²)	CPEdl		Rf (kΩ*cm²)	CPEf		Rs (Ω*cm²)
		Y0	N		Y0	N	
E00	0,85	$5{,}80.10^{-3}$	0,9107	–	–	–	6,65
E10	3,00	$1{,}15.10^{-4}$	0,855	0,75	$3{,}07.10^{-4}$	0,364	8,25
E01	17,5	$1{,}46.10^{-4}$	0,900	15,21	$2{,}29.10^{-4}$	0,478	7,85
E11	119,90	$9{,}09.10^{-5}$	0,998	271,19	$1{,}04.10^{-5}$	0,4939	7,65

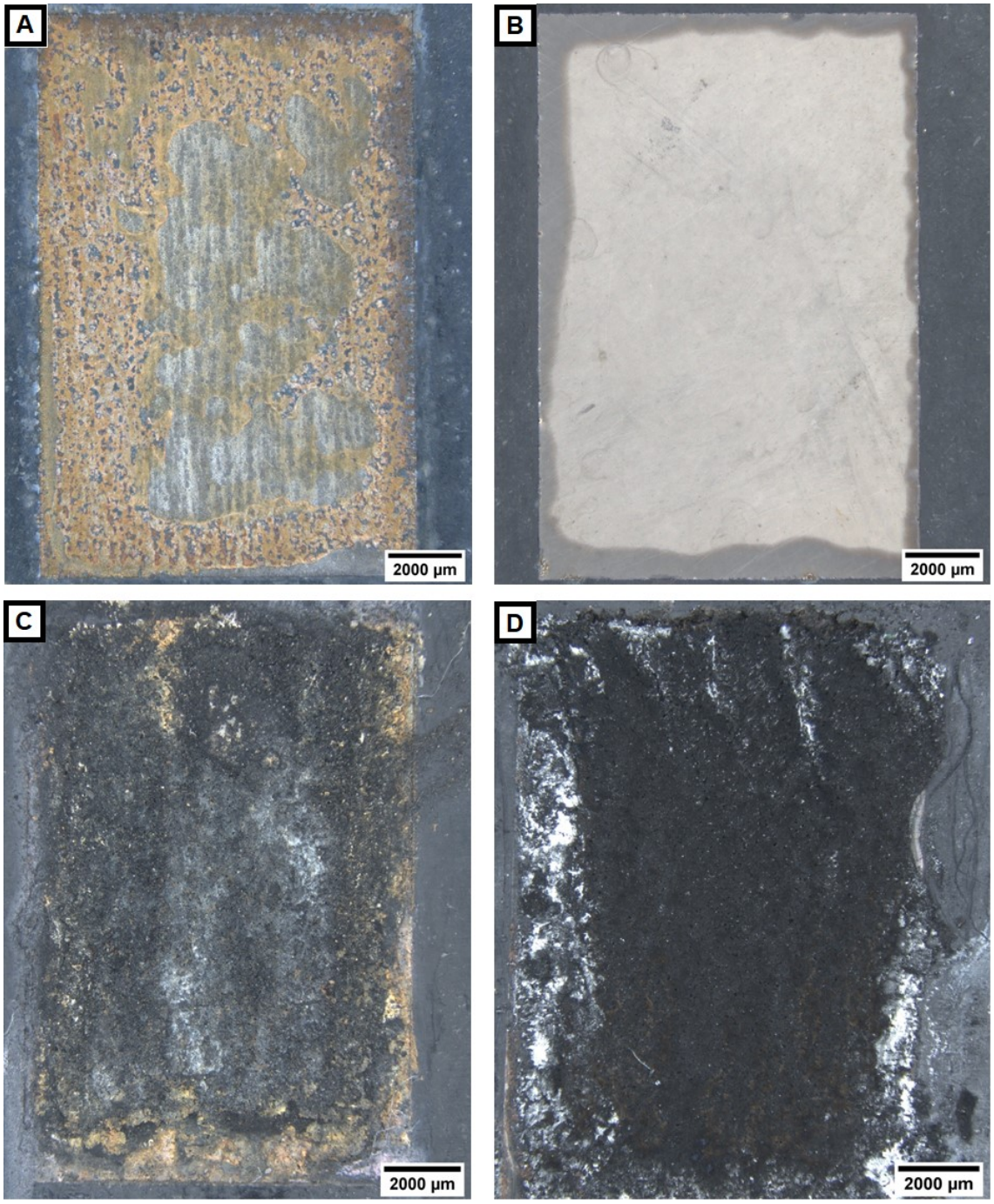
Fonte: O Autor (2022)

Dos resultados do (EIE), nota-se que a amostras E11, apresentou os maiores valores dos parâmetros de R_{ct} bem como os menores valores de CPE_{dl}, como pode ser visto na

Tabela 10, o que indica que, nessa amostra, os efeitos impeditivos globais ao processo de corrosão são maiores. Logo em seguida, a amostra que apresentou os maiores valores dos parâmetros citados acima foi a E01 e em sequencia a amostra E10 e por ultimo, a amostra E00. Altos valores de R_f e CPE_f mostram o quanto eficientes em impedir a transferência de carga, fato esse tão necessário para o processo de corrosão (TAM; PALUMBO; ERB, 2016). Nesse caso, se destacam as amostras E11 e E01.

Após os ensaios eletroquímicos de polarização linear, as amostras sofreram corrosão, a Figura 64 mostra as fotografias das amostras após o ensaio de polarização linear.

Figura 64-Fotografias das Amostras após o Processo de Corrosão: (a) E00, (b) E10, (c) E01 e (d) E11

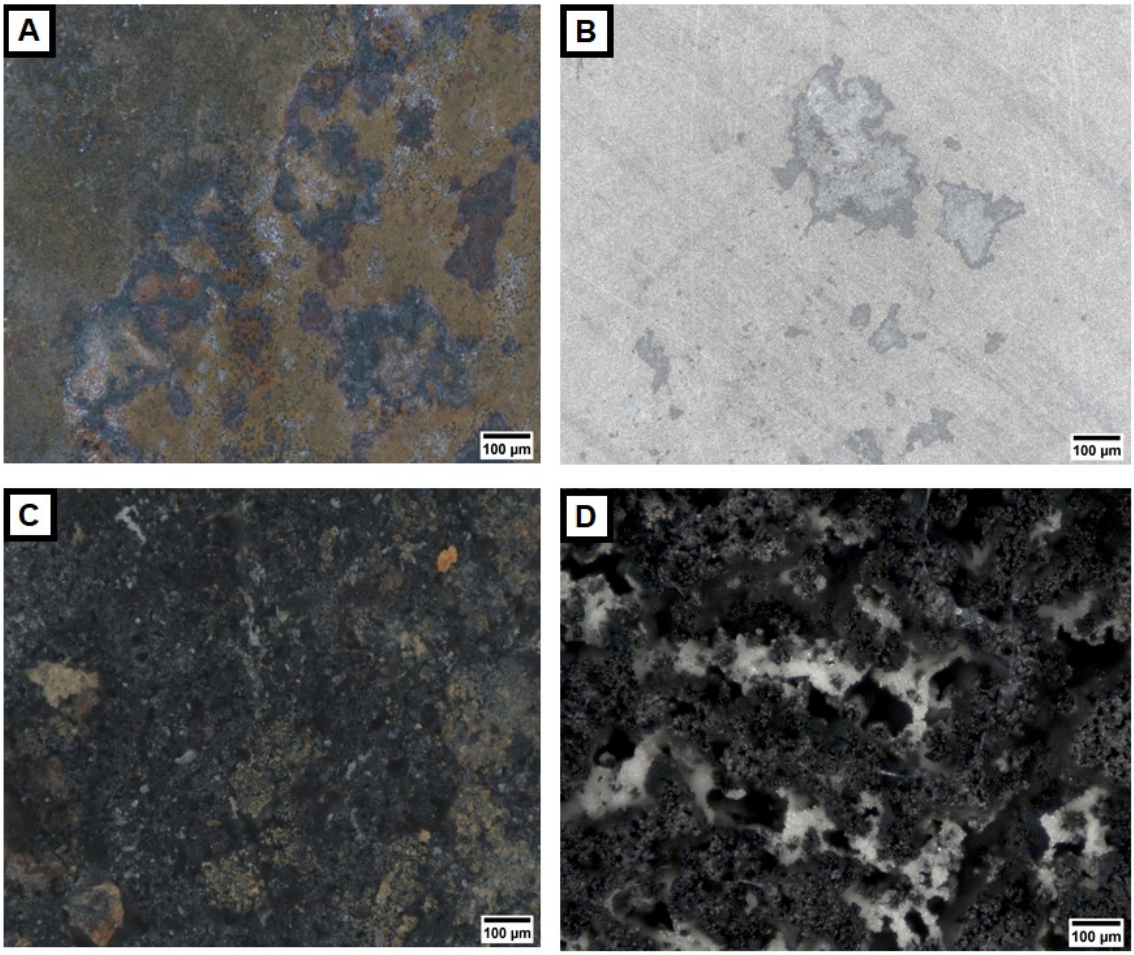


Fonte: O Autor (2022)

Analisando a Figura 65, foi observado que a amostra E00 foi a que mais sofreu com o processo de corrosão, sendo seu estado final o mais atacado quando comparado com as outras. A amostra E10, mostrou pontos localizados onde o processo corrosivo ocorreu, o que pode ser um indicativo de locais de falha pontuais no revestimento. A micrografia da amostra E01 apresentou locais onde possivelmente existem pontos de corrosão localizada, ou seja, pontos localizados de coloração laranja, cor característica do Fe_2O_3 (SILVA *et al.*, 2015), o que

indica que nesses pontos o aço foi corroído. A amostra E11 não apresentou locais onde possivelmente existem pontos de corrosão localizada após ser submetida ao ensaio. Porém apresentou um acúmulo de aglomerados de cor branca o que indica ser cloreto de sódio da solução do meio corrosivo.

Figura 65-Superfícies Amostrais Após os Ensaios Eletroquímicos: (a) E00, (b) E10, (c) E01 e (d) E11.



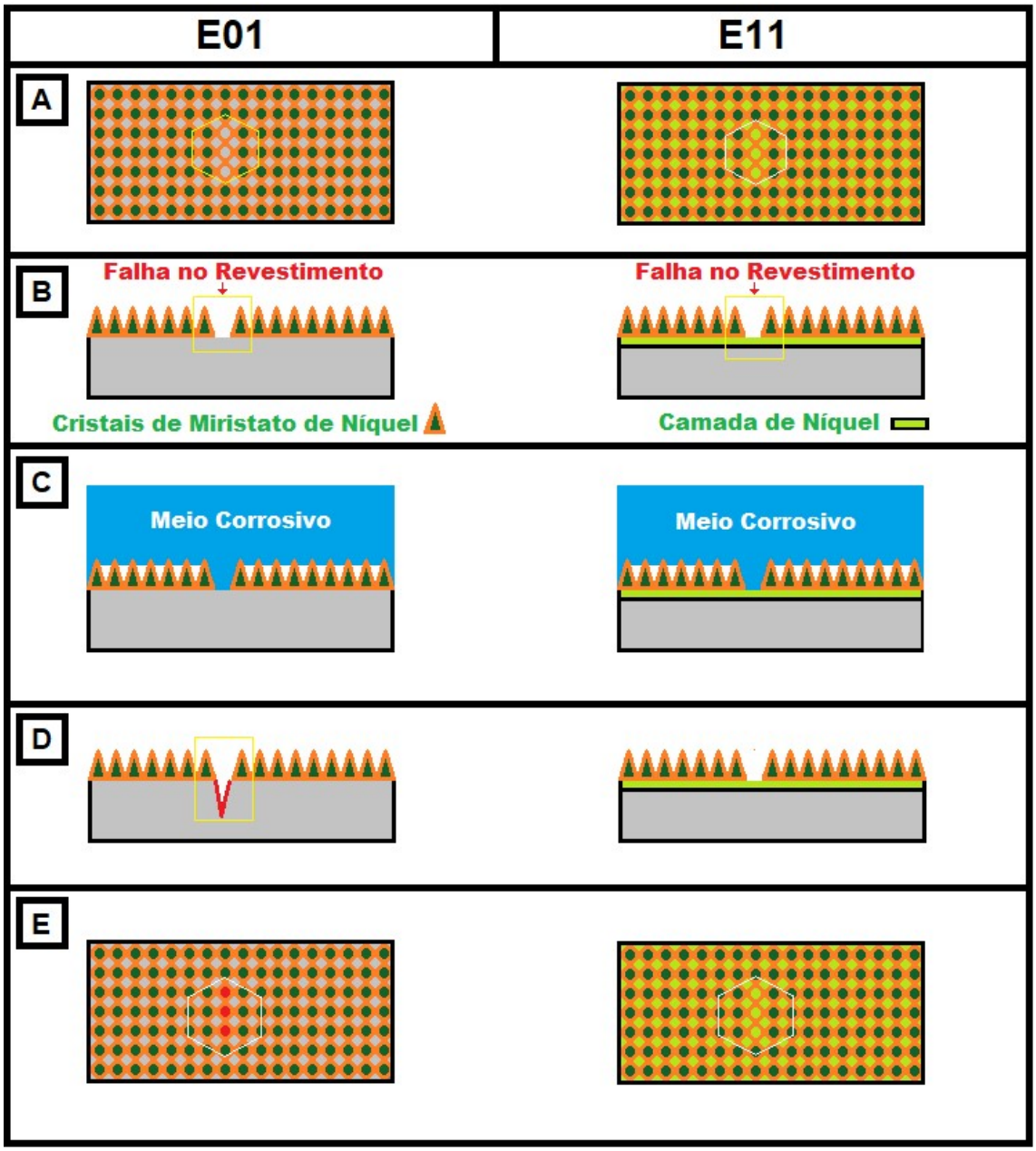
Fonte: O Autor (2022)

Através da Figura 66 tenta-se conjecturar de forma detalhada o que ocorreu com as amostras E01 e E11, no intuito de explicar as diferenças que se deram após essas amostras serem submetidas aos ensaios de polarização linear.

A Figura 66(a) esquematiza as vistas superiores das amostras E01 e E11 destacando um possível ponto de falha do revestimento. Analisando a Figura 66(b), que representa esquematicamente as vista laterais dessas amostras, vê-se que no ponto de falha em E01 o aço tem contato direto com o meio ambiente o que não acontece com a amostra E11. Nesta amostra, no ponto de falha, o que fica ao fundo é a camada de níquel proveniente da EDP do banho 1, e ela que fica em contato com o meio ambiente. A Figura 66(c) indica que se essas

amostras forem imersas num meio corrosivo, o líquido preencherá o espaço deixado pelo ponto de falha do revestimento e ali a transferência de carga se dará de forma mais acentuada (KHORSAND; RAEISSI; ASHRAFIZADEH, 2014; HOODA *et al.*, 2020). Nesse caso, a amostra E01 é mais prejudicada, pois nas regiões de falha do revestimento, existirá a formação de uma pilha galvânica de extensa área catódica (miristato de níquel) e pequena área anódica (aço), que atua no sentido de favorecimento de propagação do pite dada a natureza eletroquímica mais nobre níquel em relação ao ferro (BAI; ZHANG, 2019; KHORSAND; RAEISSI; ASHRAFIZADEH, 2014). Na amostra E11, por não existir partes do aço expostas, não existe uma pilha galvânica igual a de E01, sendo assim, supõe-se que é por isso que o pite não é propagado como pode ser esquematizado na Figura 66(d). A Figura 66(e) esquematiza a vista superior das amostras E01 e E11 após a propagação do pite.

Figura 66- (a) Vista superior das amostras, (b) Vista lateral das amostras, (c) Vista lateral das amostras expostas ao meio corrosivo, (d) Vista lateral das amostras após a exposição ao meio corrosivo, (e) Vista superior das amostras após a exposição ao meio corrosivo



Fonte: O Autor (2022)

Em termos comparativos, a Figura 68 e a Tabela 11 mostram os ângulos de contato das amostras revestidas antes e após os ensaios eletroquímicos de curva de polarização linear.

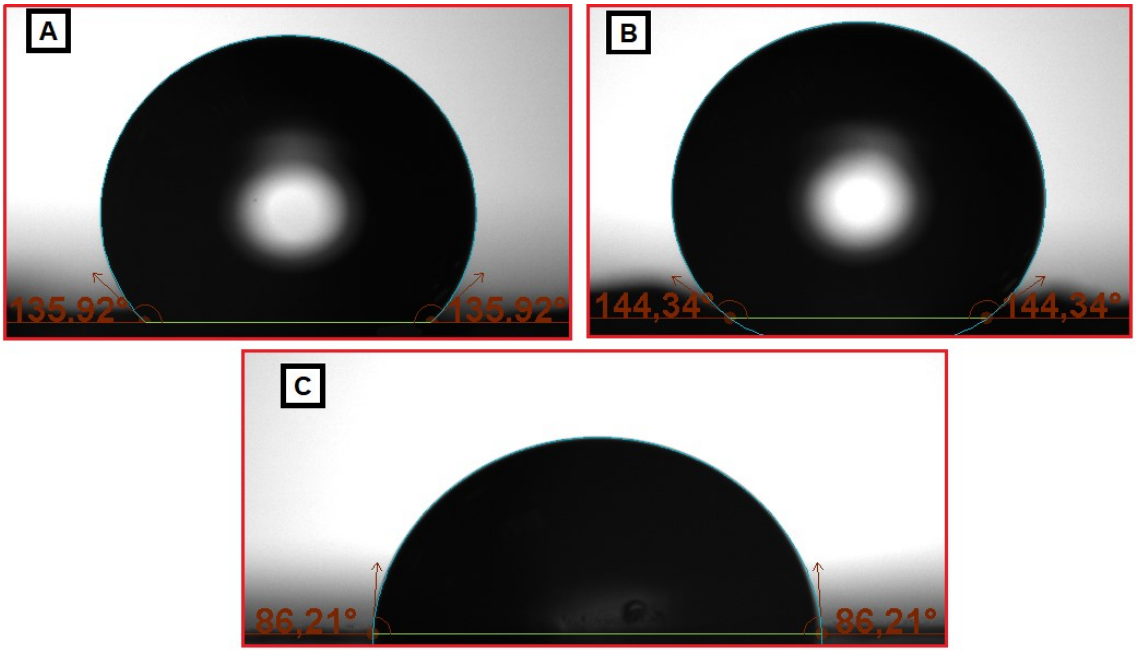
Tabela 11-Ângulos de contato anteriores e posteriores ao ensaio de polarização linear.

Amostra	AC (Anterior)	AC (Posterior)	Decaimento
E10	113,85°	86,21°	27,64°
E01	153,24°	135,92°	17,32°
E11	165,51°	144,34°	21,17°

Fonte: O Autor (2022)

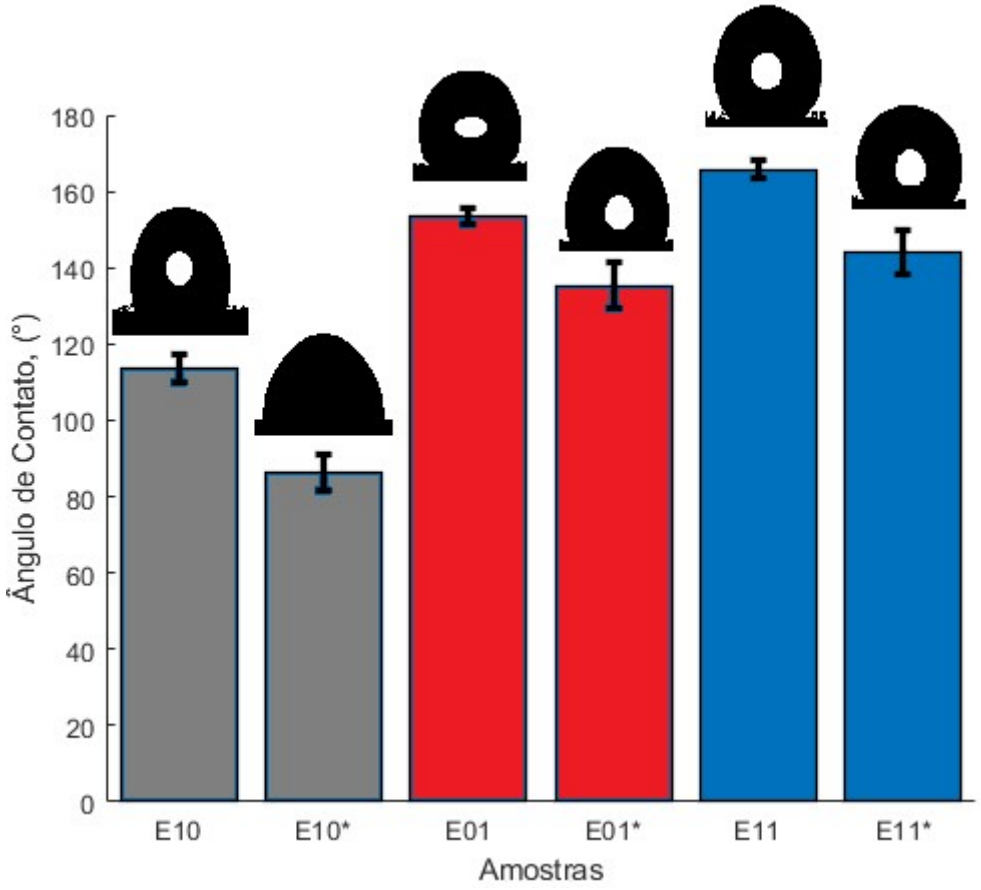
Percebe-se um decaimento do ângulo de contato em todas as amostras revestidas. A amostra E10 apresentou uma diminuição de 27,64° no ângulo de contato, passando de um comportamento hidrofóbico para um comportamento levemente hidrofílico. As amostras E01 e E11 que apresentavam comportamentos super-hidrofóbicos passaram a apresentar comportamentos hidrofóbicos tendo uma redução de 17,32° e 21,17° respectivamente. A Figura 67 mostra o resultado da medição dos ângulos de contatos das amostras após o processo de corrosão.

Figura 67- Ângulo de Contato das Amostras após o Processo de Corrosão: (a) E01, (b)E11 e (c) E10.



Fonte: O Autor (2022)

Figura 68- Comparativo entre os Ângulos de Contato de Antes e Após os Ensaios Eletroquímicos



Fonte: O Autor (2022)

Isso acontece devido ao fato de que os ensaios eletroquímicos de polarização linear são destrutivos, pois se trata da aplicação de potenciais positivos em relação ao potencial de corrosão das amostras, o que força a oxidação delas. Esse processo de oxidação é bem mais intenso do que o processo de corrosão da amostra imersa num meio corrosivo em condições naturais, o que de certa forma, altera a superfície da amostra, modificando assim sua molhabilidade no sentido de diminuição do ângulo de contato e consequentemente levando a diminuição da eficiência protetiva dos revestimentos.

7 CONCLUSÃO

No intuito de apresentar uma abordagem viável e rápida para se fabricar um revestimento super-hidrofóbico de níquel num substrato de aço, um método de eletrodeposição foi apresentado e implementado. Dentro desse aspecto, o objetivo geral do trabalho foi alcançado. As amostras E01 e E11 apresentaram um comportamento de molhabilidade SHF, apresentando ângulos de contato superiores a 150°. Sendo a melhor condição apresentada por E11 com um ângulo de contato de 165°. Essas amostras foram comparadas com E10, uma amostra de revestimento de níquel "liso" que não apresentou super-hidrofobicidade, e com E00, uma amostra de substrato de aço não revestido que também não apresentou tal comportamento de molhabilidade.

As imagens macrográficas indicaram que toda a superfície catódica das amostras E10, E01 e E11 foram revestidas. As imagens de MO indicaram a presença de um conjunto de aglomerados protuberantes e orifícios micrométricos nas amostras E01 e E11. As imagens de MEV indicaram que as amostras E01 e E11 apresentaram uma boa quantidade de aglomerados de forma similar a de uma couve-flor.

Os resultados de EDS, FTIR e DRX apontam que esses aglomerados são compostos basicamente de cristais de níquel recobertos de cristais de miristato de níquel ($Ni[CH_3(CH_2)_{12}COO]_2$). O conjunto dos aglomerados em forma de couve-flor com os orifícios micrométricos formam o revestimento como um todo. A presença de compostos apolares (CH_3 e CH_2) na composição, atua na redução da energia de superfície desse revestimento. Todo esse conjunto do revestimento preparado contribui para a formação de muitos bolsões de ar, sendo assim, num possível contato com o meio corrosivo, o mesmo ficará suspenso na interface com a superfície. Além disso, os grupos funcionais apolares de (CH_3 e CH_2), também repelem as gotículas de água de penetrar na superfície. Sendo assim, os íons nocivos não podem facilmente entrar em contato com o substrato. Logo, o revestimento SHF eletrodepositado pode efetivamente agir como uma barreira anticorrosiva.

Os ensaios de PL indicaram que E11 diminuiu em cinco ordens de grandeza a corrente de corrosão apresentada por E00. Dos ensaios de EIE, nota-se uma grande diferença entre os arcos capacitivos das amostras E11 e E00 quando se analisa os gráficos de Nyquist, sendo o de E11 bem maior, o que qualitativamente indica uma maior impedância à corrosão por parte de E11. Em termos quantitativos, foi observado que a amostra E11 apresentou valores

elevados de resistência do filme e reatância capacitiva apresentada pelo filme, o que contribui significativamente para o aumento da impedância geral à corrosão da amostra analisada pelo método de ensaio. Num aspecto geral, os ensaios eletroquímicos atestaram um melhor comportamento anticorrosivo das amostras E01 e E11 quando comparadas, sobretudo a amostra E00. O que mais uma vez relaciona a super-hidrofobicidade com a capacidade de proteção à corrosão.

8 PERSPECTIVAS

Como perspectivas para trabalhos futuros:

- Analisar os parâmetros de rugosidade da superfície preparada por meio da microscopia confocal;
- Utilizar outros ácidos graxos (Láurico e Esteárico) como agentes redutores de energia de superfície para a fabricação de revestimentos super-hidrofóbicos por EDP;
- Acompanhamento do ângulo de contato das superfícies super-hidrofóbicas expostas por vários dias em um meio corrosivo;
- Realização da fosfatização do substrato de aço antes de se iniciar o processo de EDP, com intuito de melhorar a aderência do revestimento fabricado e sendo assim, analisar a resistência ao desgaste do filme;
- Realização de estudos para o desenvolvimento de superfícies super-hidrofóbicas através de outras metodologias como, por exemplo: pintura eletrostática e anodização, seguida de avaliação estabilidade e durabilidade.

REFERÊNCIAS

ACATAY, K. *et al.* Tunable, superhydrophobically stable polymeric surfaces by electrospinning. **Angew Chem Int Ed Engl**, v. 43, n. 39, 2004.

AHMAD, Y. H.; MOHAMED, A. M. A. Electrodeposition of Nanostructured Nickel-Ceramic Composite. **International Journal of Electrochemical Science**, v. 9, p. 1942 - 1963, Fevereiro 2014.

ARAÚJO, I. D. S. *et al.* Desenvolvimento e caracterização de revestimentos Ni e Ni-Grafeno obtidos por eletrodeposição em aço API 5L X80. **Matéria**, Rio de Janeiro, v. 25, n. 2, 2020.

ARULMANI, S.; ANANDAN, S.; ASHOKKUMAR, M. Chapter 1 - Introduction to Advanced Nanomaterials. *In:* BHANVASE, *et al.* **Nanomaterials for Green Energy**. [S.l.]: Elsevier, 2018. p. 1-53.

BAI, Z.; ZHANG, B. Fabrication of superhydrophobic reduced-graphene oxide/nickel coating with mechanical durability, self-cleaning and anticorrosion performace. **Nano Materials Science**, 2019.

BARKHUDAROV, P. M. *et al.* Corrosion inhibition using superhydrophobic films. **Corrosion Science**, v. 50, n. 3, p. 897-902, 2008.

BİRLİK, I.; AK AZEM1, N. F. Influence of Bath Composition on the Structure and Properties of Nickel Coatings Produced by Electrodeposition Technique. **Journal of Science and Engineering**, v. 20, 2018.

BONN, D. *et al.* Wetting and spreading. **Reviews of Modern Physics**, v. 81, p. 739-805, Maio 2009.

BORKAR, T.; HARIMKAR, S. P. Effect of electrodeposition conditions and reinforcement content on microstructure and tribological proprerties of nickel coatings. **Surface & Coatings Technology**, 2011.

BUSH, J.; HU, D.; PRAKASH, M. The Integument of Water-walking Arthropods: Form and Function. **Advances in Insect Physiology - ADVAN INSECT PHYSIOL**, v. 34, p. 117-192, 2007.

CAI, Z.; LIN, J.; HONG, X. Transparent superhydrophobic hollow films (TSHFs) with superior thermal stability and moisture resistance. **RSC Advances**, v. 8, p. 491-498, 2018.

CARVALHO, L. A. D.; ANDRADE, A. R. D.; BUENO, P. R. Espectroscopia de impedância eletroquímica aplicada ao estudo das reações heterogêneas em ânodos dimensionalmente estáveis. **Química Nova**, p. 796-804, 2006.

CECCONELLO, E. L. S. **Morfologia e porosidade de níquel eletrodepositado em cobre**. UFMG. Belo Horizonte. 2006.

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

CHEN, Z. *et al.* facile process for preparing superhydrophobic nickel films with stearic. **Surf. Coat. Technol.**, v. 231, p. 88-92, 2013.

CHEN, Z. *et al.* Growth and morphology tuning of ordered nickel nanocones routed by one-step pulse electrodeposition. **Applied Surface Science**, v. 508, p. 145291, 2020. ISSN ISSN 0169-4332.

CHEN, Z.; HAO, L. M.; CHEN, C. L. A fast electrodeposition method for fabrication of lanthanum super-hydrophobic surface with hierarchical micro-nanostructures. **Colloids Surf. A**, v. 401, p. 1-7, 2012.

CRICK, C. R.; GIBBINS, J. A.; PARKIN, I. P. Superhydrophobic polymer-coated copper-mesh; membranes for highly efficient oil–water separation. **J. Mater. Chem. A**, v. 1, p. 5943-5948, 2013.

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

DARBAND, G. B. *et al.* Electrocrystallization of Ni nanocones from chloride-based bath using crystal modifier by electrochemical methods. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 818, p. 152843, 2020.

DARBAND, G. B. *et al.* Science and engineering of superhydrophobic surfaces: review of corrosion resistance, chemical and mechanical stability. **Arab. J. Chem.**, v. 13, p. 1763-1802, 2020.

DARMANIN, T.; GUITTARD, F. Superhydrophobic and superoleophobic properties in nature. **Materials Today**, v. 18, p. 273-285, 2015.

DAVEY, W. P. Lattice constants of twelve common metalsLocality: syntheticNote: lattice parameter is average of runs 1 & 2. **Physical Review**, v. 25, p. 753-761, 1925.

ESMAILZADEH, S. *et al.* Microstructural evolution and corrosion resistance of super-hydrophobic electrodeposited nickel films. **Surface & Coatings Technology**, Isfahan, v. 283, p. 337-346, 2015.

GAMBURG, Y. D.; ZANGARI, G. **Theory and Practice of Metal Electrodeposition**. [S.l.]: Springer, 2011.

GAO, L.; MCCARTHY, T. J. Contact Angle Hysteresis Explained. **Langmuir**, v. 22, n. 14, p. 6234-6237, 2006.

GAO, X.; JIANG, L. Biophysics: water-repellent legs of water striders. **Nature 432**, v. 36, 2004.

GENTIL, V. **Corrosão**. 6ª. ed. Rio de Janeiro: LTC, 2012.

HEINONEN, S. *et al.* Antibacterial properties and chemical stability of superhydrophobic silver-containing surface produced by sol–gel route. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 453, p. 149-161, 2014.

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

IJAOLA, A. O.; FARAYIBI, P. K.; ASMATULU, E. Superhydrophobic coatings for steel pipeline protection in oil and gas industries: A comprehensive review. **Journal of Natural Gas Science and Engineering**, v. 83, 2020.

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

JIANG, S. *et al.* Effect of pulse frequency on the one-step preparation of superhydrophobic surface by pulse electrodeposition. **Applied Surface Science**, v. 458, p. 603-611, 2018.

JVORGENSEN, J.-E.; SMITH, R. I. On the Compression Mechanism of FeF3. **Acta Crystallographica, Section B**, v. 62, n. 6, p. 987-992, 2006.

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

LI, K. *et al.* Facile fabrication of a robust superhydrophobic/superoleophilic. **RSC Advances**, v. 45, p. 23861–23868, 2014.

LI, X. *et al.* Reversible wettability transition between superhydrophilicity and superhydrophobicity through alternate heating-reheating cycle on laser-ablated bbrass surface. **Applied Surface Science**, 2019.

LIANG, S. H. *et al.* Characterization of stearic acid adsorption on Ni(111) surface by experimental and first-principles study approach. **Journal of Applied Physics**, v. 109, 2011.

LIRAVI, M. *et al.* A comprehensive review on recent advances in superhydrophobic surfaces and their applications for drag reduction. **Progress in Organic Coatings**, 2020.

LISBOA, A.; BARIN, C. S. Eletrodeposição de Ligas Metálicas Nobres para Fabricação de Jóias e Jóias. **UNOPAR Científica Ciências Exatas e Tecnológicas**, v. 8, n. 1, 2009.

LIU, J. *et al.* Fabrication of superhydrophobic coatings for corrosion protection by electrodeposition: A comprehensive review. **Colloids and Surfaces A**, Qingdao, v. 607, 2020.

LIU, Y. *et al.* A electro-deposition process for fabrication of biomimetic super-hydrophobic surface and its corrosion resistance on magnesium alloy. **Electrochim. Acta**, v. 125, p. 395-403, 2014.

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

MA, M. *et al.* Superhydrophobic Fabrics Produced by Electrospinning and Chemical Vapor Deposition. **Macromolecules**, v. 38, p. 9742-9748, 2005.

MAEDA, H. *et al.* Wettability and dynamics of water droplet on a sanil shell. **Journal of Colloid and Interface Science**, 2019.

MAKKONEN, L. A thermodynamic model of contact angle hysteresis. **The Journal Of Chemical Physics**, Espoo, v. 147, 2017.

MALTA, M. I. C.; VIEIRA, M. R. S.; SILVA, R. G. C. D. Superhydrophobic Surfaces on 5052 Aluminum Alloy Obtained from LDH Film Modified with Stearic Acid for Enhanced Corrosion Protection. **Materials Research**, v. 22, 2019.

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.

NASIRPOURI, F. Fundamentals and Principles of Electrode-Position. *In:* **Electrodeposition of Nanostructured Materials.** [S.l.]: Springer, v. 62, 2017. cap. 3, p. 75-121.

NAYANA, K. O. *et al.* Effect of sodium lauryl sulphate on microstructure, corrosion resistance and microhardness of electrodeposition of Ni−Co3O4 composite coatings. **Transactions of Nonferrous Metals Society of China**, v. 29, p. 2371−2383, 2019.

NEZHAD, A. H. N. *et al.* Compatibility of fabrication of superhydrophobic surfaces and addition of inhibitors in designing corrosion prevention strategies for electrodeposited nickel in saline solutions. **Applied Surface Science**, Mashhad, v. 493, p. 1243-1254, 2019.

PEREIRA, R. F. D. C. *et al.* Evaluation of Co-Ni/SiC Nanocomposite Coating Obtained by Electrodeposition on the Corrosion Resistance of API 5L X80 Steel. **Materials Research**, São Carlos, v. 20, n. 2, p. 221-230, 2017.

PORTELA, D. G. *et al.* Two-stages electrodeposition for the synthesis of anticorrosive Ni–W-Co coating from a deactivated nickel bath. **Materials Science and Engineering: B**, v. 260, p. 114611, 2020.

POZZATO, A. *et al.* Superhydrophobic surfaces fabricated by nanoimprint lithography. **Microelectron. Eng.**, v. 83, p. 884-888, 2006.

RAHIMI, E. *et al.* Morphology modification of electrodeposited superhydrophobic nickel coating for enhanced corrosion performace studied y AFM, SEM--EDS and Eletrochemical measurements. **Colloids and Surfaces A**, 2018.

RAHIMI, E. *et al.* Synergistic effect of a crystal modifier and screw dislocation step defects on the formation mechanism of nickel micro-nanocone. **Materials Letters**, v. 245, p. 68-72, 2019.

RAI, P. K.; GUPTA, A. Investigation of surface characteristics and effect of electrodeposition parameters on nickel-based composite coating. **Materials Today: Proceedings**, v. 44, p. 1079-1085, 2021.

RASHIDI, A. M.; AMADEH, A. The effect of current density on the grain size of electrodeposited nanocrystalline nickel coatings. **Surface and Coatings Technology**, v. 202, p. 3772-3776, 2008.

RASOULI, S. *et al.* Superhydrophobic and superoleophilic membranes for oil-water separation application: A comprehensive review. **Materials & Design**, v. 204, 2021.

RUZI, M.; CELIK, N.; ONSE, M. S. Superhydrophobic coatings for food packaging applications: A review. **Food Packaging and Shelf Life**, v. 32, 2022.

SALEHIKAHRIZSANGI, P. *et al.* Erosion-corrosion behavior of highly hydrophobic hierarchical nickel coatings. **Colloids and Surfaces A**, 2018.

SANDES, S. S. *et al.* Avaliação de Revestimentos de Liga de Níquel 625 Depositados pelo Processo Eletroescória. **Soldagem & Inspeção**, São Paulo, v. 21, n. 4, p. 417-427, Dezembro 2016.

SHATERI KHALIL-ABAD, M.; YAZDANSHENAS, M. E. Superhydrophobic antibacterial cotton textiles. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 351, p. 293-298, 2010.

SILVA, M. V. F. *et al.* Corrosão do aço-carbono: uma abordagem do cotidiano no ensino de química. **Química Nova**, São Paulo, v. 38, n. 2, p. 293-296, Fevereiro 2015.

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

TAM, J.; PALUMBO, G.; ERB, U. Recent Advances in Superhydrophobic Electrodeposits. **Materials**, p. 1-27, 2016.

TICIANELLI, E. A.; GONZALEZ, E. R. **Eletroqímica**. 2. ed. São Paulo: Editora da Universidade de São Paulo, 2013.

URCEZINO, A. S. C. *et al.* Electrodeposition Study of Ni Coatings on Copper from Choline Chloride-Based Deep Eutectic Solvents. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, São Paulo, v. 28, n. 7, p. 1193-1203, Jullho 2017.

VALANDRO, L. *et al.* Influência Dos Parâmetros De Eletrodeposição De Cobre E Níquel Sobre O Zamac. **Revista Tecnologia e Tendências**, Novo Hamburgo, v. 10, p. 159-184, 2019.

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.

WAGNER, T.; NEINHUIS, C.; BARTHLOTT, W. Wettability and Contaminability of Insect Wings as a Function of Their Surface Sculptures. **Acta Zooogica**, v. 77, p. 213-225, 1996.

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

WILBURN, D. R.; BASSETT, W. A. Hydrostatic compression of iron and related compounds: An overviewP = 10 Kbar. **American Mineralogist**, v. 63, p. 591-596, 1978.

WOLANSKY, G.; MARMUR, A. Apparent contact angles on rough surfaces: the Wenzel equation revisited. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 156, p. 381-388, 1999.

WOLYNEC, S. **Técnicas eletroquímicas em corrosão**. [S.l.]: [s.n.], 2003.

WU, W. *et al.* Texture orientation, morphology and performance of nanocrystalline nickel coatings electrodeposited from a Watts-type bath: Effects of H3BO3 concentration and plating time. **Surface and Coatings Technology**, v. 424, p. 127648, 2021. ISSN ISSN 0257-8972.

WU, Y. *et al.* A review of self-cleaning technology to reduce dust and ice accumulation in photovoltaic power generation using superhydrophobic coating. **Renewable Energy**, v. 185, p. 1034-1061, 2022.

XIANG, T. *et al.* Effect of current density on wettability and corrosion resistance of superhydrophobic nickel coating deposited on low caron steel. **Materials and Design**, 2017.

XU, S. *et al.* Fabrication of hierarchical structures on steel mesh with good superhydrophobicity and anti-corrosion property. **Colloids and Surfaces A**, Shandong, v. 602, 2020.

YANG, Y. *et al.* Using nanoimprint lithography to create robust, buoyant, superhydrophobic PVB/SiO2 coatings on wood surfaces inspired by red roses petal. **Sci. Rep.**, v. 9, p. 1-9, 2019.

YANG, Z.; LIU, X.; TIAN, Y. Fabrication of super-hydrophobic nickel film on copper substrate with improved corrosion inhibition by electrodeposition process. **Colloids and Surfaces A**, Tianjin, v. 560, p. 205-212, 2019.

YANG-TAO, X. *et al.* Microstructure and texture evolution of electrodeposited coatings of nickel in the industrial electrolyte. **Surface & Coatings Technology**, v. 330, p. 170-177, 2017.

YAO, M. *et al.* A review of membrane wettabbility for the treatment of saine water deploying membrane distillation. **Desalination**, 2020.

YASIN, G. *et al.* Exploring the Nickel–Graphene Nanocomposite Coatings for Superior Corrosion Resistance: Manipulating the Effect of Deposition Current Density on its Morphology, Mechanical Properties, and Erosion-Corrosion Performance. **Advanced Engineering Materials**, 2017.

YUAN, Y.; LEE, T. R. Contact Angle and Wetting Properties. *In:* BRACCO, G.; HOLST, B. **Surface Science Techniques**. Berlin: Springer Berlin Heidelberg, v. 51, 2013. cap. 1.

ZHANG, J.; GUYOT, F. Thermal equation of iron and Fe0.91Si0.09Sample: P = 3.9 GPa, T = 773 K. **Physics and Chemistry of Minerals**, v. 26, p. 206-211, 1999.

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

ZHANG, W.; LI, B.; JI, C. Synthesis and characterization of Ni-W/TiN nanocomposite coating with enhanced wear and corrosion resistance deposited by pulsed electrodeposition. **Ceramics International**, 2019.

ZHANG, X. *et al.* Superhydrophobic surfaces: from structural control to functional application. **Journal of Materials Chemistry**, v. 18, p. 621-633, 2008.

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

ZHANG, Y.-L. *et al.* Recent developments in superhydrophobic surfaces with unique structural and. **Soft Matter**, v. 8, 2012.

ZHAO, Y. *et al.* Superhydrophobic cotton fabric fabricated by electrostatic assembly of silica nanoparticles and its remarkable buoyancy. **Appl. Surf. Sci.**, v. 256, p. 6736–6742, 2010.

ZHENG, J. *et al.* Studies on the controlled morphology and wettability of polystyrene surfaces by electrospinning or electrospraying. **Polymer**, v. 47, p. 7095-7102, 2006.

ZHU, M. *et al.* Superhydrophobic surface directly created by electrospinning based on hydrophilic material. **Journal of Materials Science**, v. 41, p. 3793-3797, 2006.

ZHU, Y. *et al.* Growth of dendritic cobalt nanocrystals at room temperature. **Journal of Crystal Growth**, v. 260, p. 427–434, 2004.