



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

**LUMA REGINA RODRIGUES BARBOSA DE VASCONCELOS**

**DESENVOLVIMENTO E CARACTERIZAÇÃO DE SUPERFÍCIES  
SUPER-HIDROFÓBICAS EM LIGA DE ALUMÍNIO 5052 PARA  
AUMENTO DA RESISTÊNCIA À CORROSÃO**

**Orientador: Severino Leopoldino Urtiga Filho**  
**Co-orientadora: Magda Rosângela Santos Vieira**

**Recife**  
**Setembro/ 2016**

**LUMA REGINA RODRIGUES BARBOSA DE VASCONCELOS**

**DESENVOLVIMENTO E CARACTERIZAÇÃO DE SUPERFÍCIES  
SUPER-HIDROFÓBICAS EM LIGA DE ALUMÍNIO 5052 PARA  
AUMENTO DA RESISTÊNCIA À CORROSÃO**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica na Universidade Federal de Pernambuco como requisito para obtenção do título de mestre em Engenharia de Mecânica, sob orientação do prof<sup>o</sup>Dr(o)Severino Leopoldino Urtiga Filho e co-orientação da prof<sup>a</sup> Dr.(a) Magda Rosângela Santos Vieira.

**Recife**

**Setembro/ 2016**

Catálogo na fonte  
Bibliotecária Valdicéa Alves Silva, CRB-4 / 1260

V331d

Vasconcelos, Luma Regina Rodrigues Barbosa de.

Desenvolvimento e caracterização de superfícies superhidrofóbicas em liga de alumínio 5052 para aumento da resistência à corrosão / Luma Regina Rodrigues Barbosa de Vasconcelos, 2016.

105folhas, Il. e Tabs.

Orientador: Prof. Dr. Severino Leopoldo Urtiga Filho.

Coorientador: Prof<sup>a</sup> Dr.<sup>a</sup> Magda Rosângela Santos Vieira.

Dissertação (Mestrado) – Universidade Federal de Pernambuco. CTG. Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica, 2016.

Inclui Referências.

1. Engenharia Mecânica. 2. Corrosão. 3. Super-hidrofobicidade.
4. Polarização potenciodinâmica. I. Urtiga Filho, Severino Leopoldo (Orientador). II. Vieira, Magda Rosângela Santos.(Coorientadora).
- III. Título.

UFPE

621 CDD (22. ed.)

BCTG/2017 – 88

29 de julho de 2016.

“DESENVOLVIMENTO E CARACTERIZAÇÃO DE  
SUPERFÍCIES SUPERHIDROFÓBICAS EM LIGA DE ALUMÍNIO 5052 PARA  
AUMENTO DA RESISTÊNCIA À CORROSÃO”

LUMA REGINA RODRIGUES BARBOSA DE VASCONCELOS

ESTA DISSERTAÇÃO FOI JULGADA ADEQUADA PARA OBTENÇÃO DO  
TÍTULO DE MESTRE EM ENGENHARIA MECÂNICA

ÁREA DE CONCENTRAÇÃO: ENGENHARIA DE MATERIAIS E FABRICAÇÃO

APROVADA EM SUA FORMA FINAL PELO  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA  
MECÂNICA/CTG/EEP/UFPE

---

Prof. Dr. SEVERINO LEOPOLDINO URTIGA FILHO  
ORIENTADOR/PRESIDENTE

---

Prof<sup>a</sup>Dr<sup>a</sup> MAGDA ROSÂNGELA SANTOS VIEIRA  
COORIENTADORA

---

Prof. Dr. CEZAR HENRIQUE GONZALEZ  
COORDENADOR DO PROGRAMA

BANCA EXAMINADORA:

---

Prof. Dr. SEVERINO LEOPOLDINO URTIGA FILHO (UFPE)

---

Prof<sup>a</sup>Dr<sup>a</sup> MAGDA ROSÂNGELA SANTOS VIEIRA (UFPE)

---

Prof. Dr. OSCAR OLÍMPIO DE ARAÚJO FILHO (UFPE)

---

Prof<sup>a</sup>Dr<sup>a</sup> SARA HORÁCIO DE OLIVEIRA MACIEL (UFPE)

*Dedico este trabalho primeiramente à Deus, pois a realização dessa conquista só aconteceu com permissão dEle e aos meus familiares, que sonham os meus sonhos e torcem pelas minhas conquistas, em especial: Cida, minha mãe e Joseni, minha tia. Obrigada pelo exemplo de mulher que são em minha vida. Amo vocês!*

## AGRADECIMENTOS

Agradeço à Deus, por me guiar na realização de mais uma conquista, pois sem a Sua permissão, nada disso seria possível;

À minha mãe, Maria Aparecida que sempre lutou por mim, dando-me carinho, força e sobretudo, pela educação. Sou agradecida por ter lutado tanto pela minha educação e ser minha maior encorajadora em meus sonhos;

Ao meu orientador Prof.<sup>o</sup> Dr.<sup>o</sup> Severino Leopoldino Urtiga Filho pela orientação, aprendizado e experiência adquiridos ao longo dos anos de trabalho no laboratório;

À minha co-orientadora Prof.<sup>a</sup> Dr.<sup>a</sup> Magda Rosângela Santos Vieira, pelas palavras de incentivo e apoio, por acreditar e confiar no meu potencial, pela sua amizade, pelo aprendizado e conhecimentos compartilhados ao longo desses 4 anos trabalhando juntas;

Aos integrantes do COMPOLAB;

À Janaína Cirino por seu apoio técnico ao longo da realização desta pesquisa, sobretudo pela sua amizade;

A Rubens pelo apoio técnico na preparação dos corpos de prova;

Ao Prof.<sup>o</sup> Dr.<sup>o</sup> Maxime, pelo apoio técnico prestado ao longo do desenvolvimento deste trabalho;

Aos alunos de graduação Maria Isabel, Tarcísio Miguel, Leonardo Mendonça e Rodrigo França, pelo apoio no desenvolvimento desta pesquisa;

Ao CNPQ pelo apoio financeiro.

## RESUMO

A super-hidrofobicidade baseia-se no efeito Lótus, onde se observa a associação de estruturas micrométricas e subestruturas nanométricas que alteram os parâmetros de rugosidade do material. A associação da rugosidade adequada e ação de agentes redutores de energia de superfície propicia a obtenção de superfícies super-hidrofóbicas (SHF), que entre outras funcionalidades, confere maior resistência à corrosão, devido a formação da barreira repelente à água, reduzindo o contato do metal com o eletrólito. O presente trabalho teve como objetivo avaliar a influência do tempo de ataque ácido da liga de alumínio 5052 na obtenção de superfícies SHF, visando melhores propriedades anticorrosivas. Foram confeccionados corpos de prova da liga de alumínio com dimensões (20x20x3) mm, os quais foram lixados até #1200 e atacados em solução de Beck em quatro diferentes tempos 5, 10, 15 e 20 s. As amostras foram submetidas a dois processos de modificação para obtenção de filme precursor com estrutura micro/ nanométrica, o primeiro com solução aquosa de nitrato de zinco em presença de hidróxido de amônio e o segundo em presença do permanganato de potássio. As amostras foram tratadas em solução etanólica de ácido esteárico, para redução da energia de superfície e obtenção do efeito SHF. O ângulo de contato foi determinado por meio de análise com goniômetro. Ensaio eletroquímico de polarização foram realizados para avaliar a resistência à corrosão das superfícies obtidas. A morfologia e a composição das superfícies SHF foram analisadas através de microscopia eletrônica de varredura (MEV) acoplada à análise de espectroscopia de energia dispersiva (EDS). As análises topográficas e do perfil de rugosidade foram realizadas a partir de um microscópio confocal. Os resultados mostraram que o tempo de ataque influencia no ângulo de contato obtido nas SHF. Dentre os diversos procedimentos e condições processuais investigadas nesse trabalho a condição que apresentou melhores parâmetros de morfologia, ângulo de contato e resistência à corrosão foi para o tempo de ataque de 20 s em solução de Beck; seguida de camada de ZnAl-HDL e ZnO, e tratada com ácido esteárico.

Palavras-chave: Super-hidrofobicidade, Superfícies super-hidrofóbicas, Efeito Lótus, Liga de Alumínio 5052, Resistência à Corrosão.

## ABSTRACT

The super-hydrophobicity based on the Lotus effect, which is observed associated with micrometer structures and nanometer substructures that alter the material roughness parameters. The combination of suitable roughness and the action of reducing the surface energy of agents provides obtaining superhydrophobic surfaces (SHP), which among other features, provides improved corrosion resistance due to the formation of a repellent barrier to water, reducing the contact of metal with the electrolyte. This study aimed to evaluate the influence of etching time of 5052 aluminum alloy in getting SHP surfaces to obtain better anti-corrosive properties. Aluminum alloy specimens were fabricated with dimensions of (20x20x3) mm, which were polished to # 1200 and attacked in Beck solution at four different times 5, 10, 15 and 20 s. The samples were subjected to two modification processes for obtaining precursor film with micro-nanometer structure, the first with aqueous solution of zinc nitrate in the presence of ammonium hydroxide, and the second in the presence of potassium permanganate. Samples were treated in ethanolic solution of stearic acid to reduce the surface energy and obtaining SHP effect. The contact angle was determined by analysis with a goniometer. Electrochemical tests of linear polarization were performed to evaluate the corrosion resistance of the surfaces obtained. The morphology and composition of SHP surfaces were analyzed by scanning electron microscopy (SEM) coupled with analysis of energy dispersive spectroscopy (EDS). Topographic analysis and roughness profile were carried out using a confocal microscope. The results showed that the etching time influences the contact angle obtained in SHP. Among the various procedures and process conditions investigated in this work the condition that presented better morphology parameters, contact angle and corrosion resistance was with the 20 s etching time in Beck solution; Then layer ZnAl-HDL and ZnO, and treated with stearic acid.

Keywords: Superhydrophobicity, Superhydrophobic Surfaces, Lotus Effect, 5052 Aluminum Alloy, Corrosion Resistance

## LISTA DE FIGURAS

Figura 3.1. Imagem da folha <i>Nelumbo Nucifera Lotus</i> , Efeito Lótus. (a) Imagem da folha <i>Nelumbo Nucifera Lotus</i> (Lotus); (b) e (c) Aumento da superfície.....	20
Figura 3.2. Superfície super-hidrofóbica em asa de borboleta.....	21
Figura 3.3. Algumas aplicabilidades da SPF (a) repelência da água na folha da flor de lótus, (b) painel solar com superfície SHF, (c) navio com a superfície SHF e (d) avião com superfície SHF.....	22
Figura 3.4. Representação da molhabilidade de uma superfície metálica.....	23
Figura 3.5. Representação do ângulo de contato de uma gotícula com uma superfície sólida, plana e lisa.....	24
Figura 3.6. Condições de molhabilidade de uma superfície: (a) superfície super-hidrofílica $\theta = 0^\circ$ ; b) superfície hidrofílica $0^\circ < \theta < 90^\circ$ , c) superfície hidrofóbica $90^\circ < \theta < 150^\circ$ e d) superfície super-hidrofóbica $\theta > 150^\circ$ .....	25
Figura 3.7. Esquemas de uma gota de líquido: (a) Superfície sólida lisa e (b) a superfície inclinada mostrando o ângulo de deslizamento.....	25
Figura 3.8. Modelo simplificado do estado de molhabilidade de superfície rugosa, que representa o modelo de Wenzel.....	26
Figura 3.9. Modelo simplificado do estado de molhabilidade de superfície rugosa, que representa o modelo de Cassie-Baxter.....	28
Figura 3.10. Esquema da contribuição da rugosidade e da energia de superfície no ângulo de contato aparente ( $\theta_a$ ): (a) No modelo Wenzel (superfície homogênea) e (b) No modelo de Cassie-Baxter (superfície heterogênea), onde R é o raio da área de contato circular entre sólido e líquido.....	28
Figura 3.11. Diagrama de equilíbrio potencial-pH para o sistema alumínio-água, a $25^\circ\text{C}$ .....	36
Figura 3.12. Curvas típicas de polarização anódica para materiais passiváveis: (a) Alumínio, (b) Camada de passivação, (c) Proteção contra à corrosão.....	37
Figura 3.13. Valores dos ângulos de contato ( $\theta_c$ ) para avaliação dos diferentes tempos de ataque.....	39
Figura 3.14. Imagens de MEV para superfícies atacadas com solução de Beck: (a) Corresponde a coluna com aumento de 1 k, (b) Corresponde a coluna com aumento de 10 k para ataque de 1 s (linha 1), 15s (linha 2) e 25s (linha 3).....	40

Figura 3.15. Imagens FE-SEM (microscopia eletrônica de varredura de alta resolução) após ataque com solução de Beck, com aumento de 2 k, as inserções mostram imagens de baixa ampliação. Tempos de ataque: (a) 10 s; (b) 20 s; (c) 30 s; (d) 40 s; (e) 50 s; (f) 60 s.....	41
Figura 3.16. Imagens FE-SEM de filme ZnAl –HDL obtidos por 3h a 70 °C, com diferentes ampliações.....	43
Figura 3.17. MEV das superfícies preparadas com 2 diferentes tempos de reação: (a-c) 1 h; (d, e) 3 h.....	44
Figura 3.18. Imagens de MEV de partículas de ZnO por dois métodos de síntese distintos: (a) Tipo estrela; (b) tipo agulha.....	45
Figura 3.19. MEV de morfologia da superfície de liga de alumínio passivado atacado por 5 min. As fotos correspondentes a ângulo de contato (AC) das superfícies fabricadas após a modificação com silano.....	46
Figura 3.20. Fórmula estrutural do ácido esteárico.....	48
Figura 3.21. Medida de ângulo de contato – (a) tratada sem ácido esteárico;(b) tratada com ácido esteárico e (c) gotas flutuando.....	48
Figura 3.22. Esquema de interação entre camada de boemita e ácido esteárico.....	50
Figura 3.23. MEV da superfície super-hidrofóbica com diferentes magnificações.....	50
Figura 3.24. Curva de Polarização da liga de alumínio com diferentes ângulos de contato da água – (a) 82.1°/(b) 110.5°/(c) 131.2°/(d) 140.5°/(e) 154.1 em solução aquosa de NaCl a 3,5%.....	51
Figura 3.25. Curva de Impedância – (a) superfície tratada com o silano (M); (b) ataque ácido (5 min) + silano; (c) ataque ácido (5 min)+ passivação (KMnO4) + SILANO.....	52
Figura 4.1. Representação da dimensão do corpo de prova da liga 5052.....	55
Figura 4.2. Fluxograma das etapas experimentais de formação das superfícies SHF e suas caracterizações.....	55
Figura 5.1. Imagem de MEV da superfície da liga de alumínio 5052 após lixamento e após ataque com a solução de Beck: (a) Lixada; (b) 5 s; (c) 10 s; (d) 15 s e (e) 20 s.....	60
Figura 5.2. Topografias obtidas por microscopia Confocal das superfícies: (a) Lixada; (b) 5 s; (c) 10 s; (d) 15 s e (e) 20 s.....	62

Figura 5.3. Perda de massa da liga de alumínio 5052 em função dos diferentes tempos de ataque em solução de Beck.....	64
Figura 5.4. Imagens de MEV da liga de alumínio após formação do filme ZnAl-HDL para os 4 tempos de ataque em dois aumentos: (a) Amostras atacadas por 5 s; (b) Amostras atacadas por 10 s; (c) Amostras atacadas por 15 s; (d) Amostras atacadas por 20 s; Coluna (1) – aumento de 500 x e (2) aumento de 2500x.....	66
Figura 5.5. EDS qualitativo das diferentes morfologias obtidas nas condições avaliadas: (a) lixada; (b-c) 5 s; (d) 10 s; (e) 15 s e (f) 20 s.....	69
Figura 5.6. Imagens de MEV para as amostras nos diferentes tempos após modificação de superfície com ácido esteárico (a) 5 s; (b) 10 s; (c) 15 s e (d) 20 s.....	72
Figura 5.7. Ângulo de contato para superfícies SHF formada do filme precursor ZnAl-HDL, em função do tempo de ataque ácido em solução de Beck.....	73
Figura 5.8. Curvas de Polarização para a liga de alumínio 5052 para as condições sem e com tratamento SH, em solução aquosa de NaCl 3,5%.....	74
Figura 5.9. Curvas com parâmetros extraídos das curvas de polarização potenciodinâmica: (a) $E_{corr}$ – potencial de corrosão; (b) $i$ ( $\mu A/cm^2$ ) - Densidade de corrente; (c) $R_p$ - Resistência à polarização.....	75
Figura 5.10. Fotografias (a1-e1) e imagens feitas no estereomicroscópio com aumento de 7x (a2 - e2); 20 x (a3-b3) e 46,5x (a4-e4) dos corpos de prova após ensaios de polarização: (a) superfície lixada; Superfície SHF– (b) 5 s; (c) 10 s; (d) 15 s e (e) 20s.....	78
Figura 5.11. Imagens de MEV da liga de alumínio nas condições: (a) após ataque de 20 s com solução de Beck (b) após tratamento com $KMnO_4$ ; (c) após $KMnO_4$ e AE e (d) após AE.....	81
Figura 5.12. EDS qualitativo das diferentes morfologias obtidas nas condições avaliadas: (a) lixada; (b) Após passivação com $KMnO_4$ .....	83
Figura 5.13. Valores obtidos através do ensaio de ângulo de contato, para as amostras lixadas, com tratamento de passivação com $KMnO_4$ e ácido esteárico e amostra com ácido esteárico sem $KMnO_4$ .....	84
Figura 5.14. Curvas de Polarização Potenciodinâmica para a liga de alumínio 5052 para avaliação do tratamento com $KMnO_4$ .....	86

Figura 5.15. Fotografias (a1-c1) e imagens com aumento de 7x (a2-c2); 20x (a3-c3) e 46,5 x (a4-ca4) feitas em um estereomicroscópio dos corpos de prova após ensaios de polarização: (a) superfície lixada; (b)  $\text{KMnO}_4$  + AE; (c) AE.....88

Figura 5.16. Estudo comparativo dos ângulos de contato para os dois métodos de modificação de superfície  $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$  e  $\text{KMnO}_4$ .....89

Figura 5.17. Fotografias de gotas de água coradas com azul de metileno para visualização da redução da molhabilidade- Superfícies atacadas 20 s em solução de Beck. (a) superfície com AE; (b) superfície tratada com  $\text{KMnO}_4$  + AE e (c) superfície tratada com  $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ +AE.....91

Figura 5.18: Análise comparativa do ensaio de polarização para um ataque com solução de Beck de 20s entre os dois filmes precursores avaliados neste trabalho.....92

## LISTA DE TABELAS

Tabela 3.1. Classificação das séries segundo o principal elemento em sua composição química e respectivamente, as suas principais aplicações.....	30
Tabela 3.2. Dados de Propriedades para Seleção de Ligas de Alumínio.....	31
Tabela 3.3. Composição Química identificada através de Espectroscopia de Emissão atômica para a liga de alumínio da série 5XXX.....	32
Tabela 5.1. Parâmetros de rugosidades obtidos para as condições de superfícies: (a) Lixada (0 s); (b) 5 s; (c) 10 s; (d) 15 s e (e) 20 s.....	63
Tabela 5.2. EDS quantitativo - Composição percentual (%) das morfologias apresentadas na Figura 5.5.....	70
Tabela 5.3. Análise comparativa dos parâmetros de potencial de corrosão, densidade de corrente anódica, resistência à polarização e ângulo de contato nas diferentes condições avaliadas.....	76
Tabela 5.4. EDS - Composição percentual (%) para estudo da presença do KMnO <sub>4</sub> como agente de passivação: (a) após ataque de 20s (b) após passivação com KMnO <sub>4</sub> .....	83
Tabela 5.5. Análise comparativa dos parâmetros de potencial de corrosão, densidade de corrente anódica, resistência à polarização e ângulo de contato nas seguintes condições: Lixada; Ácido Esteárico (AE) com e sem tratamento com KMnO <sub>4</sub> .....	86

## LISTA DE ABREVIATURAS

SHF	Super-hidrofóbica
AC	Ângulo de Contato
HAC	Histerese de Ângulo de Contato
AE	Ácido Esteárico
HDL	Hidróxidos Duplos Lamelares
SCE	Eletrodo de Calomelano Saturado
EDS	Espectroscopia de Energia Dispersiva
MEV	Microscopia Eletrônica de Varredura
Ra	Parâmetro de rugosidade média
Rsk	Parâmetro de rugosidade <i>skewness</i>
Rku	Parâmetro de rugosidade curtose

## SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO .....	16
1.1	ESTRUTURA DO TRABALHO.....	19
2	OBJETIVOS .....	20
2.1	Objetivo geral .....	20
2.2	Objetivos específicos.....	20
3	FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA.....	21
3.1	Super-hidrofobicidade.....	21
3.1.1	Molhabilidade .....	24
3.1.2	Ângulo de contato e energia de superfície .....	25
3.1.3	Modelos Teóricos da Super-Hidrofobicidade.....	27
3.1.3.1	Modelo de Wenzel .....	27
3.1.3.2	Modelo de Cassie-Baxter.....	28
3.2	Aplicabilidade da Super-hidrofobicidade em Ligas de Alumínio.....	30
3.2.1	Alumínio e Suas Ligas: Características Gerais.....	30
3.2.2	Corrosão do Alumínio e Suas Ligas.....	33
3.5	Aplicabilidade da Super-Hidrofobicidade.....	38
3.5.1	Métodos de Obtenção de SHF .....	38
3.5.1.1	Ataque químico .....	39
3.5.1.2	Formação de filme precursor de sais .....	43
3.5.1.3	Agente Redutor de Energia de Superfície .....	48
4	METODOLOGIA.....	55
4.1	Materiais.....	55
4.2	Fabricação e preparação dos Corpos de Prova .....	55
4.3	Fluxograma de Experimentos.....	56
4.4	Fabricação de superfícies SHF .....	56
4.4.1	Ataque químico em meio ácido.....	57
4.4.2	Obtenção de filme precursor com estrutura micro-nanométrica.....	57
4.4.3	Tratamento com agente redutor de energia de superfície.....	58
4.5	Caracterização das superfícies .....	58
4.5.1	Microscopia Eletrônica de Varredura.....	58
4.5.2	Microscopia Confocal .....	58
4.5.3	Análise de Composição Química (EDS).....	59

4.5.4	Medição do Ângulo de Contato.....	59
4.5.5	Ensaio Eletroquímicos.....	59
5	RESULTADOS E DISCUSSÃO .....	60
5.1	Superfície Após Ataque Ácido .....	60
5.1.1	Morfologia.....	60
5.1.2	Microscopia Confocal .....	62
5.1.3	Perda de Massa .....	65
5.2	Formação do filme precursor a partir do $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O + NH_4OH$ .....	66
5.2.1	Morfologia.....	66
5.2.2	Análise Composicional Química (EDS).....	69
5.3	Morfologia da Superfície Super-Hidrofóbica.....	72
5.3.1	Ensaio de Ângulo de contato.....	74
5.3.2	Ensaio de resistência à corrosão - Polarização Potenciodinâmica Linear .....	74
5.4	Formação do Filme Precursor a partir do $KMnO_4$ .....	81
5.4.1	Morfologia da Superfície .....	81
5.4.2	Análise de Composição Química (EDS).....	84
5.4.3	Ensaio de Ângulo de Contato .....	86
5.4.4	Ensaio de Resistência à Corrosão – Polarização Potenciodinâmica Linear .....	87
5.5	Estudo comparativo entre os procedimentos com $Zn(NO_3)_2 + NH_4OH$ e o $KMnO_4$ .....	90
6	CONCLUSÕES.....	96
7	PERSPECTIVAS .....	99
	REFERÊNCIAS.....	101

## 1 INTRODUÇÃO

A corrosão é um problema bastante frequente no setor industrial e no cotidiano da população que faz uso de estruturas/equipamentos ou utensílios metálicos. Esse processo de degradação de materiais, geralmente metálicos, atinge diversos setores, sendo responsável por elevados prejuízos econômicos. Estima-se que aproximadamente 5% da receita de uma nação industrializada são gastos na prevenção da corrosão e na manutenção, ou substituição de produtos perdidos ou contaminados como resultado de reações de corrosão (GENTIL, 2011).

As perdas ocasionadas por esse processo podem ser diretas ou indiretas. As perdas diretas estão diretamente ligadas aos custos ocasionados por substituições de estruturas, componentes, bem como através de ações preventivas. As perdas indiretas nem sempre podem ser quantificadas. Como exemplos podem ser citados os custos gerados por parada do processo produtivo e pela diminuição da eficiência, os riscos de segurança, contaminação de produtos e do meio ambiente, sendo os dois últimos de forte impacto financeiro e na imagem de uma empresa (GENTIL, 2011).

Diante disso, a busca por materiais cada vez mais resistentes a esse tipo de deterioração tem sido incessante. O alumínio e suas ligas vêm se tornando alvo de interesse de pesquisadores que buscam o desenvolvimento de ligas, tratamentos térmicos, modificação superficial e/ou associação de métodos de proteção anticorrosiva, visando uma aplicação eficiente desses materiais em equipamentos e processos industriais (ALCOA, 2015).

Novas tecnologias têm sido estudadas e apresentam-se como uma alternativa promissora para o aumento da resistência à corrosão do alumínio e suas ligas, como por exemplo, o desenvolvimento de SHF sobre superfícies destes materiais pois reduzindo-se ou eliminando-se o contato do eletrólito com o metal, haverá dificuldade de formação de pilhas eletroquímicas e conseqüentemente do processo de corrosão eletroquímica (LOORENTZ, 2014; ZHU, GHOSH, MARUYAMA, 2006).

Superfícies SHF baseiam-se no fenômeno natural conhecido como Efeito Lótus, cujo nome está associado à Flor de Lótus e foi estudado primeiramente por Barthlott, Neinhuis (1997). Esse efeito confere à planta e a outros sistemas naturais,

como asas de insetos, características como impermeabilidade e autolimpeza. Superfícies SHF são caracterizadas por apresentarem ângulo de contato (AC) superior a  $150^\circ$  e ângulo de deslizamento inferior a  $5^\circ$ , ambos em relação à água, o que possibilita uma redução na molhabilidade da superfície (QU *et al*, 2007; WU *et al*, 2009).

Visando à reprodutibilidade deste efeito em superfícies metálicas, devem ser obtidas superfícies que apresentem ângulo de contato da água com a superfície  $150^\circ$ , pois confere essa condição superficial pode conferir ao material, propriedades como: autolimpeza, anti-congelamento, antibiofouling, antibiocorrosão e propriedades anticorrosivas (QU *et al*, 2007; WU *et al*, 2009).

Um modelo proposto para descrever o fenômeno de SHF baseia-se no modelo Cassie-Baxter, o qual explica os valores superiores a  $150^\circ$  para o ângulo de contato observado para essas superfícies, pelo fato de haver aprisionamento de ar sob as gotas de água, tornando a superfície escorregadia, e desse modo provocando um aumento do ângulo do contato. Este ar permanece sob as gotas porque a água não pode penetrar na porosidade superficial para removê-lo, ou porque a água é fortemente repelida por um material de baixa energia de superfície (CRICK, PARKIN, 2010; CASSIE, BAXTER, 1944).

Na engenharia de materiais procura-se mimetizar o que ocorre na natureza, obtendo-se superfícies SHF, principalmente em metais através da obtenção de uma superfície rugosa em níveis micro e nanométricos, associando-se a esta, um filme de baixa energia de superfície. Desta forma, superfícies SHF, quando desenvolvidas sobre metais, como o alumínio, por exemplo, aumentam significativamente a resistência à corrosão, em até quatro ordens de grandeza, tanto em meio atmosférico quanto em meio aquoso, contribuindo inclusive para a redução da corrosão microbiologicamente induzida (CHEN *et al*, 2008; ESCOBAR, ISERN, 2014; HE *et al*, 2009; NOSONOVSKY, BHUSHAN, 2009; SALEEMA *et al*, 2010; TIAN *et al*, 2015; YIN *et al*, 2012; ZHANG *et al*, 2011).

Nesta pesquisa, os procedimentos para obtenção de superfície SHF foram realizados na liga de alumínio 5052, que é bastante utilizada na indústria naval, com aplicação em meios de alta agressividade, como os meios ricos em íons halogenetos. Em meios ricos em íon cloreto, mesmo materiais resistentes à corrosão, como é o caso da liga investigada nesse trabalho, estão susceptíveis à

formação de pites, proveniente da dissolução da camada de passivação. Diante disso, o desenvolvimento de superfícies SHF na liga de alumínio 5052 surge com uma alternativa viável para aumentar a resistência à corrosão localizada nesse material, por meio da obtenção de superfícies repelentes à água e que apresentem superior resistência à ação dos íons cloretos.

## 1.1 ESTRUTURA DO TRABALHO

A estrutura do trabalho foi desenvolvida através de setecapítulos.

Inicialmente, o primeiro capítulo aborda a ideia central do trabalho, levando em consideração as motivações para o desenvolvimento do mesmo, em seguida, no segundo estão os objetivos que pretendiam serem alcançados com o desenvolvimento da pesquisa.

O terceiro capítulo consiste na fundamentação teórica de acordo com o tema a ser estudado. São apresentados conceitos relativos à super-hidrofobicidade, modelos associados à propriedade de molhabilidade e que explicam o comportamento super-hidrofóbico, determinação do ângulo de contato, além de uma detalhada revisão com trabalhos recentes relativos ao desenvolvimento de superfícies SHF em ligas de alumínio, e sua aplicabilidade na resistência à corrosão.

O quarto capítulo é composto da metodologia, que descreve os materiais utilizados para execução da pesquisa; composição e dimensões dos corpos de prova; procedimento para obtenção das superfícies SHF, que consiste em três etapas: 1ª – 4 tempos de ataque com solução ácida, 2ª – formação do filme precursor a partir de dois métodos distintos, nitrato de zinco na presença de hidróxido de amônio e o segundo através do tratamento com o permanganato de potássio e por último a 3ª – que consiste na modificação química com agente redutor de energia de superfície; além das técnicas de caracterização utilizadas para avaliar as superfícies obtidas: como microscopia eletrônica de varredura (MEV), microscopia confocal, espectroscopia de energia dispersiva de raios-X, ensaio de perda de massa percentual, de ângulo de contato e de resistência à corrosão.

Os resultados e discussão compõem o quinto capítulo e consiste na apresentação dos resultados obtidos correspondentes à formação e avaliação das superfícies SHF obtidas a partir das diversas condições citadas anteriormente

No sexto, estão as conclusões do trabalho, de acordo com os resultados e discussão apresentados, visando cumprir os objetivos propostos inicialmente.

No sétimo capítulo estão as perspectivas para continuidade de trabalhos futuros, abrangendo temas relacionados ao presente estudo.

## **2 OBJETIVOS**

### **2.1 Objetivo geral**

A presente pesquisa teve como objetivo o desenvolvimento e caracterização de superfícies SHF em liga de alumínio 5052 visando o aumento da resistência à corrosão.

### **2.2Objetivos específicos**

- Desenvolver superfícies SHF por métodos de modificação química da superfície da liga de alumínio 5052;
- Analisar o efeito do tempo de ataque ácido na preparação e obtenção de superfície SHF na liga 5052;
- Avaliar a influência do nitrato de zinco e do permanganato de potássio, no processo de obtenção de superfícies com estruturas de níveis hierárquicos binários: micro/nanométricos;
- Investigar a ação do ácido esteárico como agente redutor de energia de superfície;
- Avaliar os ângulos de contato como forma de comprovar o fenômeno de SHF nas superfícies desenvolvidas;
- Caracterizar as superfícies antes e após modificação química através de ensaios de microscopia eletrônica de varredura (MEV) e espectroscopia de energia dispersiva (EDS);
- Realizar análise topográfica e obter parâmetros de rugosidade da superfície por meio de análises com microscópio confocal;
- Avaliar a resistência à corrosão das superfícies obtidas por meio da realização de ensaios eletroquímicos de polarização linear.

### 3 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

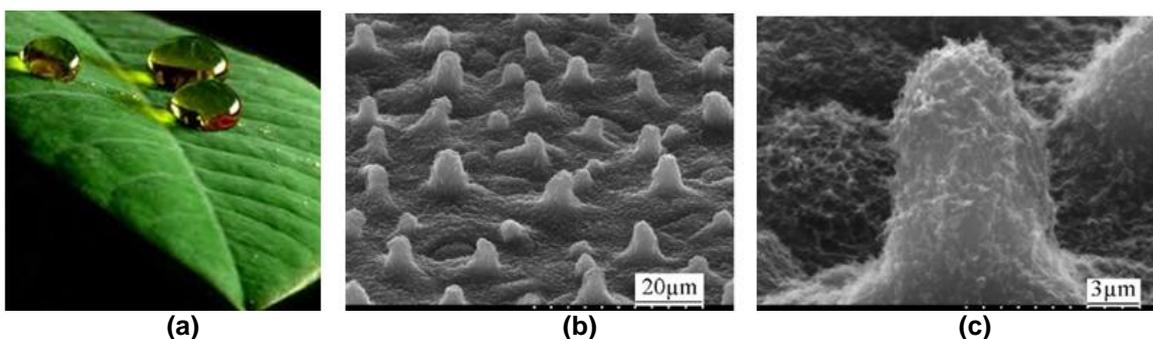
Este capítulo descreve a fundamentação teórica necessária para o desenvolvimento deste trabalho, abordando aspectos relativos ao conceito de super-hidrofobicidade; modelos que explicam essa propriedade; métodos de obtenção de superfícies super-hidrofóbicas em ligas de alumínio e a viabilidade do uso de superfícies SHF como método de proteção anticorrosiva.

#### 3.1 Super-hidrofobicidade

A característica de SHF é um tema inovador, que vem sendo aplicado em diversas pesquisas voltadas ao desenvolvimento de novos materiais com propriedades de alta repelência à água, que baseia-se no processo de mimetização do Efeito Lótus.

Este fenômeno pode ser observado na natureza em insetos e plantas, como por exemplo, nas folhas e na flor de Lótus que cresce em lagoas pantanosas emergindo à superfície da água e mantendo-se limpa. A flor de lótus não molha, como pode ser visto na Figura 3.1, e isto dificulta o acúmulo de bactérias e patógenos em sua superfície, além de melhorar sua absorção de luz para efeitos de fotossíntese. As gotas de água rolam sobre a superfície da folha retirando toda a sujeira e deixando a sua superfície limpa (GENZER, EFIMENKO, 2006; LI, REINHOUDT, CALAMA, 2007).

**Figura 3.1-** Imagem da folha *Nelumbo Nucifera Lotus*, Efeito Lótus. (a) Imagem da folha *Nelumbo Nucifera Lotus* (Lotus); (b) e (c) Aumento da superfície.

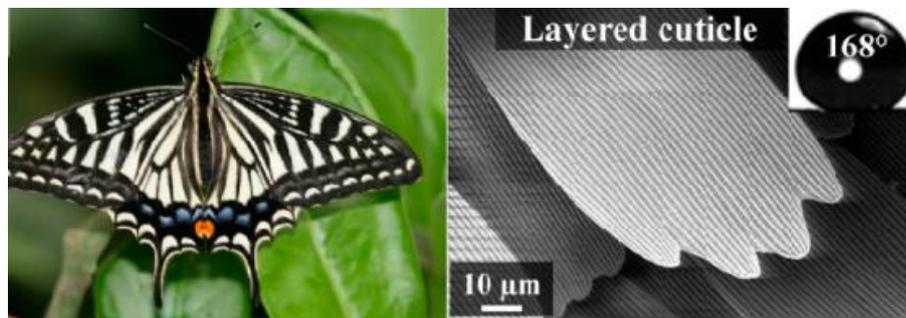


Fonte: Yanet *al* (2011)

Esta característica do Efeito lótus, como é conhecida, foi estudada primeiramente por Barthlott e Neinhuis (1997). Em um importante trabalho publicado na revista *Planta*, estes autores associaram a natureza auto-limpante da superfície das folhas à rugosidade e a baixa energia superficial. A partir daí vários estudos vêm sendo direcionados na tentativa de mimetizar este efeito de super-hidrofobicidade.

O fenômeno de SHF também pode ser observado em asas e outras estruturas de insetos. Na Figura 3.2 é apresentado um detalhe da asa de borboletas (*LepidopteraPapilioxuthus*), que apresenta ângulo de contato superior a  $160^\circ$ . A estrutura hierárquica micro/nanométrica é descrita com camadas de cutícula, as quais propiciam ângulo de contato de  $168^\circ$ , caracterizando alta repelência à água por esse sistema.

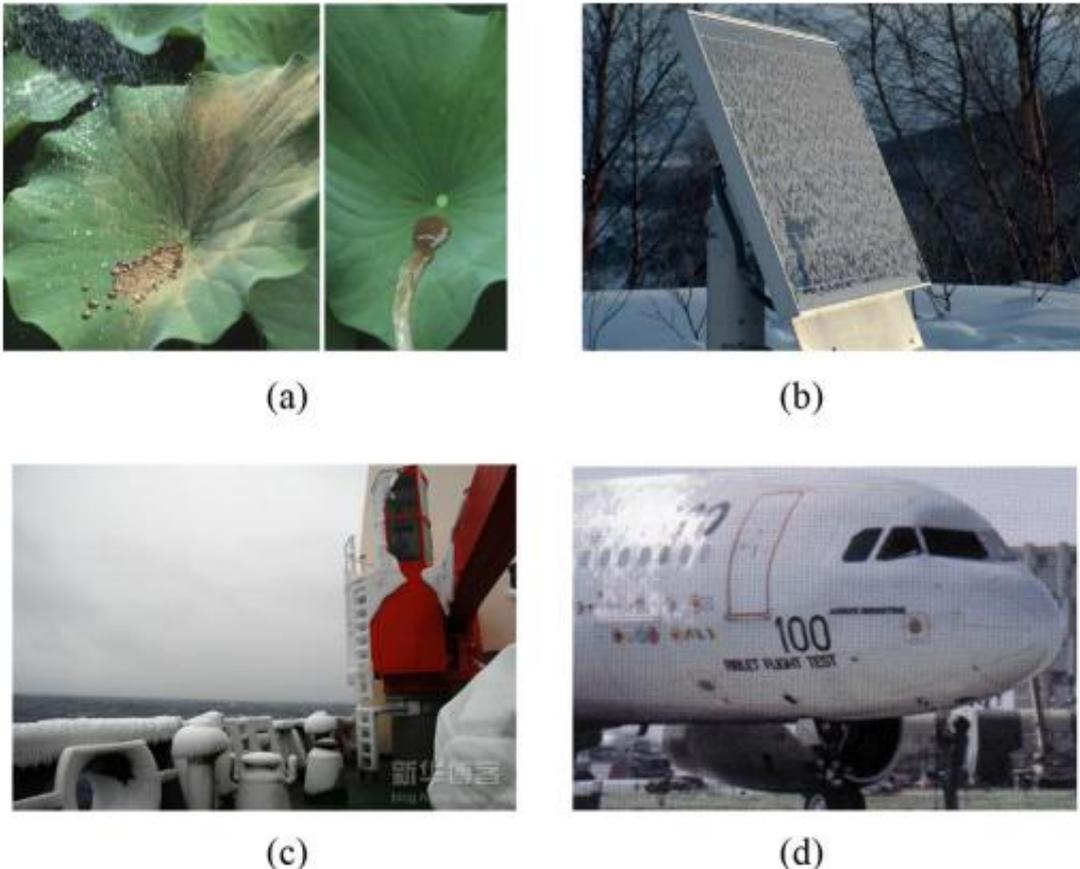
**Figura 3.2 - Superfície super-hidrofóbica em asa de borboleta.**



**Fonte: Nguyen *et al* (2014)**

O desenvolvimento de materiais de engenharia com características SHF tem atraído muita atenção nos últimos anos, por causa dos aspectos superiores de propriedades físico-químicas e aplicações importantes, tais como repelência à água e ao gelo, propriedades anti-incrustantes, autolimpeza, prevenção de corrosão, entre outras. (RAO, KULARNI, BHAGAT, 2005; TARWAL, PATIL, 2010; YIN, 2010; ZHANG, LV, 2015). A aplicação da SHF em materiais é cada vez mais importante, destacando-se seu uso em janelas auto-limpantes, telhas, tecidos resistentes a manchas, painéis solares e aplicações em materiais que necessitam de anti-incrustação biológica e redução do arraste no fluido (micro/nanocanais) (BHUSHAN, JUNG, 2011; SATOH, NAKAZUMI, 2003; XIU, HESS, WONG, 2007). Na Figura 3.3 estão citadas algumas das aplicabilidades desse tipo de superfície.

**Figura 3.3-Algumas aplicabilidades da SPH (a) repelência da água na folha da flor de lótus, (b) painel solar com superfície SHF, (c) navio com a superfície SHF e (d) avião com superfície SHF.**



Fonte: Zhang,Lv (2015)

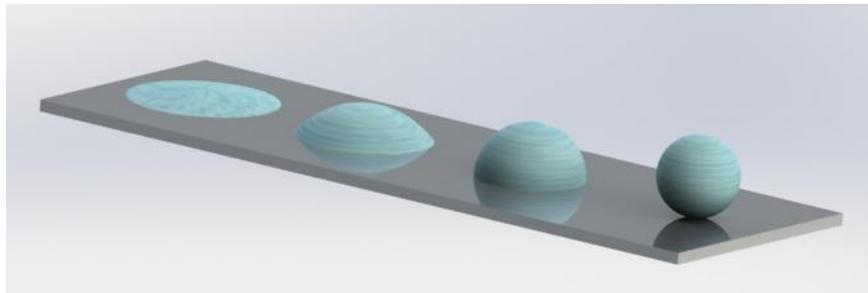
O efeito de super-hidrofobicidade vem sendo atribuído à associação de dois parâmetros: (1) rugosidade, alcançada num estado hierárquico de coexistência de dois níveis – um micrométrico e outro nanométrico, e (2) a ação de substâncias redutoras de energia de superfície, que de forma associada modificam a molhabilidade, de modo a se obter superfícies altamente repelentes à água (CHEN *et al*, 2008; ESCOBAR, ISERN, 2014; NOSONOVSKY, BHUSHAN, 2009; SALEEMA *et al*, 2010; TIAN *et al*, 2015; YIN *et al*, 2012; ZHANG *et al*, 2011).

Para melhor entender esse fenômeno, é importante compreender como uma gota d'água pode interagir com a superfície de um material, mediante o estudo da propriedade de molhabilidade, que será apresentada a seguir.

### 3.1.1 Molhabilidade

A molhabilidade é descrita como uma propriedade que mede a capacidade de um líquido aderir completamente à superfície onde está depositado, devido às interações intermoleculares. As superfícies sólidas podem apresentar caráter que variam do super-hidrofílico em que a água pode molhar completamente a superfície, formando uma “poça” plana devido a uma forte interação água-superfície até o caráter super-hidrofóbico, onde a água é efetivamente expelida da superfície, tendo a gota um formato esférico em que existe uma fraca interação água-superfície (CRICK, PARKIN, 2010; SHIRTCLIFFE *et al*, 2010), como pode ser observado através da Figura 3.4.

**Figura 3.4 - Representação da molhabilidade de uma superfície metálica.**



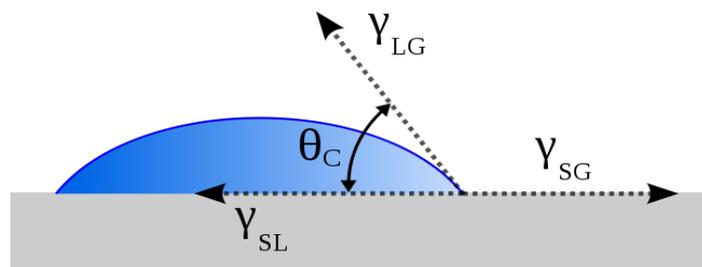
**Fonte: Próprio autor.**

Esta é uma propriedade muito importante, característica dos materiais, e fortemente dependente da energia livre de superfície e do fator rugosidade do material. Como foi observado por Acatay *et al* (2005), consta na literatura que o material com a menor energia de superfície possui ângulo de contato em torno de  $120^\circ\text{C}$ , sendo este o PTFE (Teflon). Dessa forma o aumento da rugosidade da superfície interfere no valor do ângulo de contato da água com a superfície. Por outro lado, a adesão de um material sobre outro será tanto maior quanto maiores forem as energias de superfícies envolvidas (ROURA, FORT, 2004). As superfícies hidrofílicas, por isso, são caracterizadas por elevados níveis de energia de superfície, enquanto que as superfícies hidrofóbicas possuem baixa energia de superfície (GENZER, EFIMENKO, 2006; ZHANG *et al*, 2008).

### 3.1.2 Ângulo de contato e energia de superfície

Uma técnica muito utilizada para caracterizar a molhabilidade é a determinação do ângulo de contato (AC). Este ângulo é definido como o ângulo entre o plano tangente a uma gota de um líquido e o plano da superfície onde o líquido encontra-se depositado (YIN *et al*, 2012). Ao depositar uma gota de um líquido em uma superfície sólida, a fase líquida irá se espalhar até certo ponto de equilíbrio entre as tensões interfaciais sólido-líquido ( $\gamma_{SL}$ ), sólido-ar ( $\gamma_{SV}$ ) e líquido-ar ( $\gamma_{LV}$ ). Este equilíbrio está associado à molhabilidade desse sólido pelo referido líquido (HIEMENZ, RAJAGOPALAN, 1997; MOHAMED, ABDULLAH, YOUNAN, 2014). O ângulo de contato que a gota estabelece com a superfície, está representado pela Figura 3.5.

**Figura 3.5 - Representação do ângulo de contato de uma gotícula com uma superfície sólida, plana e lisa.**



Fonte: Próprio autor

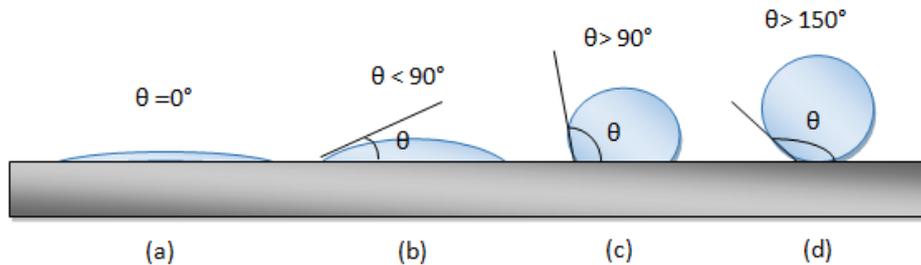
Desta forma define-se o grau de molhabilidade de uma superfície plana pelo ângulo de contato ( $\theta$ ), descrito pela equação de Young (Eq. 1) (YOUNG, 1805).

$$\cos \theta = \frac{(\gamma_{SV} - \gamma_{SL})}{\gamma_{LV}} \quad (1)$$

A equação de Young fornece uma definição teórica do AC macroscópico considerando a região líquido-sólido. Este tem sido um dos primeiros métodos de caracterização da molhabilidade de superfícies planas. Uma superfície em geral pode ser considerada como sendo hidrofílica ( $0^\circ < \theta < 90^\circ$ ) ou hidrofóbica ( $90^\circ < \theta < 150^\circ$ ), e os casos extremos são chamadas de super-hidrofílicas ( $\theta = 0^\circ$ ) e super-hidrofóbicas ( $\theta > 150^\circ$  e baixa histerese de ângulo de contato que está associada à facilidade ou dificuldade de uma gota deslizar ou rolar para fora de uma superfície - ângulo de deslizamento) (ROACH, SHIRTCLIFFE, NEWTON, 2008; LI,

REINHOUDT, CALAMA, 2007; YIN *et al*, 2010), como está representado na Figura 3.6.

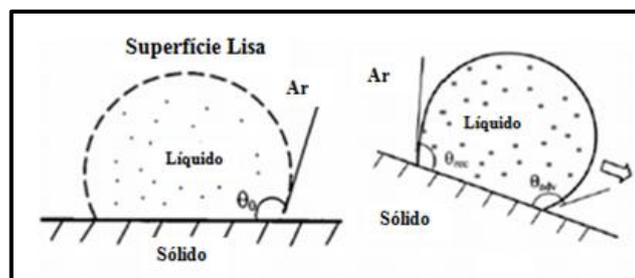
**Figura 3.6 - Condições de molhabilidade de uma superfície: (a) superfície super-hidrofílica  $\theta = 0^\circ$ ; b) superfície hidrofílica  $0^\circ < \theta < 90^\circ$ , c) superfície hidrofóbica  $90^\circ < \theta < 150^\circ$  e d) superfície super-hidrofóbica  $\theta > 150^\circ$ .**



Fonte: Próprio autor

Portanto, como pode-se observar, a molhabilidade está diretamente relacionada ao ângulo de contato (AC) que é determinado estaticamente, no entanto a propriedade de auto-limpeza da superfície super-hidrofóbica está associada ao ângulo de deslizamento, também conhecido como histerese de ângulo de contato (HAC), que corresponde à diferença entre os ângulos de contato de avanço e de recuo de uma gota que esteja se movendo em uma superfície inclinada, como mostrado na Figura 3.7. Para a superfície ser considerada SHF, além do ângulo de contato ser superior a  $150^\circ$  o ângulo de deslizamento deve ser inferior a  $5^\circ$  (OBERLI *et al*, 2014; PLAWSKY *et al*, 2009; ZHANG, LV, 2015).

**Figura 3.7 - Esquemas de uma gota de líquido: (a) Superfície sólida lisa e (b) a superfície inclinada mostrando o ângulo de deslizamento.**



(a)

(b)

Fonte: Nosonovsky, Bhushan (2009).

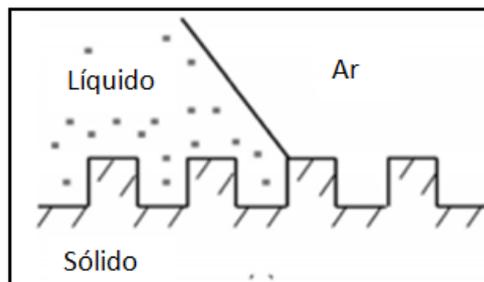
### 3.1.3 Modelos Teóricos da Super-Hidrofobicidade

Em superfícies ásperas a equação de Young não é mais aplicada; sendo assim, dois modelos podem ser utilizados para descrever a origem do caráter super-hidrofóbico de uma superfície rugosa. São eles conhecidos como o modelo de Wenzel e o modelo de Cassie-Baxter (LI, REINHOUDT, CALAMA, 2007; ROACH, SHIRTCLIFFE, NEWTON, 2008).

#### 3.1.3.1 Modelo de Wenzel

Publicado por Robert N. Wenzel em 1936, o chamado modelo de Wenzel foi concebido com o objetivo de se entender o comportamento da molhabilidade em função da energia e da rugosidade da superfície. A premissa principal deste modelo é que a água entra em contato total com a superfície, sem ar preso sob a gota, ou seja, o líquido encontra-se sobre uma superfície homogênea (YAN, GAO, BARTHLOTT, 2011), como pode ser visto na Figura 3.8.

**Figura 3.8 -- Modelo simplificado do estado de molhabilidade de superfície rugosa, que representa o modelo de Wenzel.**



Fonte: Imagem adaptada de Nosonovsky, Bhushan (2009).

Este modelo utiliza a tensão de superfície do sólido e a tensão interfacial sólido-água. Wenzel afirma que a fórmula de energia livre em superfície sólida, quando o ângulo de contato é maior do que  $90^\circ$ , é uma função do ângulo de contato, multiplicado pelo fator  $r$ , sendo assim o modelo é dado pela equação de Wenzel (Eq.2) (WENZEL, 1936).

$$\cos\theta_a = r \cdot \cos\theta \quad (2)$$

A equação de Wenzel, só é válida para superfícies homogêneas. Na Eq. 2,  $\theta_a$  é o ângulo de contato aparente,  $\theta$  inclui as energias de superfícies descritas pela equação de Young (Eq.1) e o fator rugosidade  $r$  (Eq. 3) é determinado considerando-se razão entre a área real de uma superfície rugosa, a  $A_{real}$ , a sua área projetada plana,  $A_{projetada}$  (McHALE, 2008; MOHAMED, ABDULLAH, YOUNAN, 2014), ou seja:

$$r = \frac{A_{real}}{A_{projetada}} \quad (3)$$

Desta forma, a contribuição da rugosidade está contida dentro do fator  $r$ , e o efeito da energia de superfície em  $\theta$ . Assim, tanto um aumento no fator rugosidade,  $r$ , como um decréscimo da energia livre de superfície, dada por  $\theta$ , levará a um aumento no valor de  $\theta_a$  (CRICK, PARKIN, 2010; McHALE, 2008; YAN, GAO, BARTHLOTT, 2011).

A energia livre de superfície está relacionada com a força de interação interfacial da superfície com outro meio (por exemplo, sólido/líquido, sólido/vapor), ou seja, átomos com ligações mais estáveis apresentam uma baixa energia de superfície (CRICK, PARKIN, 2010; McHALE, 2008; MOHAMED, ABDULLAH, YOUNAN, 2014). No entanto, este modelo só satisfaz a superfícies homogêneas.

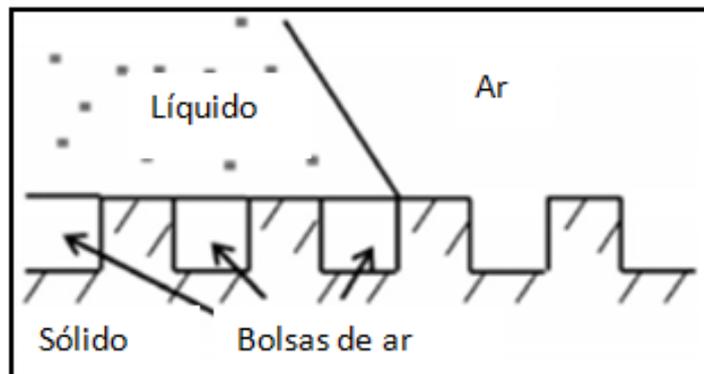
### 3.1.3.2 Modelo de Cassie-Baxter

No modelo Cassie-Baxter, presume-se que é energeticamente favorável a gota estar sobre uma superfície rugosa, onde os espaços vazios abaixo da mesma estão preenchidos com ar, formando uma superfície heterogênea como representado no esquema na Figura 3.9 (CASSIE, BAXTER, 1944; CHOI *et al*, 2009).

No trabalho publicado por Cassie e Baxter em 1944, foi apresentada a ideia de que o ângulo de contato aparente pode ser resultado de contribuições de diferentes espécies que compõem a superfície. Cada fração composta por uma espécie diferente contribui com um ângulo de contato diferente. Quando a água espalha sobre uma superfície composta por duas espécies, o ângulo de contato aparente ( $\theta_a$ ) (Eq. 4):

$$\cos\theta_a = f_1 \cdot \cos\theta_1 + f_2 \cos\theta_2 \quad (4)$$

Figura 3.9 – Modelo simplificado do estado de molhabilidade de superfície rugosa, que representa o modelo de Cassie-Baxter.



Fonte: Imagem adaptada de Nosonovsky, Bhushan (2009).

Na equação anterior (Eq. 4),  $f_1$  corresponde à fração da área da gota em contato com o sólido e  $f_2$  à fração da área da gota em contato com o ar, e possuem os ângulos de contato  $\theta_1$  e  $\theta_2$ , respectivamente, como mostra-se na Eq. 5:

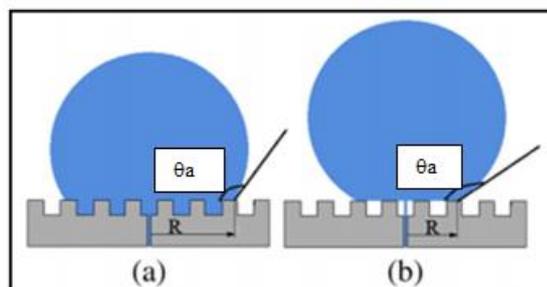
$$f_1 + f_2 = 1 \quad (5)$$

Em uma superfície SHF a gota d'água fica em contato com frações da superfície e do ar que fica concentrado entre as asperezas. O ângulo de contato se apenas o ar estiver presente entre o sólido e o líquido é de  $180^\circ$ . Logo, se  $f_2$  é a fração de ar com a qual a água tem contato podemos escrever (Eq. 6) (CASSIE, BAXTER, 1944):

$$\cos\theta_a = f_1 \cdot \cos\theta_1 - f_2 \quad (6)$$

Na Figura 3.10, podem ser observados o comportamento dos ângulos de contato aparentes nos dois modelos estudados, Wenzel e Cassie-Baxter.

Figura 3.10 – Esquema da contribuição da rugosidade e da energia de superfície no ângulo de contato aparente ( $\theta_a$ ): (a) No modelo Wenzel (superfície homogênea) e (b) No modelo de Cassie-Baxter (superfície heterogênea), onde R é o raio da área de contato.



Fonte: Yan, Gao, Barthlott (2011).

Observa-se uma maior área de contato entre a interface líquido-sólido na Figura 3.10 (a), logo, maior será o ângulo de deslizamento (HAC), isso significa dizer que maior será a molhabilidade da superfície. Essa relação entre os dois modelos existentes foi confirmada através de cálculos teóricos e simulações dinâmicas (CHOI *et al*, 2009; DUPONT, LEGENDRE, 2010; KOISHI *et al*, 2011; KONG, YANG, 2006; LAFUMA, QUERE, 2003; MOHAMED, ABDULLAH, YOUNAN, 2014).

Considerando estudos experimentais as aplicações dos modelos de Wenzel e Cassie-Baxter em teoria são limitadas, pois ambas dependem de parâmetros geométricos das superfícies, tais como rugosidade, e estes parâmetros são difíceis de mensurar (PLAWSKY *et al*, 2009; YAN, GAO, BARTHLOTT, 2011).

### **3.2 Aplicabilidade da Super-hidrofobicidade em Ligas de Alumínio**

O interesse pelo desenvolvimento de superfícies SHF tem sido crescente, o que está associado ao seu elevado potencial de aplicação industrial. Dentre as diversas aplicações anteriormente citadas, têm se destacado o estudo desses materiais como uma forma de aumentar a resistência à corrosão de materiais metálicos, com destaque para o alumínio e suas ligas.

#### **3.2.1 Alumínio e Suas Ligas: Características Gerais**

O alumínio no seu estado puro possui características como: baixa densidade, alto valor de relação resistência/ peso, resistência à corrosão, condutividades térmica e elétrica elevadas, refletividade, além da sua infinita capacidade de ser reciclado, sem perdas das suas propriedades físico-químicas, entre outras características (ABAL).

O alumínio é um dos poucos materiais que sofre uma reação (interação) com o meio, que ocorre de forma natural ou desejável, como acontece também com os aços inoxidáveis, denominada de processo de passivação. A combinação do metal com o oxigênio forma um óxido protetor, que se caracteriza como uma camada superficial fina e bastante aderente, que age na proteção do metal, tornando esta superfície mais estável ao meio (BOCKRIS, MINEVSKI, 1993; RODRIGUEZ, 2003).

Com o objetivo de elevar o desempenho de propriedades como a resistência mecânica e dureza, sem prejudicar outras, também bastante importantes, são

desenvolvidas ligas onde é realizada a combinação do metal puro com outros metais.

O sistema de classificação das ligas de alumínio está baseado na norma ABNT NBR 6835 (compatível com as normas da *Aluminum Association*). Para identificação dessas ligas, utiliza-se um sistema de indicação numérica de quatro dígitos, onde o primeiro dígito indica o grupo de ligas, conforme mostra a Tabela 3.1.

As ligas forjadas são de dois tipos, as laminadas a frio que pertencem às séries: 1XXX, 3XXX, 4XXX e 5XXX e as que passam pela laminação a quente (tratamento térmico), correspondente às séries: 2XXX, 6XXX e 7XXX.

As ligas que não são tratadas termicamente, no geral, possuem elevada resistência à corrosão (quando comparadas a outras ligas não tratadas termicamente), como é o caso das ligas da série 5XXX (Al-Mg), que dentre as demais ligas, é a que possui maior resistência. No geral as ligas da série 5XXX são mais econômicas do que as ligas da série 1XXX e 3XXX por possuírem maior resistência à corrosão por peso (DAVIS, 1999; VARGEL, 2004).

Na tabela 3.1 estão asséries de ligas de alumínio, os elementos principais de cada série e suas aplicações.

**Tabela 3.1 – Classificação das séries segundo o principal elemento em sua composição química e respectivamente, as suas principais aplicações.**

<b>Séries</b>	<b>Principal Elemento de Liga</b>	<b>Aplicações principais</b>
1xxx	Alumínio comercialmente puro	Contatos Elétricos
2xxx	Al-Cu e Al-Cu-Mg	Indústria Aeronáutica
3xxx	Al-Mn e Al-Mn-Mg	Latas de bebidas, painéis
4xxx	Al-Si	Metal de adição pra soldas. Pistões forjados de motores
5xxx	Al-Mg	Aplicações náuticas
6xxx	Al-Mg-Si	Aplicações arquitetônicas, componentes automotivos
7xxx	Al-Zn e Al-Zn-Mg	Indústria aeronáutica
8xxx	Outras ligas (Al-Li, Al-Fe...)	Várias

**Fonte: Dados extraídos do catálogo “Laminados de Alumínio” da Companhia Brasileira de Alumínio.**

Na Tabela 3.2, são apresentados dados práticos de propriedades encontradas para as diferentes classes de ligas de alumínio, como por exemplo limite de resistência, capacidade de ser anodizada, extrudabilidade e resistência à corrosão.

**Tabela 3.2 – Dados de Propriedades para Seleção de Ligas de Alumínio.**

Critério	Ligas endurecíveis por deformação			Ligas endurecíveis por envelhecimento		
	1000	3000	5000	6000	2000	7000
<b>Limite de Resistência (Mpa)</b>	50- 150	100-260	100-340	150-310	300-450	320-600
<b>Soldagem por TIG ou MIG</b>	Possível	Possível	Possível <sup>(1)</sup>	Possível	Não <sup>(2)</sup>	Não <sup>(2)</sup>
<b>Anodização Decorativa</b>	Possível	Não	Possível	Possível	Não	Não
<b>Resistência à Corrosão<sup>(3)</sup></b>	Boa	Boa	Muito Boa	Muito Boa	Baixa	Baixa
<b>Extrudabilidade</b>	Boa	Boa	Baixa	Muito Boa	Baixa	Baixa

Fonte: (Traduzido de VARGEL, 2004; p.75)

- (1) Exceto ligas com teor de magnésio entre 1,8 e 2,2%
- (2) Exceto certas ligas: 2219, 7020, 7021
- (3) Esta resistência à corrosão é relativa ao material exposto, não protegido e em ambientes naturais – ar, água e água do mar – e não em ambientes gasosos, líquidos ou com produtos químicos, concentrados ou diluídos, e em soluções orgânicas.

As ligas da série 5000, apesar de terem um limite de resistência relativamente baixo e extrudabilidade inferior, possuem boa soldabilidade e excelente resistência à corrosão (VARGEL, 2004; AHMAD, 2012; DAVIS, 1999).

A liga 5052 é uma das mais utilizadas comercialmente, entre as demais da série 5XXX, a sua composição, está apresentada na Tabela 3.3, esta possui como elemento de liga principal o magnésio (Mg).

Este tipo de liga é utilizado em equipamentos e ferramentas para manipulação de alimentos, utensílios de cozinha e aplicações marítimas (casco de embarcações), devido à sua boa resistência mecânica e alta resistência à corrosão (SHUAIB, 2002; KUMAR *et al*, 2011; POPOVIC, VERLINDEN, 2005).

**Tabela 3.3 - Composição Química identificada através de Espectroscopia de Emissão atômica para a liga de alumínio da série 5XXX**

<b>Composição Química (%)</b>			
<b>Amostra</b>	<b>Série 5000</b>	<b>Amostra</b>	<b>Série 5000</b>
Si	0,05		
Fe	0,23	Na	0,0042
Cu	0,0024	B	0,002
Mn	0,058	Be	0,0000
Mg	2,324	Li	0,0004
Cr	0,176	Ca	0,001
Zn	0,0034	Cd	0,0000
Ti	0,013	As	0,000
V	0,007	Ni	0,0031
Pb	*0,0006	Pb+Cd	0,0006

**Al Total 98,53**

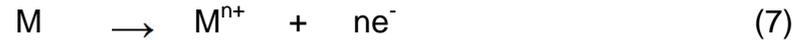
**Fonte: Espectroscopia de emissão atômica (Espectrômetro ARL 3460, software WinOE).**

### **3.2.2 Corrosão do Alumínio e Suas Ligas**

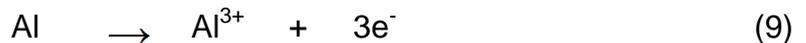
Ligas de alumínio vêm sendo largamente empregadas na indústria aeronáutica e automobilística devido às propriedades mecânicas superiores quando comparadas à do metal puro. Atualmente, tem crescido o interesse pela utilização desse material em ambientes agressivos quanto à corrosão, como a indústria naval e de petróleo. No entanto, como as propriedades de corrosão das ligas são inferiores às do alumínio puro há necessidade do uso de métodos de proteção à corrosão.

A corrosão pode ser definida como sendo a deterioração de um material, geralmente metálico, por ações física, química ou eletroquímica do meio ambiente aliada ou não a esforços mecânicos. Destacam-se por serem interações físico-química entre a superfície metálica e o meio, variações de pH do meio, variações de temperatura, contaminação do meio por gases poluentes emitidos à atmosfera e modificações estruturais. Além destes tipos de interações, há também o fator microbiológico, predominantemente causado pela ação de bactérias. Tornando em todas as ações o metal inadequado ao uso (GENTIL, 2011).

A corrosão de um metal é o resultado de duas reações simultâneas que estão em equilíbrio elétricos: uma semi-reação de oxidação (Eq. 7) e uma de redução (Eq. 8):

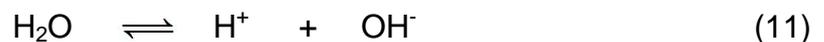
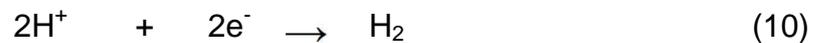


As reações fundamentais da corrosão do alumínio em meio aquoso tem sido objeto de muitos estudos (VARGEL, 2004). Em termos simplificados, a oxidação do alumínio em água procede de acordo com a Eq. 9:



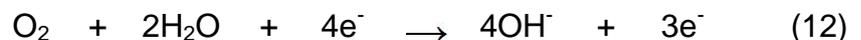
Na reação acima o alumínio metálico com estado de oxidação zero, perde elétrons para a solução e passa ao estado de oxidação +3. A Eq. 10 representa a redução de prótons (VARGEL, 2004).

Em meio aquoso, prótons são gerados pela dissociação das moléculas de água, conforme descrito na Eq. 11.



Em meios aerados, a reação de redução do oxigênio dissolvido na água é favorecida. A depender do pH do meio, as reações de redução podem ser descritas pelas Eq.12 e 13 (VARGEL, 2004):

- Em meio alcalino ou média neutra:



- Em meio ácido:



O alumínio sofre corrosão tanto em meio ácido como em meio básico, em atmosferas naturais, em que a faixa de pH encontra-se entre 4 e 9 ( $4 < \text{pH} < 9$ ), ocorre a oxidação da superfície do alumínio, como representado na Eq. 14 (DAVIS, 1993; DIKICI *et al* 2009; RODRIGUEZ, 2003; VARGEL, 2004).



A energia livre da reação de oxidação do alumínio,  $-1675 \text{ kJ}$ , é uma das mais elevadas, o que explica a elevada afinidade do alumínio com o oxigênio. O produto da reação do alumínio com o oxigênio, que promove a passivação do metal e conseqüentemente, aumenta a resistência à corrosão, tem sido o objeto de um grande número de investigações (VARGEL, 2004).

O filme de óxido natural, incolor é constituído a partir de duas camadas sobrepostas com uma espessura total entre 2 e 20 nm. Durante o contato do alumínio com água, e particularmente em soluções neutras de cloreto de sódio, algumas trocas difusionais e mudanças nas propriedades da camada de óxido ocorrem. A primeira barreira é mais compacta, do tipo  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , mais próximo à superfície do metal. A segunda camada consiste numa estrutura porosa e amorfa de  $\text{Al}(\text{OH})_3$  no lado da solução. Com o tempo, esta camada porosa transforma-se suavemente em boemita ( $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ) cristalina e mais tarde em hidrargilita ( $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ), também cristalina. Esta transformação ocorre mais rapidamente se a temperatura estiver acima de  $60^\circ\text{C}$  (BOCKRIS, MINEVSKI, 1993; CHEN, SHUAI, WANG, 2013; DIKICI *et al*, 2009; FURTADO, 2010; RODRIGUEZ, 2003; SHIMIZU, *et al* 1991; VARGEL, 2004).

A espessura dessa camada pode variar de acordo com a temperatura, o ambiente e elementos de liga. Para os óxidos formados à temperatura ambiente, as espessuras vão variar entre 2 e 4 nm, enquanto quando formados a temperaturas de  $425^\circ\text{C}$ , os filmes podem atingir até 20 nm de espessura. Apesar da camada de óxido ser aderente, relativamente inerte aos agentes atmosféricos mais comuns e ter capacidade auto-regeneradora, para fins comerciais, são necessárias medidas de proteção para atender as exigências do mercado quanto à vida útil do material, pois em contato com ambientes mais agressivos, como por exemplo, meios ricos em íons cloretos e em solos úmidos, este filme é instável e não proporciona proteção adequada (BOCKRIS, MINEVSKI, 1993; CHEN, SHUAI, WANG, 2013; DIKICI *et al*, 2009; FURTADO, 2010; RODRIGUEZ, 2003; SHIMIZU, *et al* 1991).

Diferentes tipos de corrosão podem ocorrer no alumínio e suas ligas, tais como: corrosão uniforme (generalizada), corrosão localizada, esfoliação, corrosão sob tensão, empolamento por hidrogênio, intra e intergranular (GENTIL, 2011; VARGEL, 2004).

A forma mais comum de corrosão em materiais passiváveis, como no caso do Al e suas ligas, corresponde ao processo de corrosão localizada. Esta forma de

corrosão é caracterizada pela formação de cavidades irregulares sobre a superfície do metal. Onde no geral, sua profundidade é maior que o seu diâmetro, no entanto este critério dependerá de vários parâmetros relacionados com o metal, a forma e as condições de serviço. O alumínio é propenso à corrosão localizada em meios com um pH próximo da neutralidade, que cobre basicamente todos os ambientes naturais como a água de superfície, água do mar e umidade (VARGEL, 2004)

O diagrama de *Pourbaix* apresentado na Figura 3.11 ilustra as regiões onde ocorrem a passividade, a imunidade e a corrosão do alumínio puro.

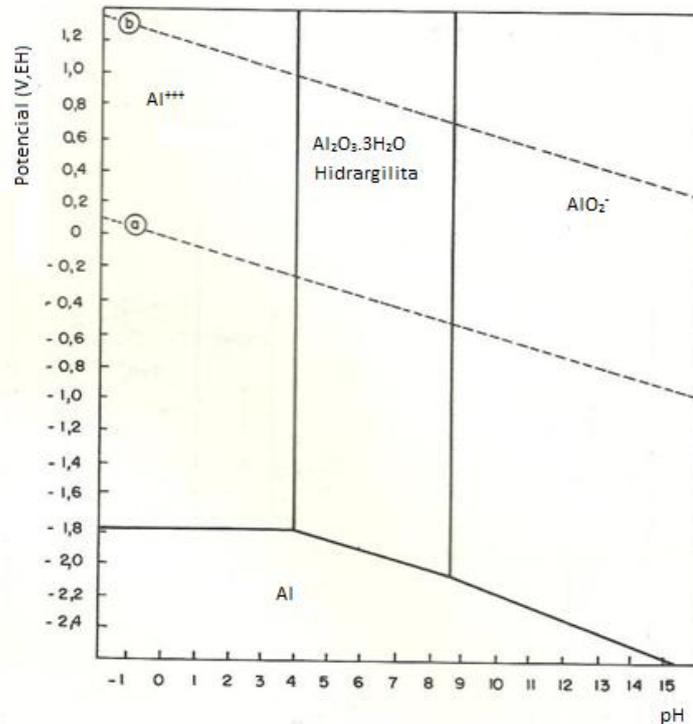
Através da análise do diagrama, observa-se que a região de passividade do alumínio em meios aquosos ocorre, em um intervalo de pH que varia entre 4 e 8,5. Essa região corresponde à estabilidade do óxido de alumínio, que protege o metal contra a corrosão. Porém em regiões onde o pH está abaixo de 4 ou acima de 8,5 essa camada perde seu caráter protetor, devido à alta solubilidade deste óxido em meios ácidos ou básicos, expondo o metal base e levando a processos de oxidação do alumínio. Nesse caso, quando a camada de passivação é dissolvida, é preponderante a ocorrência de corrosão localizada, sendo esse fenômeno denominado de transpassivação.

Este tipo de corrosão ocorre devido à formação de pilhas galvânicas, em alguns casos formados por defeitos no filme de óxido sobre a superfície metálica e em outros casos devido à presença de regiões intermetálicas em ligas. Destacando-se em ambos uma região anódica (região ativa) e outra catódica que em contato elétrico contínuo, através de um eletrólito, completa-se a célula eletroquímica e dá-se início ao processo de corrosão (AKIYAMA *et al*, 1997; BOCKRIS, MINEVSKI, 1993).

No primeiro caso tem-se a chamada pilha ativo-passiva, onde a camada de óxido atua como catodo e a região dissolvida, com metal exposto, atua como anodo. No segundo caso, tem-se a pilha de ação local, que é gerada devido às heterogeneidades microestruturais, entre elas a presença de regiões intermetálicas na liga. Em ambos os casos, pode-se correlacionar com a célula galvânica, visto que regiões de diferentes potenciais estarão em contato.

Levando em consideração que as micropilhas nas ligas de alumínio sempre existirão, pois, os intermetálicos estarão em contato sempre com a matriz, a maneira de controlar a corrosão é evitar o contato do eletrólito com a superfície metálica.

**Figura 3.11 – Diagrama de equilíbrio potencial-pH para o sistema alumínio-água, a 25°C.**

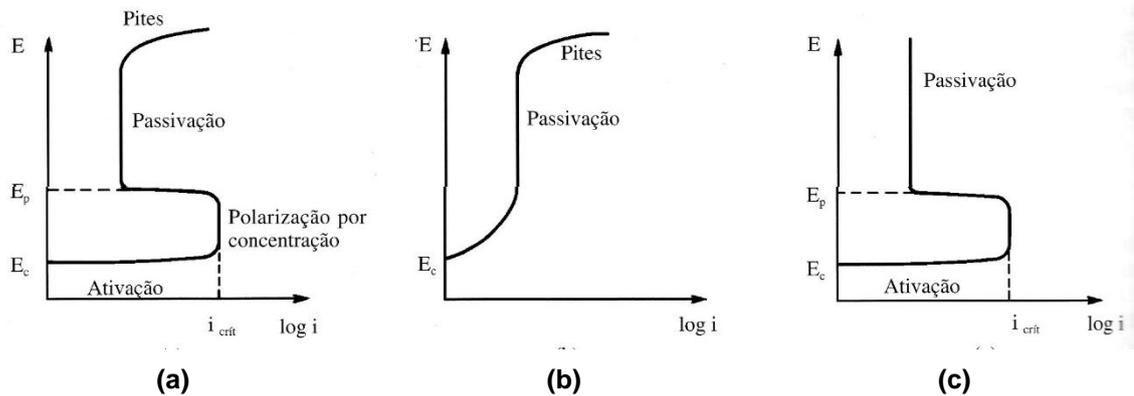


**Fonte: Panossian (1993).**

São inúmeras as formas de evitar este contato, onde podem ser citados os métodos e proteção: por inibidores de corrosão, anodização, por meio de revestimentos e entre outros, através da modificação química da superfície, a fim de diminuir a molhabilidade da superfície metálica (HE *et al*, 2009; HOLLINGSWORTH, HUNSICKER, 1983; GHALI, 2011; LI *et al*, 2015; ZHANG, YAN, 2014).

Na Figura 3.12, mostra uma curva de polarização anódica típica de materiais passiváveis, onde se pode observar três regiões características: zona ativa, onde há aumento da densidade de corrente com o aumento do potencial; zona de passivação, onde são observados valores de densidade de corrente inferiores e estáveis; e por fim, uma zona transpassiva, que corresponde à região de potenciais onde há dissolução da camada passiva, e com isso, novamente, há um aumento da densidade de corrente anódica, levando à formação de pites de corrosão.

**Figura 3.12 – Curvas típicas de polarização anódica para materiais passiváveis: (a) Alumínio, (b) Camada de passivação, (c) Proteção contra à corrosão.**



Fonte: Gentil (2011)

Para obtenção de materiais passiváveis resistentes à corrosão, deve-se evitar a ocorrência do processo de transpassivação, que geralmente está associado à ação de íons cloretos, os quais são capazes de romper essa camada protetiva e criar regiões compostas por anodos (região da camada passiva diluída) e catodo (região da camada passiva intacta), o que ocasiona altas densidades de correntes em pequenas regiões do material, levando a perfuração do mesmo (AKIYAMA *et al*, 1997; BOCKRIS, MINEVSKI, 1993).

Nesse contexto, o desenvolvimento de superfícies SHF surge com uma alternativa para aumentar a resistência à corrosão do alumínio e suas ligas, visto que superfícies com elevada repelência à água diminuirá o contato do eletrólito com a superfície do material e conseqüentemente, dificultará a formação de pilhas eletroquímicas e a ocorrência do processo de corrosão.

### 3.5 Aplicabilidade da Super-Hidrofobicidade

#### 3.5.1 Métodos de Obtenção de SHF

Recentemente, o desenvolvimento de superfícies SHF vem despertando cada vez mais o interesse de pesquisadores. Diferentes técnicas vêm sendo estudadas e desenvolvidas visando à obtenção de superfícies artificiais micro/nano-esculpidas, que apresentem propriedades semelhantes ou superiores às observadas nos sistemas naturais, como no caso da flor de Lótus. Diversos trabalhos apresentam

métodos de modificação de superfícies de alumínio e suas ligas, visando à obtenção de superfícies SHF.

Dentre as técnicas que estão sendo utilizadas para obtenção de superfícies SHF podem ser citados os processos de anodização, ataque químico e eletrodeposição, ataque por plasma, tratamento por laser, processamento sol-gel, deposição por fase vapor, montagem coloidal, deposição camada por camada, fotolitografia (CRAWFORD *et al*, 2015).

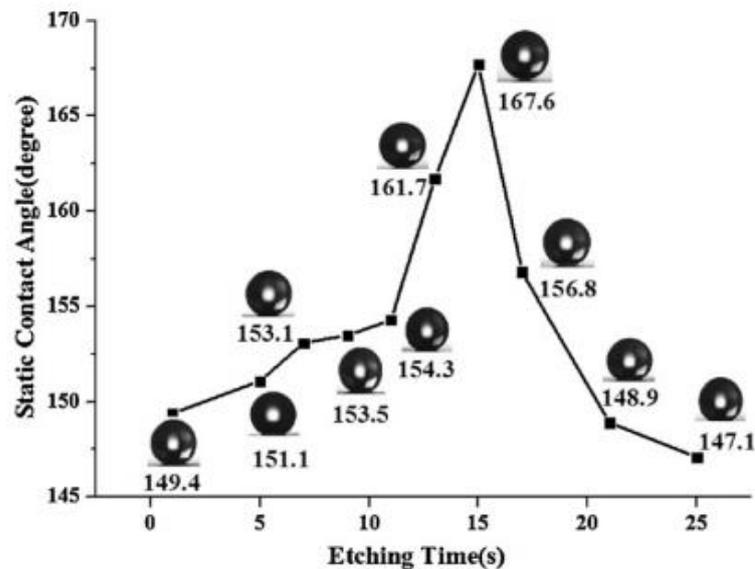
No caso de procedimento por modificação química, de uma forma geral, os artigos encontrados na literatura, apresentam três etapas processuais que são adotadas para obtenção de superfícies SHF, as quais serão apresentados de forma detalhada a seguir: ataque químico; obtenção de filme precursor com estrutura micro/nanométrica e ação de agente redutor de energia de superfície.

### **3.5.1.1 Ataque químico**

Nessa pesquisa utilizou-se como ataque solução de Beck, visto que a liga 5052 que foi estudada nesse trabalho possui elevada resistência a agentes químicos, sendo necessários ataques com soluções ácidas mais fortes, para tempos mais curtos ou tempos muito mais longos para soluções mais diluídas (LI *et al*, 2015; WU *et al*, 2015).

Na pesquisa desenvolvida por Ruan *et al* (2012), foi avaliado o alumínio com pureza de 99,6%, utilizando como ataque a solução de Beck nas proporções: 16:5:1 das seguintes soluções: HCl (37%), H<sub>2</sub>O e HF (40%), nos respectivos tempos de ataque, 1, 5, 7, 9, 12, 13, 15, 17, 20 e 25s. Neste trabalho foi avaliada a influência do tempo de ataque na formação da superfície SHF. Com esta finalidade, após o ataque com solução ácida utilizou-se uma solução etanólica de ácido láurico a 5% durante 1,5 h de imersão, como agente redutor de superfície. Na Figura 3.13 encontram-se os resultados de ângulo de contato obtidos para os diferentes tempos de ataque.

**Figura 3.13 – Valores dos ângulos de contato (AC) para avaliação dos diferentes tempos de ataque.**

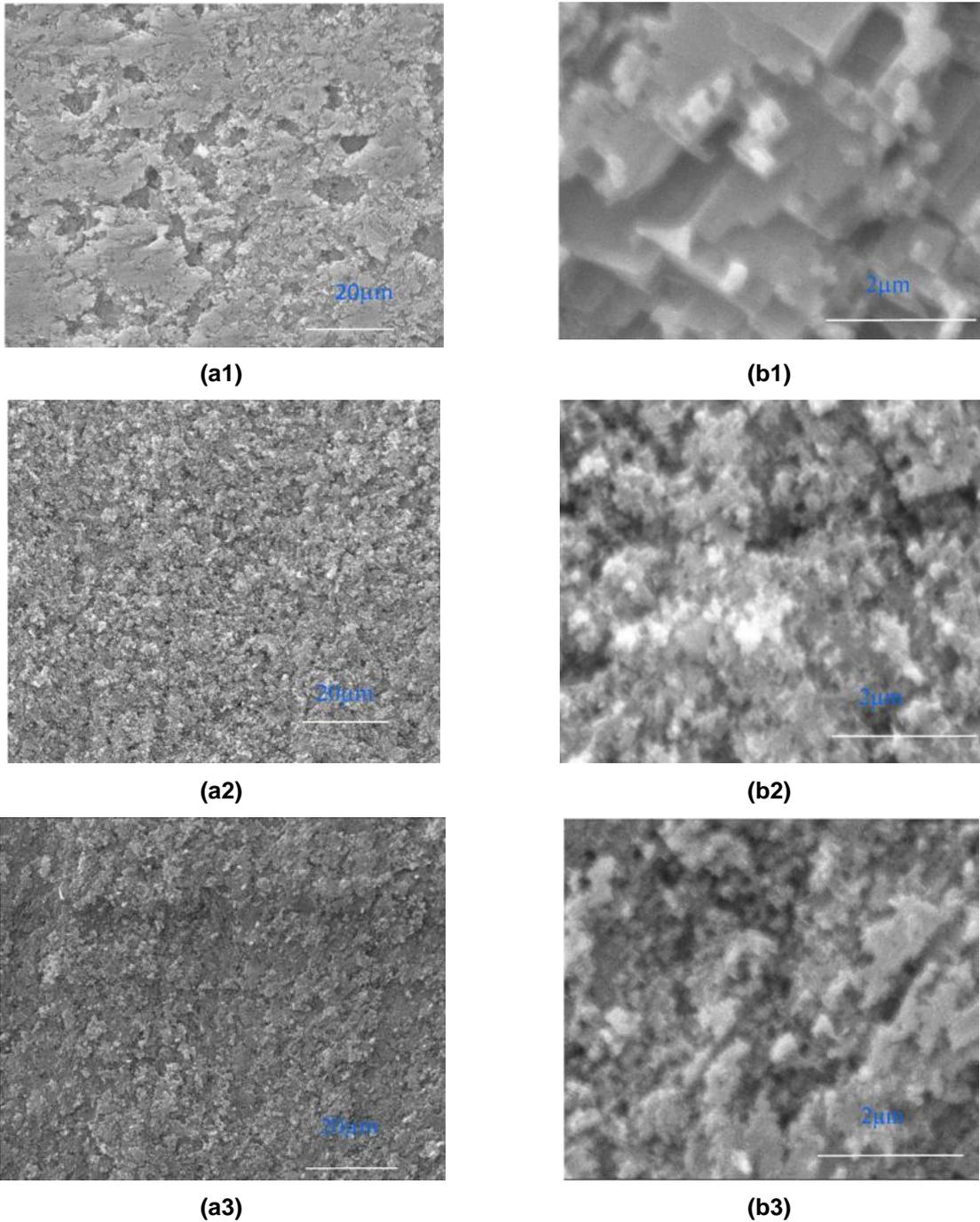


Fonte: Ruanet *al* (2012).

Observa-se a partir da Figura 3.13 que para o tempo de 15s foi obtido o maior valor de ângulo de contato, sendo este de 167°. Os autores correlacionam esse melhor resultado, a morfologia superficial alcançada para esse tempo de ataque, que pode ser visualizada na Figura 3.14, que apresenta as imagens de MEV da superfície de alumínio após os diferentes tempos de ataque testados.

Os autores enfatizam que para obter-se uma superfície SHF (AC elevado e baixo valor de HAC), é necessário que haja a formação da micro-rugosidade na superfície do material após o ataque químico, pois isso favorecerá o acúmulo de ar aprisionado nas saliências ásperas. Ruanet *al*, 2012, consideram que esta micro-rugosidade é satisfatória quando são formadas colunas finas capazes de produzir estruturas de labirintos. No entanto ao aumentar o tempo de ataque para 25 s, as asperezas da estrutura são destruídas, e as cavidades se tornam maiores, o que provoca uma diminuição no AC e um aumento na HAC.

**Figura 3.14 - Imagens de MEV para superfícies atacadas com solução de Beck: (a) Corresponde a coluna com aumento de 1 k, (b) Corresponde a coluna com aumento de 10 k para ataque de 1 s (linha 1), 15s (linha 2) e 25s (linha 3).**

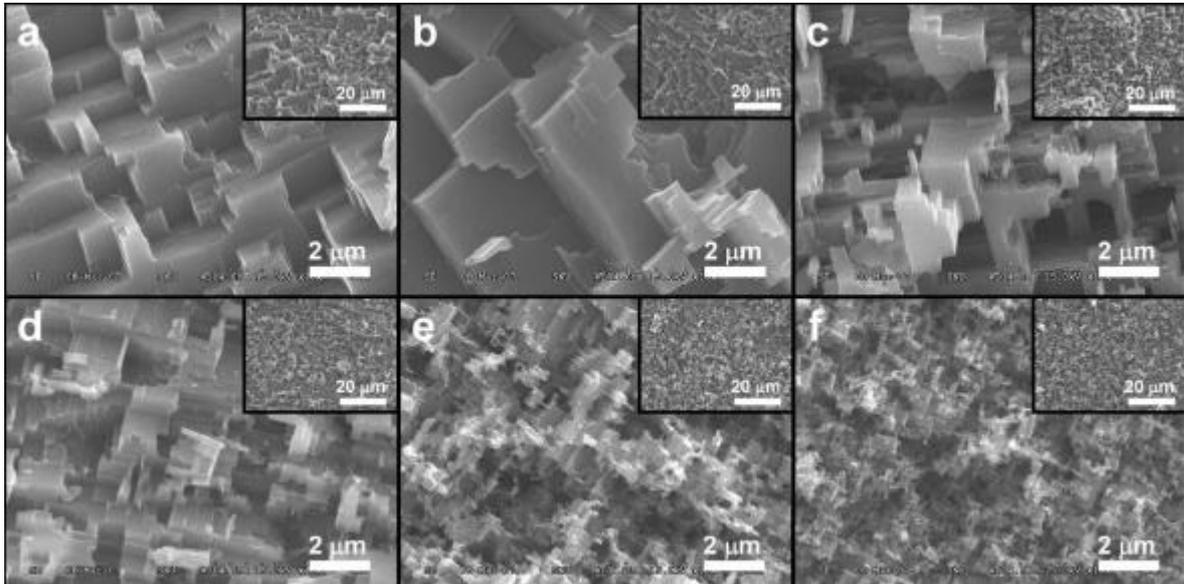


Fonte: Ruanet *al* (2012).

Lee, Ju, Lee (2010) também avaliaram a influência do tempo de ataque de uma solução de Beck ( $\text{HCl}:\text{HF}:\text{H}_2\text{O} = 28,1:2,2:69,7$ ) no alumínio com 99,0% de pureza, ao longo dos tempos: 10, 20, 30, 40, 50 e 60 s. A fim de serem formadas matrizes com superfícies irregulares, de escalas nanométricas, para em seguida,

replicá-las em polímeros a elevada temperatura e pressão para formação da SHF. As morfologias superficiais das matrizes, após os ataques realizados encontram-se apresentadas na Figura 3.15 abaixo.

**Figura 3.15 - Imagens FE-SEM (microscopia eletrônica de varredura de alta resolução) após ataque com solução de Beck, com aumento de 2 k, as inserções mostram imagens de baixa ampliação. Tempos de ataque: (a) 10 s; (b) 20 s; (c) 30 s; (d) 40 s; (e) 50 s**



**Fonte: Lee, Ju, Lee (2010).**

A partir das micrografias, pode-se observar que nas fases iniciais do processo de ataque químico de alumínio, isto é, entre 10 a 20 s, foram formados degraus irregulares de escala micrométrica, Figuras 3.15 (a) e (b), que desapareceram gradualmente com ataque prolongado (após 30-40 s) para produzir sulcos nanométricos, Figuras 3.15 (c) e (d). A superfície do alumínio atacada foi completamente transformada em uma superfície áspera com uma estrutura hierárquica nanométrica, devido ao aumento no tempo de ataque (> 50 s), Figuras 3.15 (e) e (f). Os resultados de AC e HAC apresentados, dentre as réplicas avaliadas, apontaram melhor desempenho para as superfícies que foram atacadas por 50 s e 60s, Figuras 3.15 (e) e (f), respectivamente.

Apesar dos bons resultados com relação à obtenção de superfícies SHF obtidos pelos autores, não foram mencionados valores da perda de massa sofrida pelo material. Ressalta-se, contudo, que para soluções ácidas fortes, como o caso da solução de Beck, o ataque pode ser acompanhado por perda de massa

considerável do material o que não é viável, pois perdas de massa elevadas inviabilizam uma aplicação industrial. Diante disso no presente trabalho, levou-se em consideração o acompanhamento da perda de massa ao longo dos tempos de ataque, como parâmetro importante para escolha do melhor procedimento de modificação superficial da liga de alumínio 5052.

### 3.5.1.2 Formação de filme precursor de sais

Essa etapa é decisiva, pois o filme formado, por meio da formação de óxidos ou compostos mistos como a hidrotalcita, possui elevada porosidade. Este filme ser obtidos por meio da conversão química de sais solúveis, em compostos insolúveis ou de baixa solubilidade em água, que permitem a formação de depósito sobre a superfície do metal.

As hidrotalcitas são conhecidas com HDL's (hidróxidos duplos lamelares), os quais podem ser sintéticos ou naturais, contendo no domínio interlamelar espécies aniônicas. Os HDL's podem ser representados pela seguinte fórmula geral  $[M^{2+}_{(1-x)}M^{3+}_x(OH)_2] A^{m-}_{(x/m)} \cdot yH_2O$ , onde:  $M^{2+}$  representa um cátion metálico bivalente,  $M^{3+}$  representa um cátion metálico trivalente e  $A^{m-}$  representa um ânion intercalado com carga  $m^-$  (CHUANG *et al*, 2010; ZHANG *et al*, 2008).

Duas características bastante importantes desses compostos são a porosidade e área disponível dos HDL's, o que justifica sua aplicação como adsorventes, catalisadores e suportes para catalisadores, e como agentes de sorção para remoção de diversas espécies aniônicas em soluções aquosas, com destaque no tratamento de efluentes industriais contendo tensoativos (CHUANG *et al*, 2010; WANG, GAO, 2006; ZHANG *et al*, 2008).

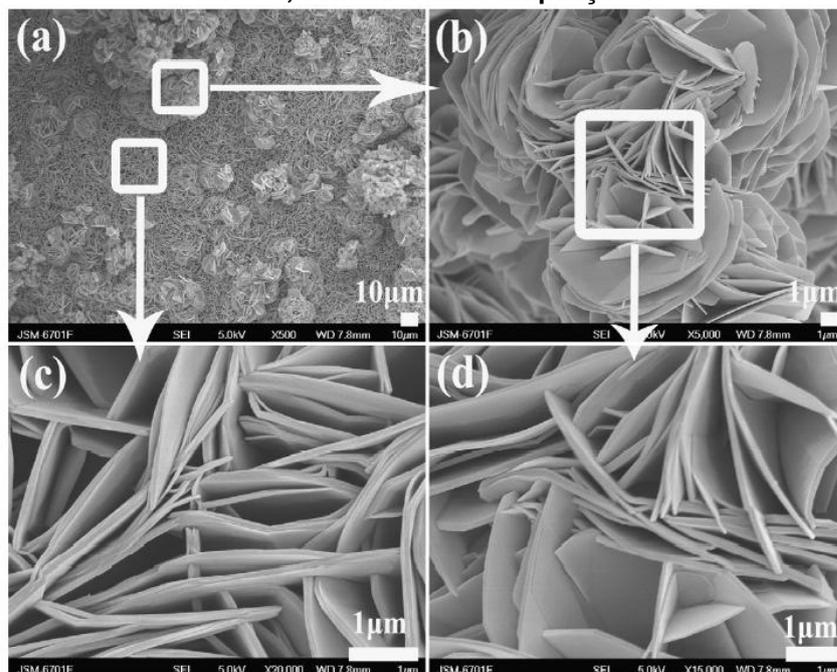
Diversos trabalhos apontam o uso do sal  $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ ; e outros sais como  $AlCl_3$  e  $Mg(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$  na presença de compostos alcalinos ( $Mg(OH)_2$ ,  $NaOH$ ,  $NH_4OH$ ,  $CH_4N_2O$ ), para obtenção de superfícies precursoras para o tratamento posterior com agentes redutores de energia de superfície. Um dos fatores deve-se à formação de um filme com porosidade elevada que amplia sua capacidade de adsorver outras moléculas em sua superfície, e, além disso, a morfologia lamelar em formato de pétalas que é observada permite a obtenção de superfícies com estruturas hierárquicas micro/nanométricas (CHUANG *et al*, 2010; WANG, GAO, 2006; ZHANG *et al*, 2008).

Guo, Wang, Wang (2011), realizaram estudos na liga de alumínio 1100 (Al com pureza de 99,0%). Neste trabalho, o alumínio foi submetido à limpeza com acetona e água; em seguida foi atacado por 1min em solução de NaOH (1,5M). Posteriormente, o material foi tratado em solução aquosa de  $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$  (0,1 M) e acrescido 4mL de amônia para 100 mL de solução, à 70°C, por 3h.

O composto formado a partir da reação entre o  $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$  (Nitrato de Zinco hexa-hidratado) e  $NH_4OH$  (Hidróxido de Amônio), foram compostos do tipo hidrotalcita com fórmula  $Zn_{(1-x)}Al_x(OH)_2NO_{3(x)} \cdot yH_2O$ . Nesse caso o íon  $Zn^{2+}$ , corresponde ao íon bivalente; o íon  $Al^{3+}$ , ao íon trivalente e o  $NO_3^-$ , ao ânion intercalado com o carga -1. Guo, Wang, Wang (2011), realizaram análises morfológicas do composto formado.

De acordo com Guo, Wang, Wang (2011), foram observados dois tipos de morfologias, Figura 3.16, uma correspondente à microesferas tipo flor com diâmetros variando de 10 a 20  $\mu m$ , como também subestruturas lamelares em escala nanométricas, com nanoparedes de espessura de 100nm.

**Figura 3.16 – Imagens FE-SEM de filme ZnAl –HDL obtidos por 3h a 70 °C, com diferentes ampliações.**



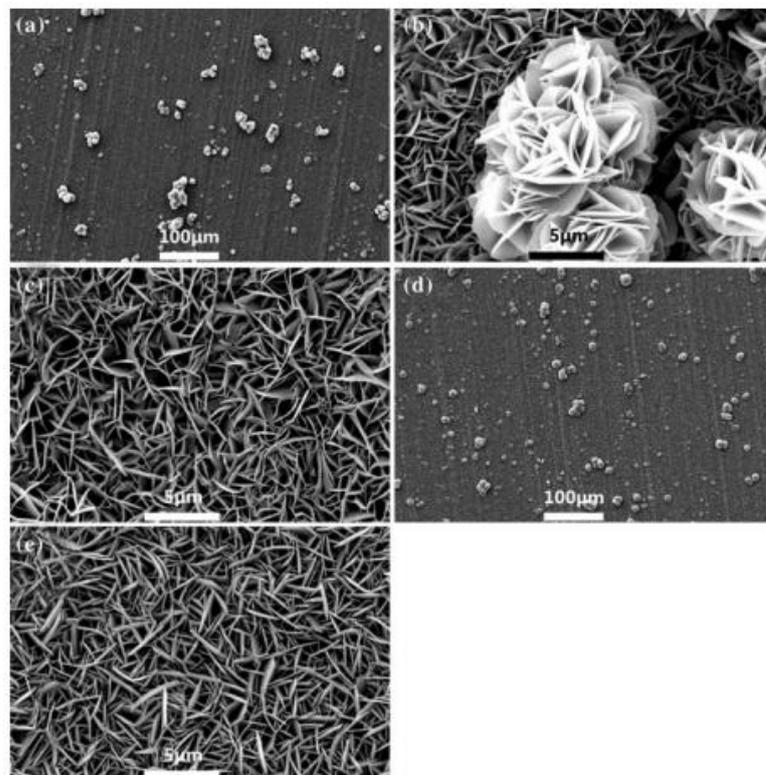
**Fonte: Guo, Wang, Wang (2011).**

As estruturas obtidas conferiram à superfície uma estrutura hierárquica binária micro/ nanométrica, necessária para a obtenção da propriedade de SHF. A Figura

3.16 mostra essas estruturas morfológicas com o formato de flor e pétalas de paredes manométricas descritas por Guo, Wang, Wang (2011).

Em sua pesquisa, Zhang *et al* (2012), avaliou a formação da superfície super-hidrofóbica em alumínio comercial (pureza 99.5%), após ataque ácido com uma solução de Beck (HCl, H<sub>2</sub>O e HF, nas proporções 16:5:1) por 10 s, em seguida os corpos de prova foram submetidos à imersão em uma solução aquosa, composta de Zn(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O (0,1 M) e 2 mL de NH<sub>4</sub>OH para 100 mL da solução de nitrato de zinco. Na Figura 3.17, estão presentes as imagens de MEV para as morfologias das superfícies obtidas, após a imersão dos corpos de prova, durante dois tempos distintos de 1 h e 3 h.

**Figura 3.17 – MEV das superfícies preparadas com 2 diferentes tempos de reação: (a-c) 1 h; (d, e) 3 h**



Fonte: Zhang *et al* (2012).

Quando o tempo de imersão é curto (1 h), são observadas nanofolhas e pequenos aglomerados de hidróxidos duploslamelares (HDL) que se formam nos substratos de alumínio. A Figura 3.17 (b) mostra uma imagem ampliada de um cluster único típico, com uma estrutura em forma de flor composto, onde suas

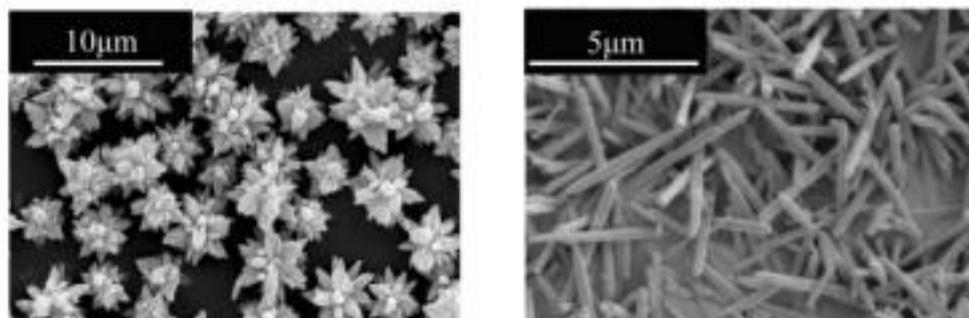
pétalas representam as nanofolhas. Essas nanofolhas vizinhas se sobrepõem e se unem, formando estruturas complexas micro/ nano-estruturadas.

Na Figura 3.17 (c), pode ser visto que numerosas nanofolhas entrelaçadas formam uma superfície porosa. Após um aumento no tempo de imersão de 1 h para 3 h, há um aumento na densidade dos aglomerados e aumento das nanofolhas, como mostrado nas Figuras 3.17 (d) e (e).

Foram observados por esses autores que os substratos de alumínio, ao serem submetidos a soluções com pH elevados (meios básicos), sofrem em sua superfície uma dissolução parcial, gerando óxidos de alumínio (íons  $Al^{3+}$ ) na superfície. Esse íon  $Al^{3+}$ , presente no óxido, ao interagir com os íons presentes na solução ( $Zn^{2+}$ ) formam o filme ZnAl – HDL. Portanto, pode ser observado que há o recobrimento total da superfície, contudo não há uma uniformidade da distribuição do filme HDL formado, havendo trechos com maior aglomeração. Após modificação química da superfície para obtenção de superfícies SHF com um silano, como agente redutor de superfície, os autores obtiveram ângulo de contato a  $158^\circ$ .

McBride, Kelly, McCormack (2003) relatam um estudo de rota sintética de compostos HDL, onde eles avaliam as estruturas obtidas através da reação entre  $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$  (0,04 M) + NaOH (1 M) através de dois métodos investigados: Método A: reação em aquecimento até a temperatura de refluxo ( $55-60^\circ C$ ) e Método B: pré-agitação à temperatura ambiente. Os resultados morfológicos das estruturas encontram-se apresentados na Figura 3.18.

**Figura 3.18** - Imagens de MEV de partículas de ZnO por dois métodos de síntese distintos: (a) Tipo estrela; (b) tipo agulha.



(a) (b)

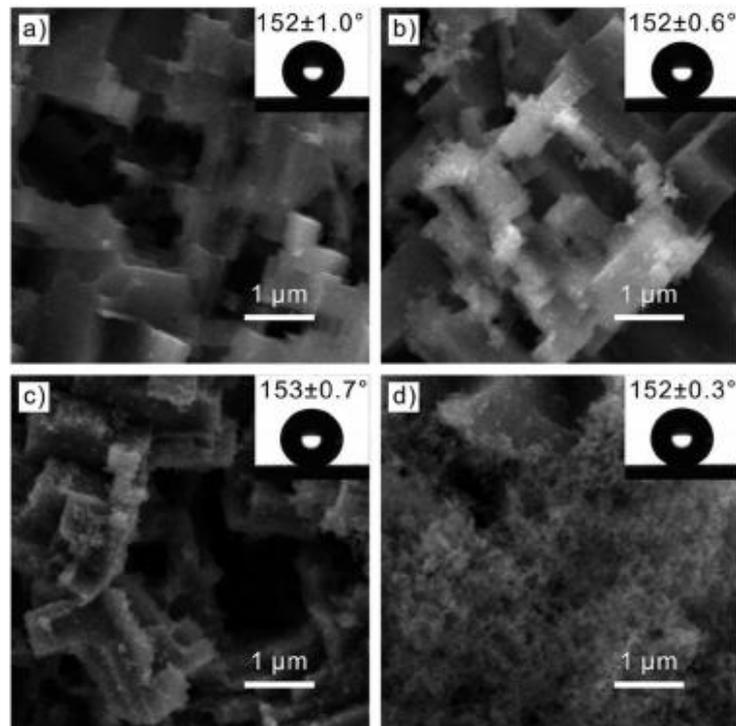
Fonte: McBride, Kelly, McCormack (2003).

Neste estudo, os autores descreveram essa morfologia, como depósitos de óxido de zinco aderidos à superfície e formado a partir da reação entre nitrato de

zinco em meio básico, sob aquecimento. Para os autores a formação de estrelas pode ser explicada pela coalescência de vários núcleos, devido ao excesso de  $Zn^{2+}$  em solução.

Além desse método de formação da camada precursora ao agente redutor de superfície, vem sendo estudado outros métodos, Li *et al* (2015) avaliou o permanganato de potássio ( $KMnO_4 - 0,1M$ ) como agente de passivação da superfície da liga 5052, após ataque ácido com ácido clorídrico 4 M, nos tempos de 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8 e 10 min, seguido da formação da superfície super-hidrofóbica a partir de um silano. O autor avaliou o comportamento do permanganato de potássio em 4 tempos, 60, 120, 180 e 240 min. Os resultados obtidos encontram-se na Figura 3.19.

**Figura 3.19 – MEV de morfologia da superfície de liga de alumínio passivado atacado por 5 min. As fotos correspondentes a ângulo de contato (AC) das superfícies fabricadas após a modificação com silano.**



Fonte: Li *et al*(2015).

A Figura 3.19 mostra a evolução da morfologia da superfície atacada durante 5 minutos e em seguida passivado variando o tempo de reação. Na Figura 3.19 (a), é possível identificar a presença de estruturas côncavas-convexas hierárquicas em

micro/ nano-escala. Com um aumento no tempo de passivação para 120 min há um acúmulo descontínuo de partículas floculantes sendo formadas na superfície da Figura 3.19 (b). Na Figura 3.19 (c) e (d) há um aumento de estruturas com essas morfologias em nano-escala, essas estruturas pouco afetaram a molhabilidade das estruturas apresentadas na Figura 3.19 (a). A confirmação encontra-se nas inserções, com as fotos dos ângulos de contato, em cada uma das imagens da Figura 3.19.

### 3.5.1.3 Agente Redutor de Energia de Superfície

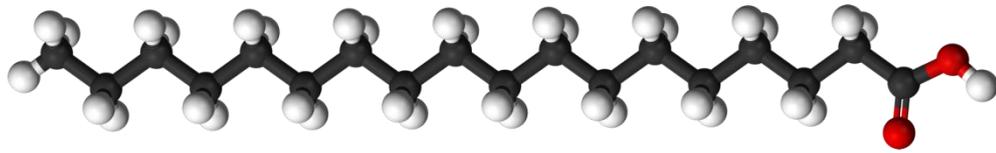
Após obtenção das superfícies micro/nano-estruturadas, alcançadas pelos procedimentos anteriormente descritos, a literatura apresenta a necessidade de aplicação de agentes redutores de energia de superfície, que promovem repelência à água, devido às suas propriedades hidrofóbicas.

Dois grupos de substâncias são destacados, com essa função: **ácidos carboxílicos de cadeia longa**, como ácido mirístico, ácido esteárico e ácido láurico em solução etanólica (HUANG *et al*, 2015; OU *et al*, 2015; FENG *etal*, 2013; WU *et al*, 2015; WU *et al*, 2012; GUO, WANG, WANG, 2011; RUAN *et al*, 2012; ESCOBAR, ISERN, 2014; XIE, LI, 2011; ZHANG *et al*, 2011) ou em estado fundido, no caso do ácido mirístico (LIU *et al*, 2010; HE *et al*, 2009; ZHENG *et al*, 2016) e **aplicação de silanos**, que corresponde a um método bastante apontado na literatura (LU *et al*, 2015; ESMAELIRAD *et al*, 2016; WANG *et al*, 2008; LIANG *et al*, 2013; BERNAGOZZI *et al*, 2014; ZHANG *et al*, 2012; CHO *et al*, 2013; LIU *et al*, 2014; YIN *et al*, 2008).

No caso dos ácidos carboxílicos de cadeia longa ou ácidos gordos como também são chamados, essas moléculas atuam como surfactantes, apresentando um trecho polar, correspondente ao grupo carboxila e um trecho apolar, que se refere à cadeia carbônica, a qual é responsável pelo caráter hidrofóbico da molécula.

Nesse trabalho, foi investigado o efeito do ácido esteárico como agente redutor de energia de superfície. O ácido esteárico corresponde ao ácido octadecanóico (18 carbonos), sua fórmula estrutural é apresentada na Figura 3.20. Esse ácido apresenta ponto de fusão 70 – 71°C, baixa solubilidade em água (0,03 g/100 mL H<sub>2</sub>O), devido a sua longa cadeia carbônica, que atribui a esse composto uma elevada repelência à água.

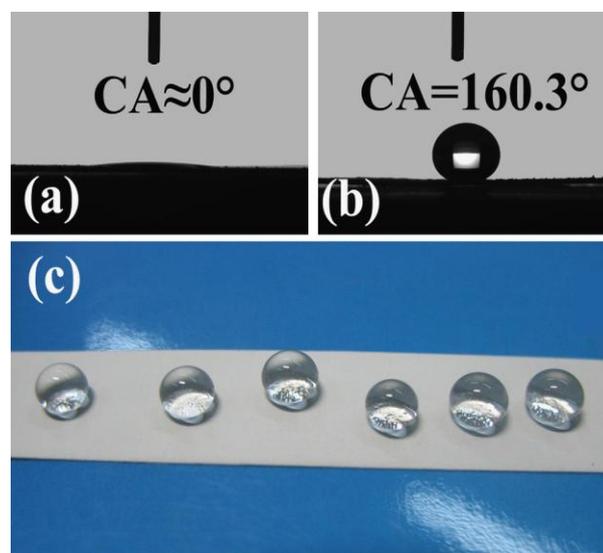
**Figura 3.20 – Fórmula estrutural do ácido esteárico**



Diversos trabalhos apresentam os ácidos esteárico, láurico e mirístico como sendo alternativas de agentes redutores de energia para obtenção de superfícies super-hidrofóbicas. Contudo, o interesse pelo ácido esteárico nessa pesquisa deveu-se principalmente ao baixo custo, quando comparado aos demais citados, o que permitiria a obtenção de revestimentos super-hidrofóbicos mais atrativos para aplicação industrial.

No estudo já descrito anteriormente, na seção 3.5.1.2, com a liga de alumínio 1100, os pesquisadores Guo, Wang, Wang (2011) obtiveram superfícies super-hidrofóbicas, por meio da formação do filme precursor composto de HDL's e posterior modificação em solução etanólica de ácido esteárico (5mM) por 6h à temperatura ambiente e em seguida foram secos em estufa a 80°C. A Figura 3.21 apresenta resultados de caracterização da superfície

**Figura 3.21 – Medida de ângulo de contato – (a) tratada sem ácido esteárico; (b) tratada com ácido esteárico e (c) gotas flutuando.**



Fonte: Guo, Wang, Wang (2011)

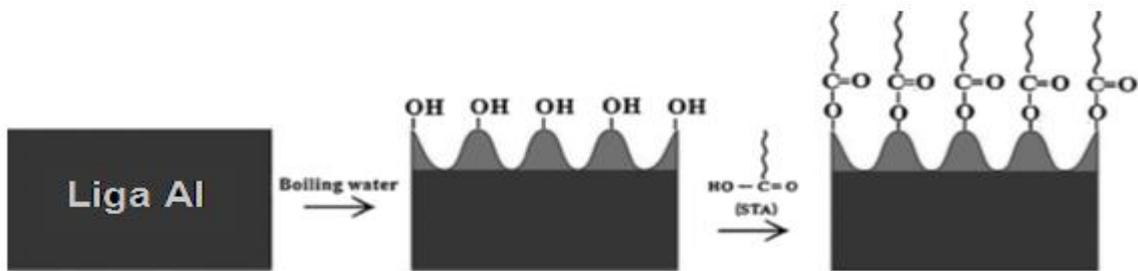
Os pesquisadores conseguiram por meio de um procedimento simples, superfícies com elevada repelência à água, apresentando ângulos de contatos superiores a  $160^\circ$ . A Figura 3.21 mostra o ângulo de contato da superfície antes (a) e após tratamento super-hidrofóbico (b), e em (c) uma fotografia que apresenta gotas de água com o formato quase de uma esfera perfeita, evidenciando a característica super-hidrofóbica alcançada.

Wu et al (2015) fabricaram superfícies super-hidrofóbicas, em ligas de alumínio AA3003, por meio de diferentes processos de modificação química (ataque ácido, corrosão por célula galvânica, nitrato, ácido fosfórico-dicromato e oxidação anódica) em tempos distintos, seguidos de imersão em ácido esteárico (1% m/m) durante 30 min e secos a temperatura ambiente por 24 h. Com os diferentes métodos os pesquisadores alcançaram superfícies super-hidrofóbicas com ângulos de contato superiores a  $150^\circ$ . A condição de ataque com ácido clorídrico, associado ao ácido esteárico como agente redutor de energia de superfície resultou no mais alto valor de ângulo de contato ( $166^\circ$ ) e o revestimento obtido apresentou uma coloração branca. Os autores relatam que os diferentes métodos de modificação superficial propiciaram a obtenção de estruturas porosas, com pites de corrosão com dimensões similares à porosidade observadas na folha de lótus, e a propriedade de super-hidrofobicidade foi alcançada pela ação hidrofóbica do ácido esteárico.

Cao, Wan e Zhang (2015) também relatam a obtenção de superfícies SHF através da utilização de solução etanólica com ácido esteárico. O processo inicial de modificação da superfície, foi realizado através de processo sol-gel, partindo de soluções de cloreto de alumínio ( $\text{AlCl}_3$ ), para obtenção de alumina ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ), seguida de tratamento com hidrazina. Nesse trabalho os autores ressaltam a viabilidade do uso do ácido esteárico frente ao uso de silanos, como agentes redutores de energia de superfícies. São destacados aspectos como estabilidade durante armazenamento e modificação reacional sem necessidade de formar oligômeros. Outro fator destacado é a ampla capacidade do ácido esteárico reagir com uma variedade de óxidos do metal, com uma forte afinidade e alta densidade. Além disso, as moléculas de ácido gordo são facilmente adsorvidas sobre a superfície, e em seguida, via reação química, geram a formação de sabões gordos, o que pode contribuir para melhores propriedades tribológicas da superfície, com a minimização de energia de atrito e redução do desgaste.

No estudo desenvolvido por Feng et al (2014), foram obtidas superfícies super-hidrofóbicas por meio de tratamento da superfície de alumínio com água em ebulição para formação de uma camada de boemita ( $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ ), e em seguida tratamento com ácido esteárico. A Figura 3.22, mostra o esquema de interação entre a camada de boemita formada e o ácido esteárico, proposto pelos autores.

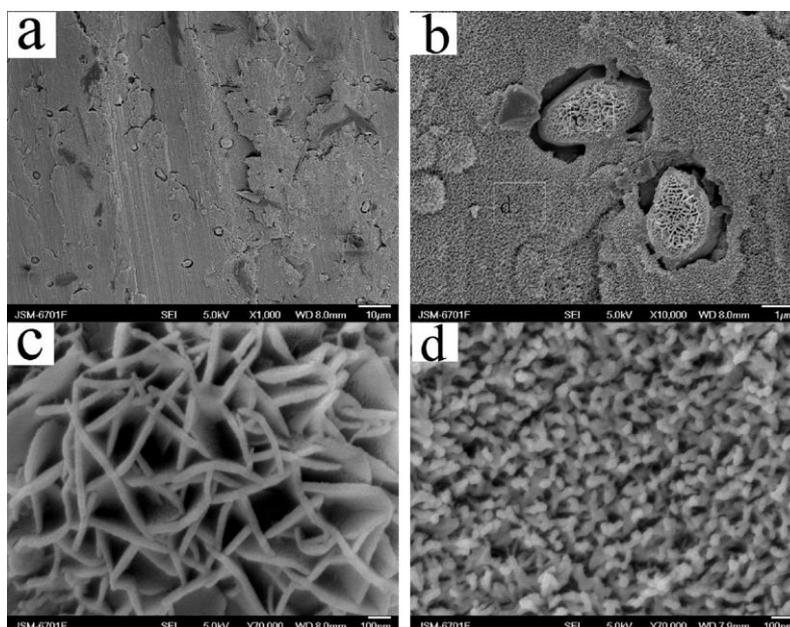
Figura 3.22 –Esquema de interação entre camada de boemita e ácido esteárico.



Fonte: Feng et al(2014)

Conforme pode ser observado, a região da carboxila do ácido esteárico irá reagir com a boemita, formando  $[\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{16}\text{COO}]_3\text{Al}$  (estearato de alumínio). O trecho da cadeia carbônica encontra-se direcionada para o meio, e ela que propiciará a repelência à água. A Figura 3.23 apresenta os tipos de morfologias encontrados neste trabalho.

Figura 3.23 – MEV da superfície super-hidrofóbica com diferentes magnificações.

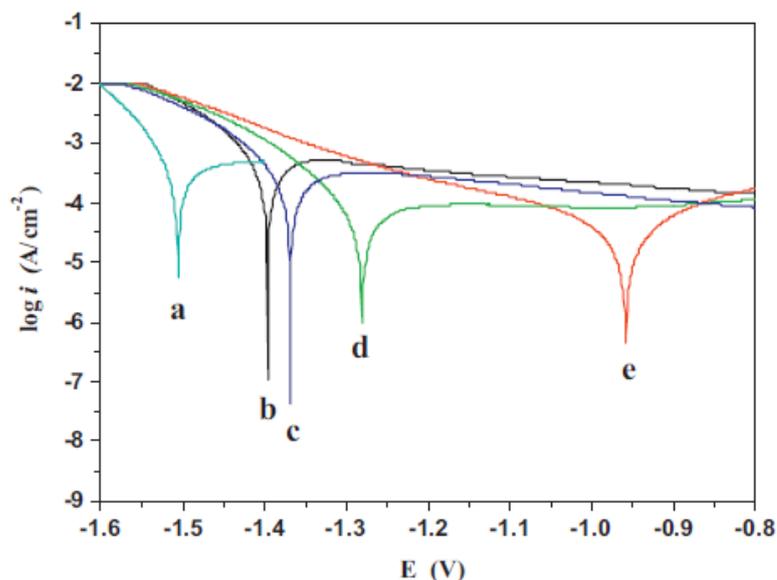


Fonte: Feng et al(2014)

Uma das aplicações mais importantes da SHF é no melhoramento da resistência à corrosão para metais e ligas, a partir de superfícies super-hidrofóbicas, que foi o foco da pesquisa desenvolvida nesse trabalho. Associado ao aumento à resistência à corrosão, a obtenção de superfícies super-hidrofóbicas também surge como uma forma de reduzir a corrosão microbiologicamente induzida, visto que eliminando ou reduzindo a presença de água sobre a superfície, reduz-se o metabolismo dos micro-organismos que podem promover a biodegradação do material (CRICK, PARKIN, 2010; LI *et al*, 2015; MOHAMED, ABDULLAH, YOUNAN, 2014; TIAN *et al*, 2015; YIN *et al*, 2012; ZHANG, LV, 2015).

Excelentes resultados de resistência à corrosão foram obtidos no trabalho de Feng *et al* (2014). O tratamento com água em ebulição e ácido esteárico mencionado anteriormente, propiciou a obtenção de superfícies SHF com ângulo de contato de até  $154,1^\circ$ . Os autores observaram um aumento do potencial de corrosão e uma redução da corrente anódica com o incremento do ângulo de contato. Desse modo, os pesquisadores relacionam que o aumento do ângulo de contato, e conseqüentemente da propriedade de SHF da superfície propicia um excelente avanço nas propriedades de resistência à corrosão. A Figura 3.24, corresponde à curva de polarização em função do ângulo de contato, que foi obtida por Feng *et al* (2014).

**Figura 3.24**– Curva de Polarização da liga de alumínio com ângulos de contato da água – (a)  $82,1^\circ$ /(b)  $110,5^\circ$ /(c)  $131,2^\circ$ /(d)  $140,5^\circ$ /(e)  $154,1^\circ$ , em solução aquosa de NaCl a 3,5%.

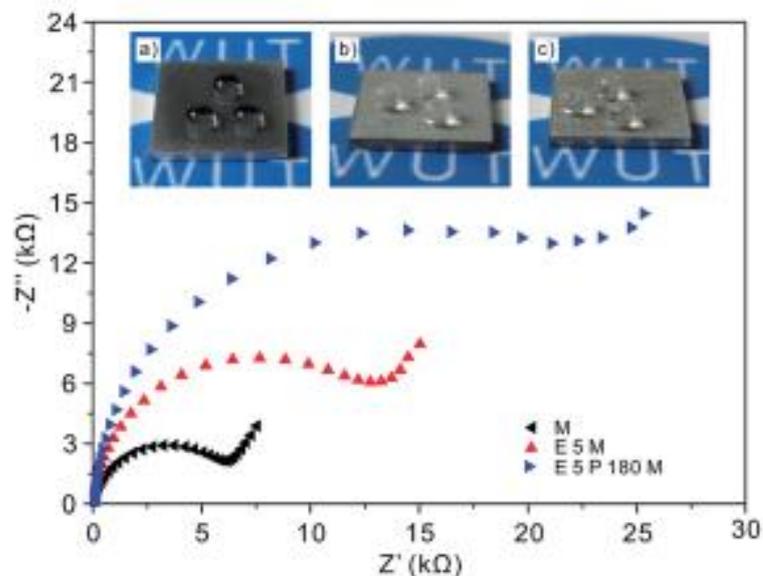


Fonte: Feng *et al* (2014).

Li et al 2015, em estudo com a liga de alumínio 5052, obtiveram superfícies SHF através de sequência de ataque ácido em HCl (4M), com tempos de ataque variando de 1 – 10min; seguida de tratamento de passivação com  $\text{KMnO}_4$  (0,1M), à temperatura ambiente, nos tempos de 60 – 240min. Nesse estudo, como agente redutor de energia de superfície, foi utilizada uma solução etanólica 20mM de tricloro (1H,1H,2H,2H-heptadeca -flúor - decil)silano, por 12 h, à temperatura ambiente; seguido de secagem em estufa a  $100^\circ\text{C}$ , ao longo de 1,5h. Observou-se o aumento da resistência à corrosão por meio do processo modificação superficial adotada.

Na Figura 3.25, são apresentadas as curvas de impedância eletroquímica, realizada em meio de água do mar estéril a 3,2%, observam-se imagens das gotas sobre o metal com diferentes condições superficiais: (a) apenas silano (M) (E5M); (b) silano após ataque ácido da superfície e (c) silano aplicado sobre superfície após ataque ácido e tratamento com agente de passivação (E5P180M). Conforme pode ser observado, maior ângulo de contato e maiores arcos capacitivos são observados para a condição E5P180M (c). Com isso é evidenciado que a redução da molhabilidade superficial promove melhores propriedades de resistência à corrosão, devido à barreira SHF, que dificulta o acesso do eletrólito à superfície do metal.

**Figura 3.25 – Curva de Impedância – (a) superfície tratada com o silano (M); (b) ataque ácido (5 min) + silano; (c) ataque ácido (5 min)+ passivação ( $\text{KMnO}_4$ ) + SILANO.**



Fonte: Liet al (2015)

Diversos estudos recentes, conforme mencionados e apresentados anteriormente, mostram resultados promissores quanto à proteção anticorrosiva alcançada pela obtenção de superfícies SHF. Logo, a presente pesquisa mostra-se com um tema atual e que possibilitará contribuir com o controle e mitigação da corrosão em ligas de alumínio por meio do desenvolvimento de procedimentos que busquem mimetizar o fenômeno do efeito lótus encontrado na natureza.

## 4 METODOLOGIA

Neste capítulo estão descritos os materiais e técnicas de caracterização utilizados, que está subdividido em tópicos que apresentam fabricação e preparação dos corpos de prova, fluxograma dos experimentos, as etapas processuais de formação do filme SHF e as técnicas de caracterização da superfície, repelência à água e avaliação da resistência à corrosão.

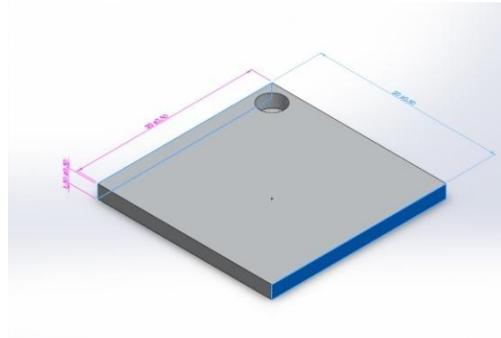
### 4.1 Materiais

Foi utilizado a liga de alumínio 5052, cuja composição é de alumínio e magnésio (2,5%). As soluções utilizadas foram: solução de Beck, que consiste numa mistura de ácido clorídrico (HCl- 37%), ácido fluorídrico (HF -24%) e água destilada, na proporção de 16:1:5, respectivamente; solução aquosa de nitrato de zinco hexahidratado ( $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$  - 0,1 mol/L) na presença de 40 mL Hidróxido de Amônio ( $NH_4OH$  - 28%) e solução aquosa de permanganato de potássio ( $KMnO_4$  - 0,1 mol/L); uma solução etanólica de ácido esteárico (1% m/m); e por último para ensaios eletroquímicos uma solução de cloreto de sódio (35g/L).

### 4.2 Fabricação e preparação dos Corpos de Prova

Foram confeccionados corpos de prova com dimensões de (20x20x3) mm e furos nas quinas dos mesmos. Na Figura 4.1 mostra uma representação gráfica do corpo de prova confeccionado. Os corpos de prova foram submetidos a um tratamento de superfície metalográfico, com lixas d'água de granulometria: #320, #600, #800 e #1200. Em seguida, realizou-se o processo de limpeza em banho ultrassônico, respectivamente em acetona e água destilada (ZHANG *et al*, 2011; WU *et al*, 2015).

Figura 4.1 – Representação da dimensão do corpo de prova da liga 5052.

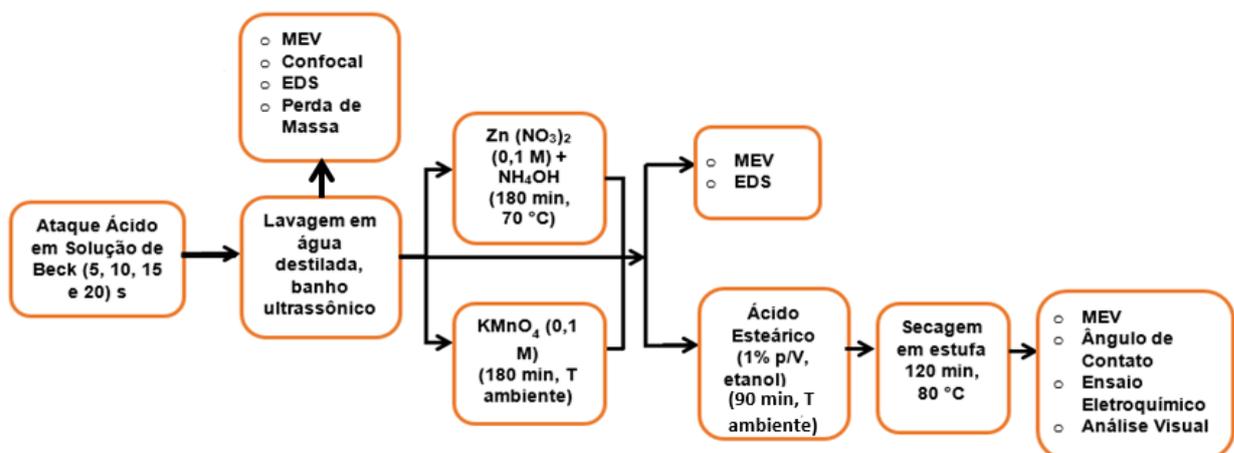


Fonte: Próprio autor.

### 4.3 Fluxograma de Experimentos

Visando um melhor entendimento das etapas de execução desse trabalho, é apresentado na Figura 4.2, um fluxograma contendo todas as etapas experimentais, incluindo a fabricação das superfícies SHF e ensaios de caracterização. Nos tópicos a seguir, será apresentada detalhadamente a descrição das etapas apresentadas no fluxograma.

Figura 4.2 – Fluxograma das etapas experimentais de formação das superfícies SHF e suas caracterizações.



### 4.4 Fabricação de superfícies SHF

Nas etapas 4.4.1, 4.4.2 e 4.4.3 serão apresentadas as três etapas realizadas nesse trabalho para obtenção de superfícies SHF: ataque químico; obtenção de

filme precursor com estrutura micro/ nanométrica e ação de agente redutor de energia de superfície.

#### **4.4.1 Ataque químico em meio ácido**

A liga de alumínio 5052 por apresentar uma maior resistência química, requer o uso de soluções fortes de ataque. Em estudo preliminar, testou-se o ataque com as soluções de ácido clorídrico 1M, 2M e 4M, onde não se obteve resultados eficientes de ataque para tempos mais curtos. Diante disso, avaliou-se o ataque com solução de Beck, que consiste na mistura de dois ácidos fortes (HCl e HF) e água.

Os corpos de prova previamente lixados e limpos foram previamente pesados em balança analítica. Em seguida, os corpos de prova foram submetidos ao ataque em solução de Beck em diferentes tempos de 5, 10, 15 e 20 s de imersão. Após o ataque, os corpos de prova foram lavados imediatamente com água destilada em banho ultrassônico e secos ao ar quente, sendo novamente submetidos ao procedimento de pesagem, para avaliação da perda de massa ocasionada nessa etapa.

#### **4.4.2 Obtenção de filme precursor com estrutura micro-nanométrica**

Após etapa de ataque ácido, dois processos foram realizados de forma comparativa nesse trabalho para obtenção de filme com estrutura hierárquica binária micro/ nanométrica: o primeiro utilizando como sal precursor  $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$  em presença de  $NH_4OH$ , e o segundo com  $KMnO_4$ . A seguir, são descritos os dois métodos avaliados:

##### 4.4.2.1 Tratamento com $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ e $NH_4OH$

Nesse processo, os corpos de prova foram imersos em uma solução preparada a partir da mistura de solução aquosa de  $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$  de concentração 0,1 mol/L e adição de 40 mL de  $NH_4OH$  (28%) para cada litro de solução de nitrato de zinco, submetidos à temperatura de 70°C, em banho-maria, por 180 minutos. Em seguida, foram lavados com água destilada e submetidos à secagem à temperatura ambiente por 30 min (GUO, WANG, WANG, 2011).

#### 4.4.2.2 Tratamento com $KMnO_4$

Para o segundo tratamento, os corpos de provas foram imersos durante 180 min em uma solução aquosa de  $KMnO_4$  (0,1 mol/L) à temperatura ambiente, em seguida foram lavados com água destilada e esperou-se secar a temperatura ambiente por 30 min.

#### **4.4.3 Tratamento com agente redutor de energia de superfície.**

Após processo de modificação com sais precursores e obtenção de estruturas micro/ nanométricas associadas, os corpos de prova foram submetidos à etapa de redução de energia de superfície. Para isso, foram imersos em solução etanólica de ácido esteárico a 1% (m/m) durante 90 min à temperatura ambiente. Após a modificação, os filmes foram enxaguados com etanol e em seguida expostos à secagem em estufa a 80 °C por 120 minutos.

### **4.5 Caracterização das superfícies**

#### **4.5.1 Microscopia Eletrônica de Varredura**

Foram obtidas imagens de MEV, através de um Microscópio Eletrônico de Varredura (MEV; Hitachi TM 3000), após etapas de lixamento, ataque ácido, obtenção de estruturas micro/ nanométricas e obtenção final de superfícies SHF na liga de alumínio 5052, para análise da morfologia.

#### **4.5.2 Microscopia Confocal**

As análises topográficas e os parâmetros de rugosidade obtidos para as superfícies lixada e após ataque ácido com solução de Beck nos diferentes tempos foram realizados através de um Microscópio Confocal (ZeissImager Z2M – Software Zen). O valor médio de 5 medidas obtidas em diferentes posições da amostra foi adotado como  $R_a$ ,  $R_{sk}$  e  $R_{ku}$ .

#### **4.5.3 Análise de Composição Química (EDS)**

A composição química da superfície foi examinada por Espectroscopia de Energia Dispersiva de Raios-X (EDS), acoplado ao microscópio eletrônico de varredura (MEV; Hitachi TM 3000).

#### **4.5.4 Medição do Ângulo de Contato**

Os ângulos de contato (AC) da água nas superfícies SHF foram medidos por meio de um equipamento de medição de ângulo de contato (KSV- CAM 200 OpticalContactAngle Meter) à temperatura ambiente. O valor médio de 5 medidas obtidos em diferentes posições na amostra foi adotado como o AC.

#### **4.5.5 Ensaio Eletroquímicos**

A resistência à corrosão das superfícies SHFs foi avaliada em solução de NaCl (35 g/L) por meio do ensaio de polarização potenciodinâmica linear, com uso de um potenciostato (AUTOLAB PGSTAT 302N - interface NOVA) à temperatura ambiente. Uma célula eletroquímica de três eletrodos foi utilizada nos ensaios eletroquímicos: um eletrodo de 1 cm<sup>2</sup> foi utilizado como eletrodo de trabalho, um eletrodo de platina como contra eletrodo e o eletrodo de calomelano saturado (SCE) como eletrodo de referência. As amostras foram imersas na solução de NaCl por 1 h para que o sistema viesse a atingir a estabilização.

Curvas de polarização potenciodinâmica linear foram obtidas numa taxa de varredura de 1mV/s, sendo a faixa de potencial de -1800 mV a 600 mV. Todos os ensaios eletroquímicos foram realizados em triplicata.

## 5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Este capítulo consiste na apresentação e discussão dos resultados obtidos correspondentes à formação e avaliação da superfície SHF fabricadas a partir das diversas condições metodológicas anteriormente citadas.

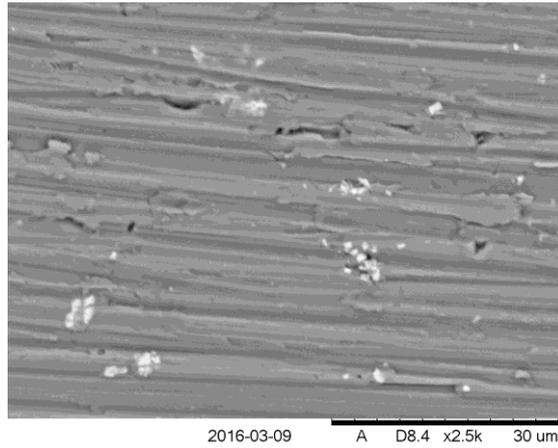
### 5.1 Superfície Após Ataque Ácido

#### 5.1.1 Morfologia

Neste trabalho foi investigado o tempo de ataque ácido em solução de Beck. A Figura 5.1 mostra as imagens de MEV da superfície apenas lixada e após ataque ácido nos diferentes tempos investigados 5, 10, 15 e 20 s

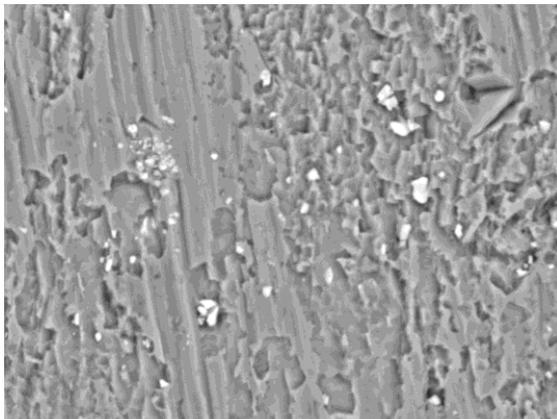
Analisando a Figura 5.1 é possível observar as marcas provenientes do lixamento efetuado para uniformização da superfície e aumento da rugosidade. Na Figura 5.1 (b), tem-se a amostra após ataque ácido no tempo de 5 s, onde nota-se a presença de sulcos na superfície do metal, contudo ainda são perceptíveis os riscos do lixamento. Para os tempos de 10 e 15 s, as Figuras 5.1 (c, d), respectivamente, mostram uma intensificação do processo de ataque superficial em função do tempo, não sendo mais observadas marcas de lixamento, bem como a presença de sulcos na superfície em escalas micrométricas. Já na Figura 5.1 (e) que corresponde ao tempo de ataque de 20 s, é possível observar escavações com estruturas côncavas-convexas, com diâmetros em escala nanométrica de forma uniforme na superfície. Portanto, para o procedimento de ataque realizado nesta pesquisa, a formação de estruturas micro/ nanométricas já pôde ser observada na etapa de ataque com solução ácida.

Figura 5.1 – Imagem de MEV da superfície da liga de alumínio 5052 após lixamento e após ataque com a solução de Beck: (a) Lixada; (b) 5 s; (c) 10 s; (d) 15 s e (e) 20 s.



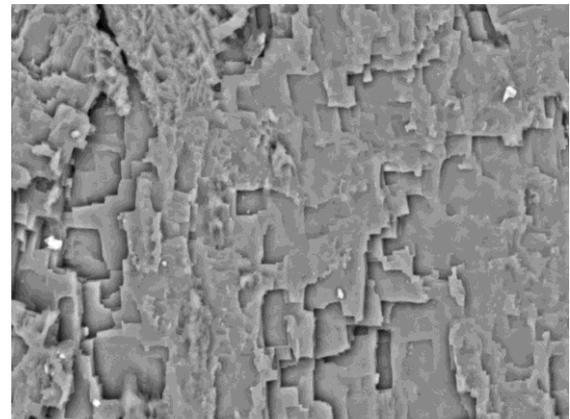
DEMEC \ CTG

(a)



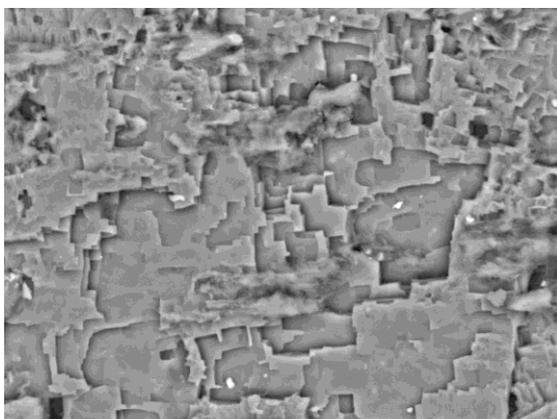
DEMEC \ CTG

(b)



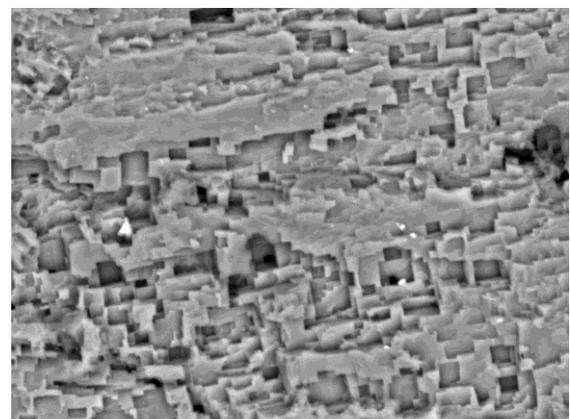
DEMEC \ CTG

(c)



DEMEC \ CTG

(d)



DEMEC \ CTG

(e)

Estudo utilizando ataque ácido com solução 4M de HCl, foi realizado por Li *et al* (2015), que obtiveram um comportamento similar para ataques em diferentes tempos de imersão em solução ácida da liga de alumínio 5052. Em seu estudo Li *et al* (2015) identificaram que o aumento do tempo de ataque, propiciava a geração de pites mais profundos, atacando regiões mais internas do material. A obtenção dessa micro-rugosidade é fundamental para geração de estruturas binárias hierárquicas micro/ nanométrica, visando à fabricação de superfícies SHFs (FU, HE, 2008; WU *et al*, 2015).

As imagens realizadas por MEV nos permite analisar visualmente, uma alteração na morfologia da superfície, supondo uma mudança na textura da superfície. Para confirmação de tal condição, foram realizados estudos topográficos da superfície, através da análise de microscopia Confocal.

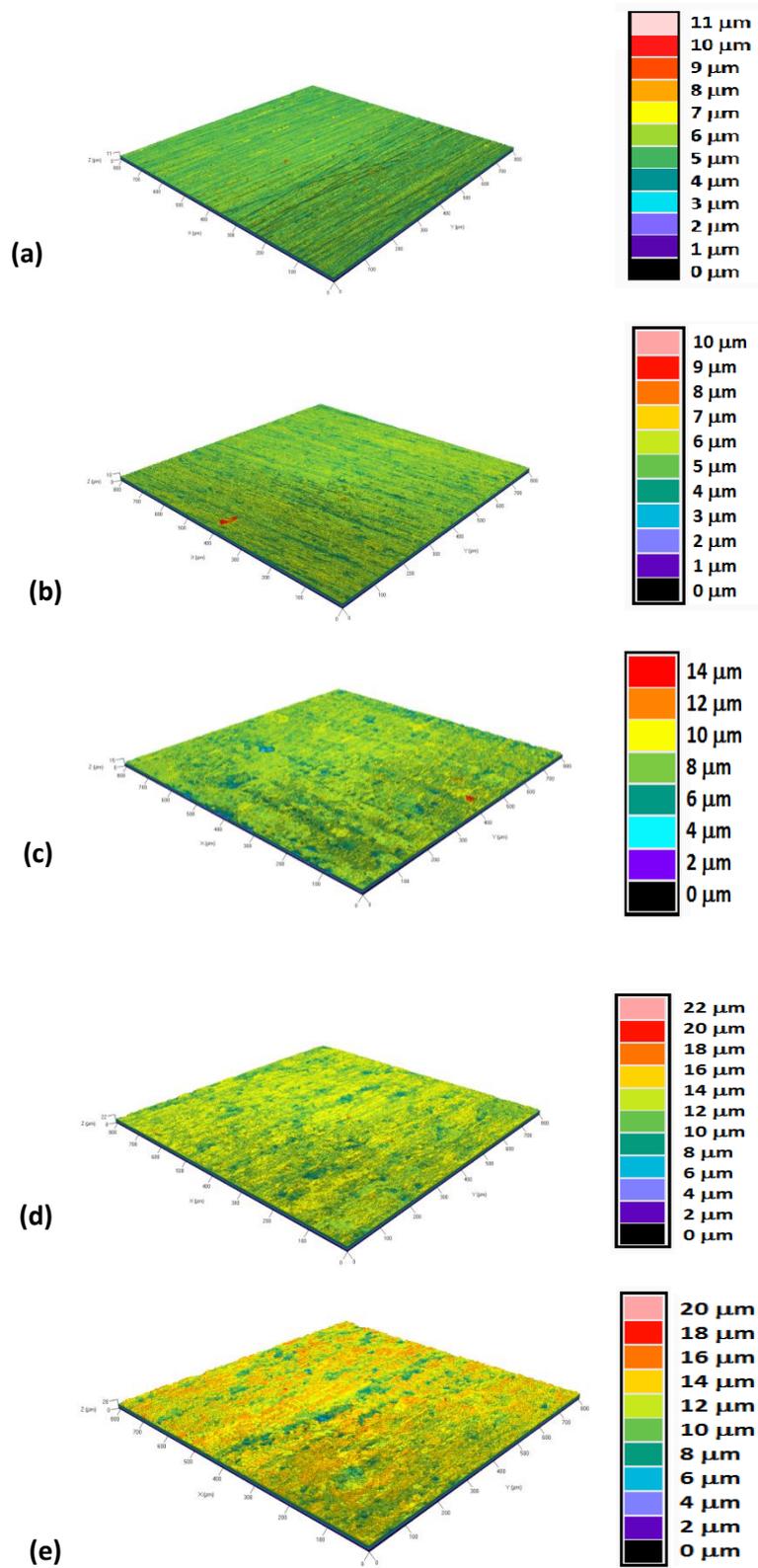
## **5.1.2 Microscopia Confocal**

### 5.1.2.1 Topografias

As variações que ocorreram nas texturas superficiais e na amplitude total do perfil de rugosidade dos corpos provas submetidos ao ataque ácido, podem ser analisadas na Figura 5.2, que mostra imagens da topografia obtida por microscopia confocal.

De acordo com as imagens das análises topográficas (Figura 5.2), as superfícies correspondentes à condição lixada e após ataque de 5 s, Figuras 5.2 (a) e (b), respectivamente, asseguram que a textura superficial pouco mudou, pois na Figura 5.2 (b) ainda é possível observar a presença dos riscos provenientes do lixamento, como também podem ser observados na Figura 5.2 (a). Assim como, ao compararmos a amplitude do perfil de rugosidade (distância entre o maior pico do perfil e o vale mais profundo), entre as duas superfícies, 11  $\mu\text{m}$  para Figura 5.2 (a) e 10  $\mu\text{m}$  para a Figura 5.2 (b) houve um decréscimo de aproximadamente 9% da amplitude total. Logo, pode-se ser afirmado que para o tempo de 5s de ataque, observou-se uma pequena modificação na textura e também uma pequena variação da amplitude do perfil de rugosidade quando comparado ao substrato apenas lixado, que podem estar associados ao ataque superficial, ou seja, de baixa penetração pelo ataque ácido, sendo possível confirmar isso pela permanência de ranhuras características do processo de lixamento após esse tempo de ataque.

**Figura 5.2 – Topografias obtidas por microscopia Confocal das superfícies: (a) Lixada; (b) 5 s; (c) 10 s; (d) 15 s e (e) 20 s.**



Observa-se que com o incremento do tempo de ataque ácido, de 10, 15 e 20 s de ataque, há também um aumento da textura superficial e no geral há também um aumento na amplitude do perfil de rugosidade total, podendo ser observado maior textura superficial nas amostras com tempo de 15 e 20 s, sendo caracterizada este aumento na textura através da intensificação das escavações e picos apresentados em cores do amarelo ao laranja na topografia das Figuras 5.2 (d) e (e). Este comportamento reforça o que já foi visto na Figura 5.1 (d) e (e), que para o ataque de 15 e 20 s, há uma uniformidade no processo de dissolução do material metálico.

### 5.1.2.2 Parâmetros de rugosidade

Os parâmetros de rugosidade foram obtidos através do microscópio confocal, e como mencionado na metodologia, foram realizadas cinco medidas e calculado o valor médio de cada uma delas. A Tabela 5.1, apresenta os valores dos parâmetros de rugosidades determinados experimentalmente para cada condição analisada.

**Tabela 5.1 – Parâmetros de rugosidades obtidos para as condições de superfícies: (a) lixada (0 s); (b) 5 s; (c) 10 s; (d) 15 s e (e) 20 s.**

<b>Tempo (s)</b>	<b>R<sub>a</sub> (μm)</b>	<b>R<sub>sk</sub></b>	<b>R<sub>ku</sub></b>
<b>0</b>	0,2	1,0	3,0
<b>5</b>	0,4499	-0,7348	4,3589
<b>10</b>	0,8937	-1,2170	3,5795
<b>15</b>	1,1374	-0,7234	3,7605
<b>20</b>	1,5782	-0,6664	3,2389

Através dos dados apresentados na Tabela 5.1, pode-se concluir que com o incremento do tempo de ataque ácido, houve um aumento na rugosidade média das superfícies obtidas, logo, a condição após o ataque de 20 s apresentou a maior rugosidade média (R<sub>a</sub>) dentre as demais. Uma vez que o parâmetro R<sub>a</sub> é determinado através da média aritmética da rugosidade superficial, ou seja, corresponde à distância média entre os picos e vales, em relação a um plano médio traçado, o mesmo não possibilita a obtenção de informações pontuais do perfil, tornando-se necessária a análise de outros parâmetros do perfil de rugosidade para a melhor diferenciação das texturas superficiais dos sistemas, como estão representados na Tabela 5.1 (SILVA, 2004; JUNIOR, 2009).

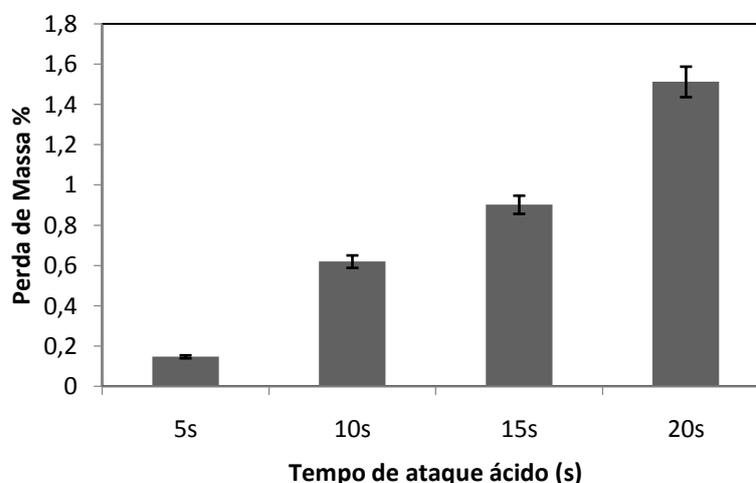
Os parâmetros de rugosidade obtidos de  $R_{sk}$  (*skewness*) apresentam para a amostra lixada uma simetria entre as distribuições das alturas entre os picos e os vales. Para as condições atacadas, o parâmetro de  $R_{sk}$  apresenta apenas valores negativos o que caracteriza uma distribuição assimétrica das alturas, com predominância de vales, mas que estão concentradas próximo ao plano médio.

A curtose ( $R_{ku}$ ) é um parâmetro que indica a forma da distribuição de alturas da curva de amplitude, ou seja, corresponde ao desvio do histograma de todas as alturas e vales da textura em relação à distribuição normal. A condição da amostra lixada apresenta  $R_{ku} = 3$ , o que caracteriza que essa superfície apresenta comportamento gaussiano e, portanto, é plana. As demais condições de 10 a 20 s, possuem valores de  $R_{ku} > 3$  o que representa a presença de picos agudos e vales, no entanto essa distribuição ocorre de forma mais uniforme para o tempo de 20 s, valor que mais se aproxima de 3 (distribuição normal).

### 5.1.3 Perda de Massa

A perda de massa média sofrida pela liga 5052 após os diferentes tempos de ataque em solução de Beck é mostrada na Figura 5.3.

**Figura 5.3 – Perda de massa da liga de alumínio 5052 em função dos diferentes tempos de ataque em solução de Beck.**



A perda de massa percentual observada em todos os tempos de ataque foi inferior a 2%, o que foi bastante satisfatório. Valores de perda de massa elevados

não são tecnicamente viáveis, pois acarretaram na perda excessiva de material, dificultando assim, a aplicação desse processo industrialmente (Liet *al*,2015).

## **5.2 Formação do filme precursor a partir do $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O + NH_4OH$**

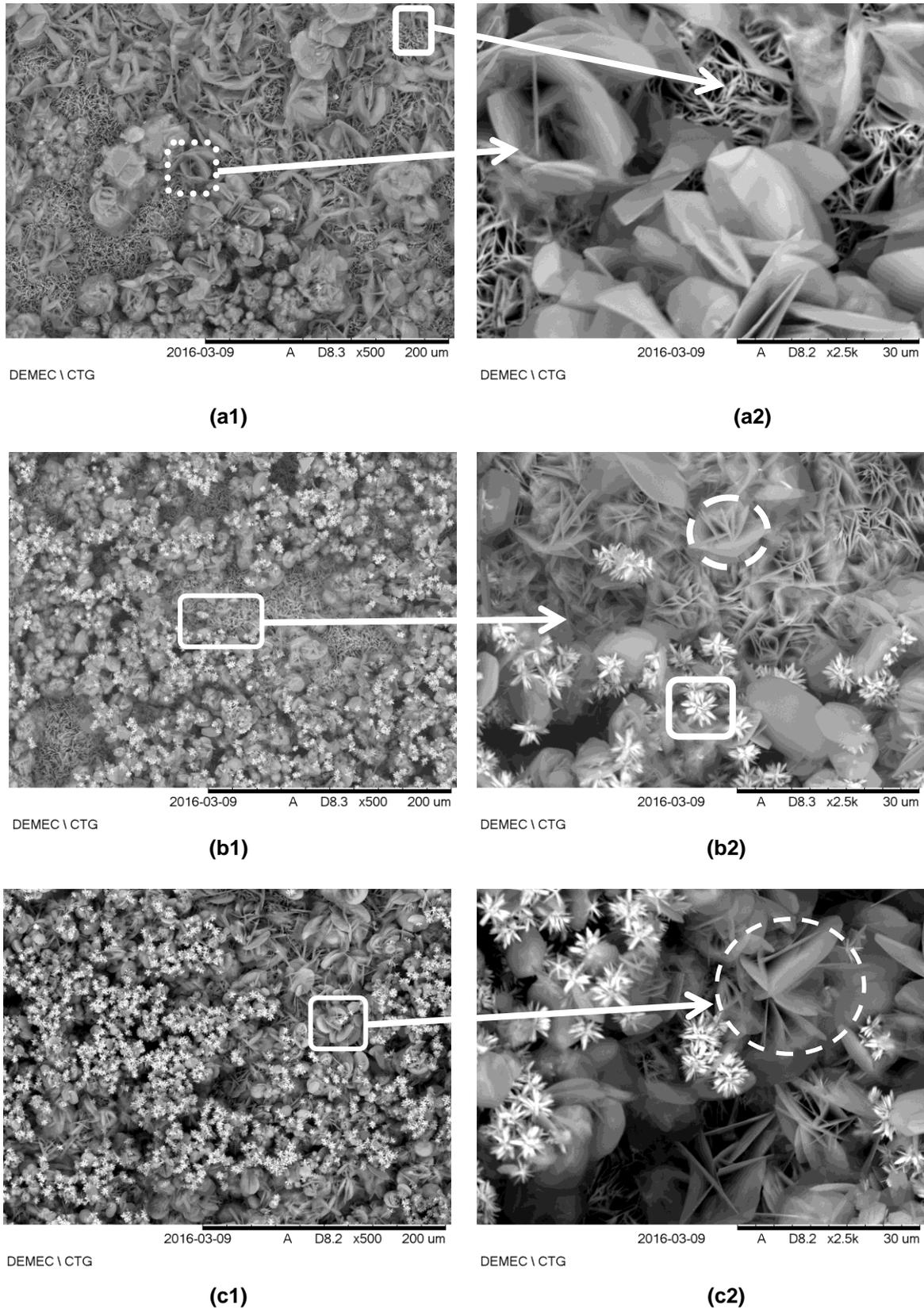
### **5.2.1 Morfologia**

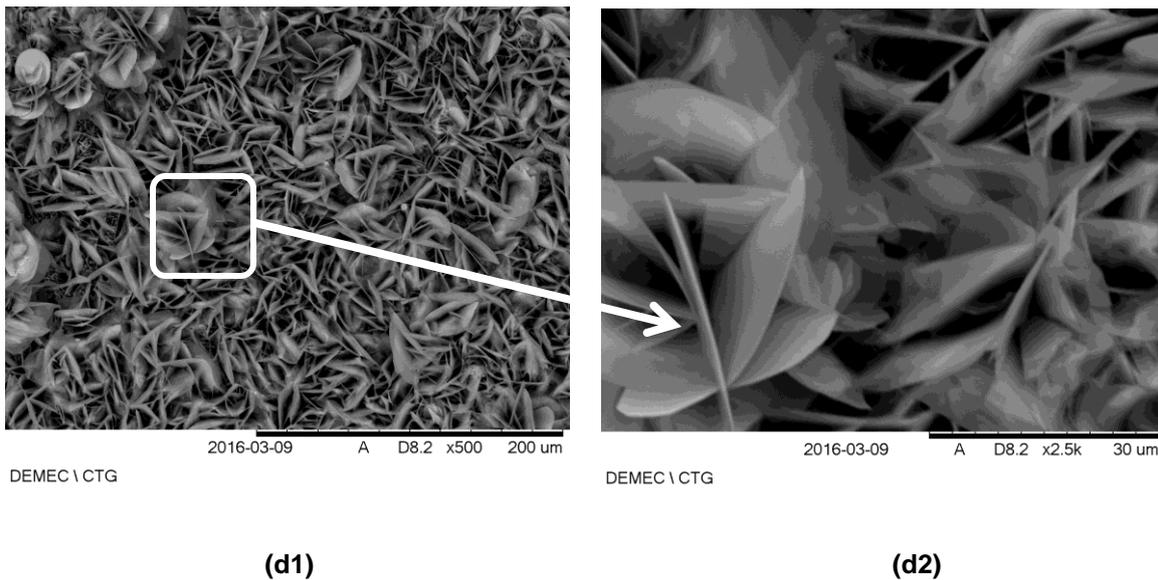
As superfícies da liga de alumínio 5052, após ataque ácido com solução de Beck em diferentes tempos, foram tratadas com uma solução de nitrato de zinco na presença de hidróxido de amônio. A Figura 5.4 mostra a morfologia dos filmes obtidos nesta etapa para os 4 tempos de ataques avaliados, em diferentes ampliações.

Analisando a Figura 5.4 observa-se que houve modificação morfológica das superfícies, se comparadas às imagens correspondentes às superfícies após ataque ácido (Figura 5.1), comprovando que houve formação de depósitos em todas as condições. Na Figura 5.4 (a) pode-se observar que já para o tempo de 5 s de ataque, a superfície do metal foi totalmente coberta por um filme poroso. Com o incremento do tempo de ataque ácido e conseqüentemente um aumento na rugosidade superficial (Figura 5.2 e Tabela 5.1), estruturas com morfologias distintas foram formadas. Embora o filme na Figura 5.4(a), não tenha sido formado de forma homogênea em toda a superfície, é possível identificar a presença de dois tipos distintos de morfologias: uma com formato de pétalas em escala nanométrica interligados e outra estrutura de aglomerado destas pétalas (região em destaque pontilhado).

Na Figuras 5.4 (b), pode-se verificar uma distribuição mais uniforme dos depósitos e a presença de estruturas mais refinadas, isso ocorre, provavelmente devido ao aumento no perfil de rugosidade do ataque de 5 s para o de 10 s (Figuras 5.2 e Tabela 5.1). O ataque de 5 s em solução de Beck, não foi suficiente para formação de uma superfície com rugosidade superficial satisfatória, não favorecendo o depósito do filme de ZnO e HDL de forma homogênea. Como também, a morfologia obtida não apresenta formato bem definido.

**Figura 5.4 – Imagens de MEV da liga de alumínio após formação do filme ZnAl-HDL para os 4 tempos de ataque em dois aumentos: (a) Amostras atacadas por 5 s; (b) Amostras atacadas por 10 s; (c) Amostras atacadas por 15 s; (d) Amostras atacadas por 20 s; Coluna (1) – aumento de 500 x e (2) aumento de 2500x.**





Por conta da maior rugosidade observada para o tempo de 10s, uma área exposta ao processo de conversão química com nitrato de zinco e amônia é maior para esta condição quando comparada ao menor tempo de ataque. É possível observar estruturas mais compactas para este tempo, em formato de lamelas interligadas em escala nanométricas que agrupadas formam microesferas no formato de flor, onde as pétalas são formadas pelas lamelas aglomeradas. Além das morfologias já descritas anteriormente, é possível visualizar uma terceira morfologia, que apresenta estrutura em formato de estrela (detalhe na Figura 5.4 (b2), linha completa). O detalhe na Figura 5.4 (b2) (linha tracejada) corresponde à estrutura da microesfera em formato de flor que possui diâmetro aproximadamente igual a 15  $\mu\text{m}$ .

Com o incremento do tempo de ataque em solução de Beck há um refinamento das estruturas formadas, sendo observado um aumento no diâmetro da estrutura em formato de flores e uma maior definição na estrutura de pétalas em escala nanométrica formando nanoparedes.

Nas Figuras 5.4 (c2) e (d2) as estruturas de microesferas em formato de flor apresentam-se com um diâmetro aproximado de 20  $\mu\text{m}$  e 45  $\mu\text{m}$ , respectivamente. Para os tempos de 15 e 20 s de ataque com solução ácida, observou-se a formação do filme com estrutura hierárquica micro/nanométrica mais definida.

Na superfície obtida para a condição de 20 s observa-se a presença de uma única microesfera em formato de flor, que é formada a partir da sobreposição de uma estrutura compacta e inter cruzada constituída por numerosas pétalas (em formato de lamelas). Essa sobreposição que ocasiona a formação da microesfera

semelhante a uma flor ou cluster apresenta escala micrométrica -Figura 5.4 (d)- enquanto que as subestruturas intercruzadas em formato de lamelas apresentam escala nanométricas.

A partir da análise microscópica pode-se comprovar que houve formação da estrutura hierárquica binária micro/nanométrica, que devido à disposição da sua morfologia, apresenta elevada porosidade, logo favorece a adsorção de agentes de redução de superfície de energia. Devido a maior homogeneidade no filme formado e a sobreposição das camadas micro e nanométricas, a superfície obtida para o tempo de ataque ácido de 20s, dentre os 4 tempos de ataque avaliados, mostra-se a mais propícia a desenvolver melhores propriedades SHF, após a modificação química com o agente redutor de superfície

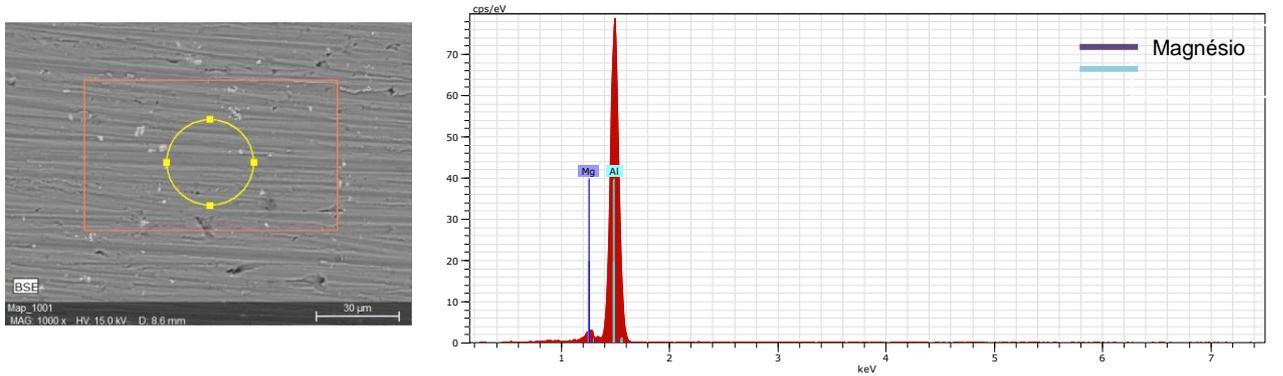
Guo, Wang, Wang (2011), em estudo da liga de alumínio 1100 encontrou morfologias de microesfera do tipo flor, com diâmetros de 10 a 20 $\mu$ m e subestruturas nanométricas como pétalas com nanoparedes de espessura de 80 a 100 nm. As estruturas encontradas neste estudo foram muito semelhantes ao descrito por Guo, Wang, Wang (2011). Os resultados das análises de DRX relatados neste trabalho associam as morfologias de pétalas e flores à formação da hidrotalcita, que corresponde a um composto de hidróxido de dupla camada (HDL). A estrutura do tipo estrela, obtidas na literatura, está associada à formação de óxido de zinco (McBRIDE, KELLY, McCORMACK, 2003).

No presente estudo, a composição química da superfície antes e após modificação química com nitrato de zinco em meio alcalino foi caracterizado por espectroscopia de dispersão de energia (EDS).

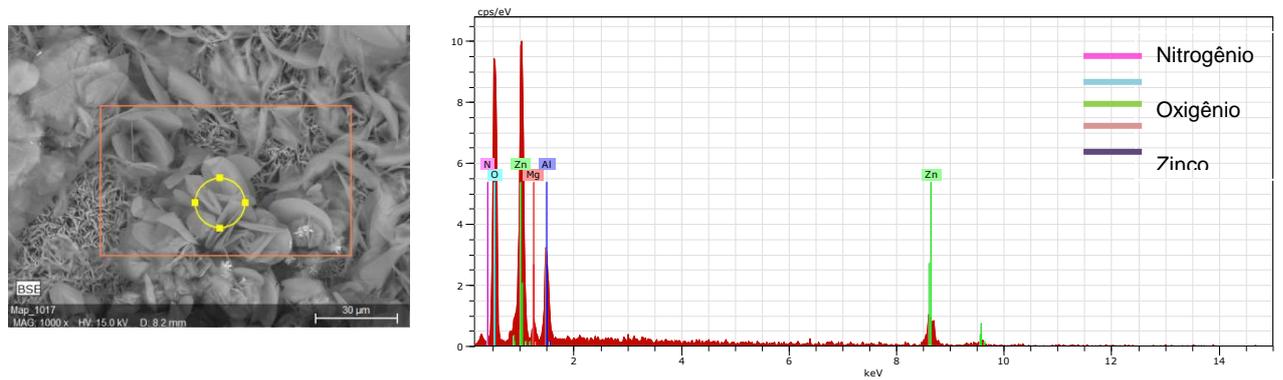
### **5.2.2 Análise Composicional Química (EDS)**

As análises composicionais das amostras lixadas e após formação do filme precursor ZnAl-HDL após ataque nos diferentes tempos estão representadas na Figura 5.5.

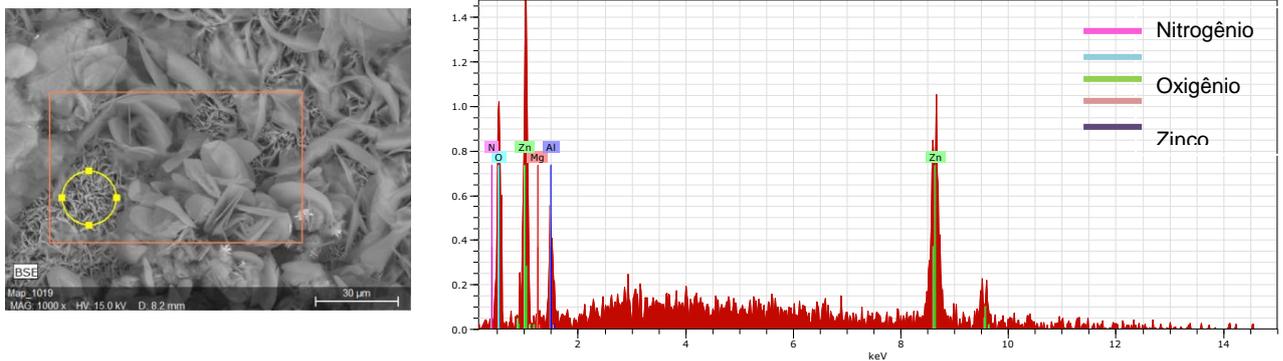
**Figura 5.5 – EDS qualitativo das diferentes morfologias obtidas nas condições avaliadas: (a) lixada; (b-c) 5 s; (d) 10 s; (e) 15 s e (f) 20 s.**



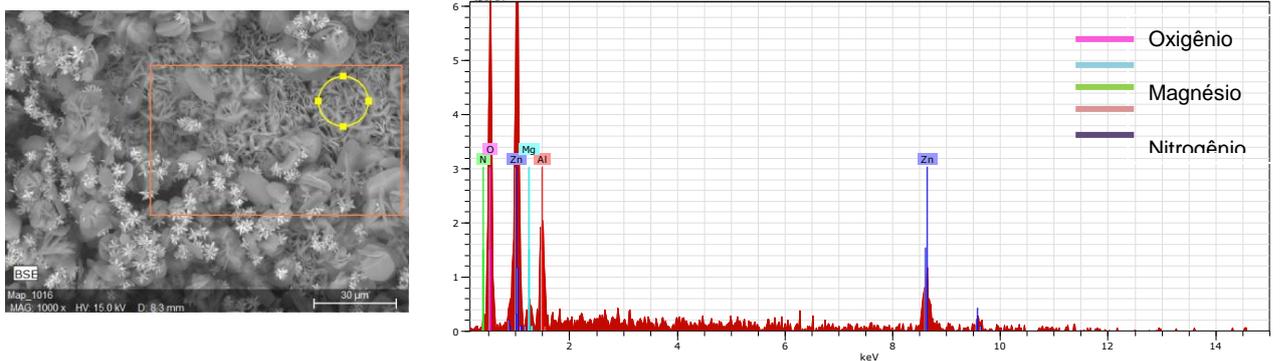
(a)



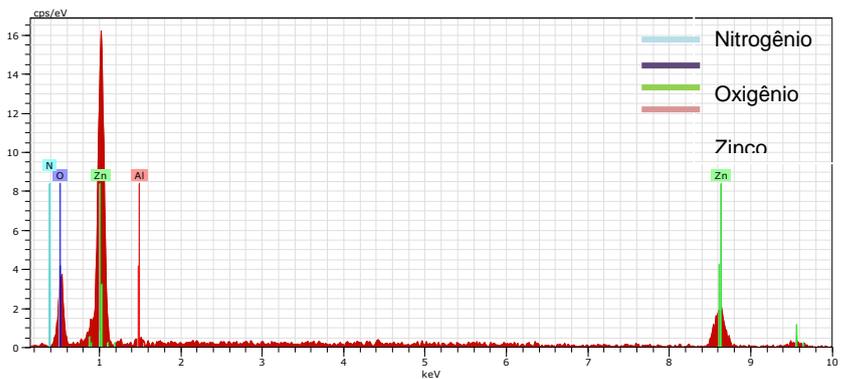
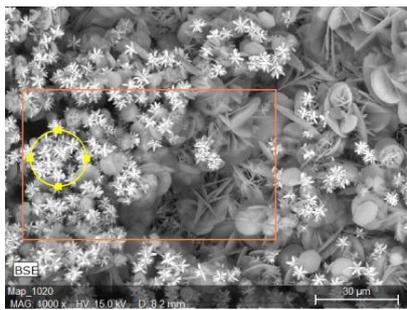
(b)



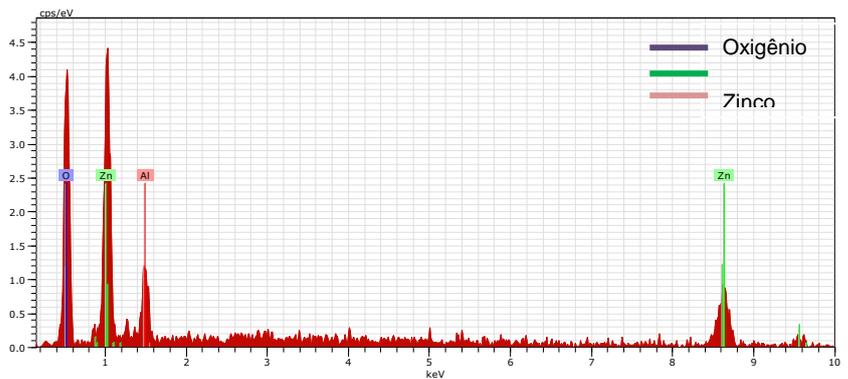
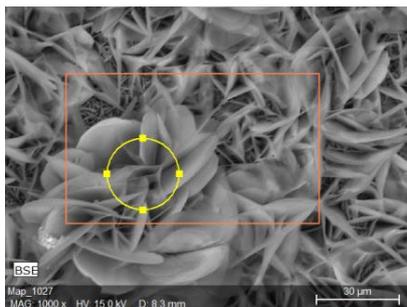
(c)



(d)



(e)



(f)

A análise quantitativa dos espectros apresentados na Figura 5.5 estão presentes na Tabela 5.2.

Tabela 5.2 – EDS quantitativo - Composição percentual (%) das morfologias apresentadas na Figura 5.5.

	O	Zn	Al	Mg	N
(a)	-	-	96,8	2,5	-
(b)	71,5	16,2	7,6	2,2	2,4
(c)	36,8	55,8	7,3	-	-
(d)	63,5	21,6	8,4	2,1	4,2
(e)	48,4	50,1	1,4	-	-
(f)	64,1	27,2	8,7	-	-

Na Figura 5.5 estão presentes as estruturas morfológicas observadas através da análise de MEV. Nas Figuras 5.5 (b) e (c), que correspondem ao tempo de ataque de 5 s percebe-se que houve alteração química da superfície se comparado à Figura 5.5 (a), para a superfície lixada. Na amostra lixada observam-se apenas picos característicos da liga de alumínio 5052, correspondente ao alumínio (Al) e magnésio. As Figuras 5.5 (b) e 5.5 (c) além dos picos de Al e Mg, apresentam picos

relativos ao oxigênio (O), zinco (Zn), nitrogênio (N), que sugere a deposição de óxidos de zinco e HDL's sobre a superfície da liga de alumínio.

A Figuras 5.5 (d) evidenciam a presença de picos relativos ao Al, Zn, O e N e Mg, sendo o oxigênio em maior quantidade, caracterizando a formação do óxido de zinco ou HDL na superfície do alumínio. Na Figura 5.5 (e) que tem região em destaque as estruturas com formato de estrela, já não é mais possível verificar pico relativo ao magnésio, sugerindo que neste tempo a superfície metálica da liga de alumínio foi totalmente coberta pelo filme de óxido e HDL. Devido à grande quantidade percentual de Zn e O nessa estrutura, pode-se concluir que houve formação do óxido de zinco. A Figura 5.5 (f) que evidencia a estrutura no formato de flor, apresenta picos relativos ao alumínio, oxigênio e zinco, que pode ser atribuído à formação do filme HDL sobre a superfície da liga de alumínio.

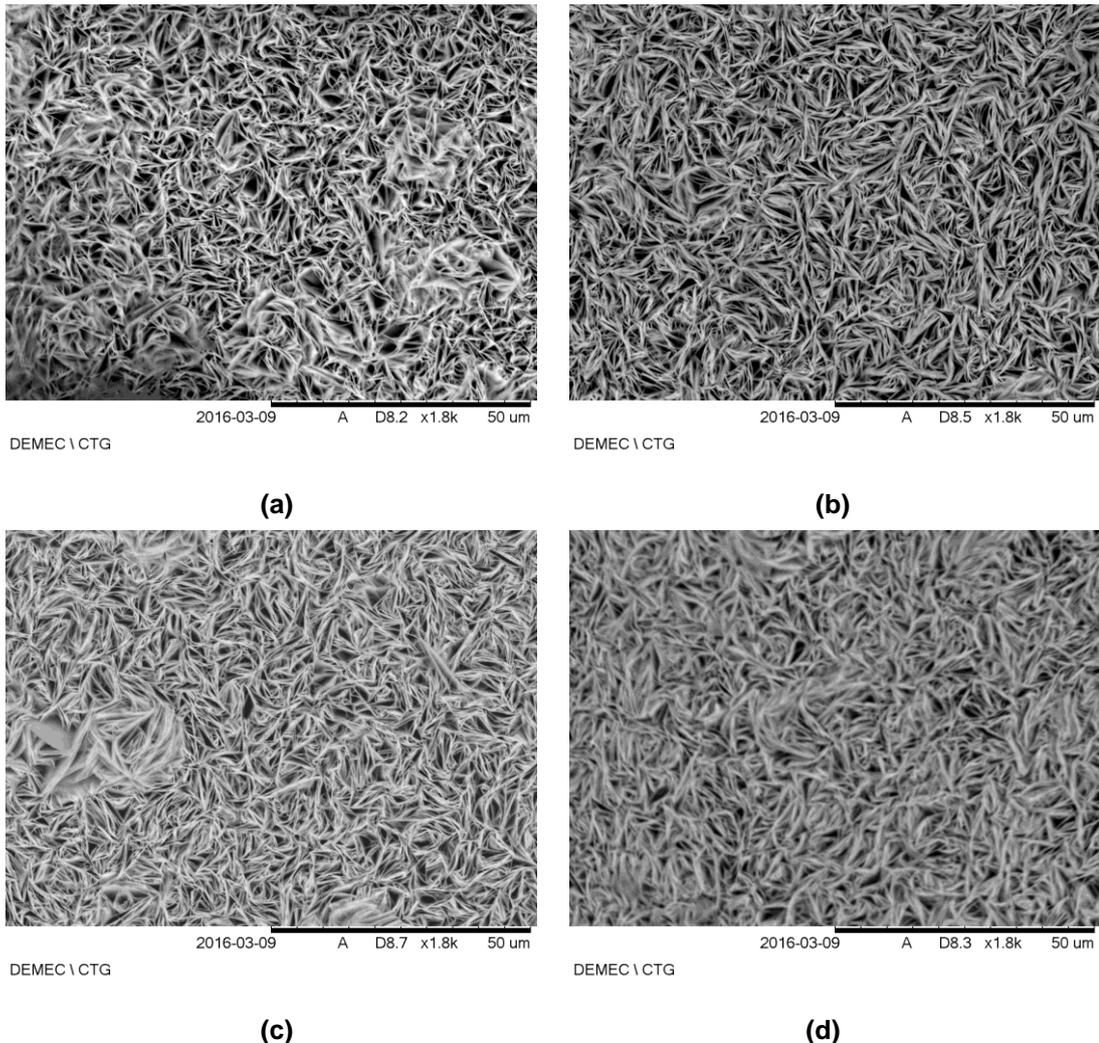
### **5.3 Morfologia da Superfície Super-Hidrofóbica**

Após formação dos níveis hierárquicos micro/nanométricos é necessário o uso de um agente redutor de superfície para serem alcançadas as propriedades SHF. Neste trabalho o reagente utilizado como agente redutor de superfície foi uma solução etanólica de Ácido Esteárico (AE). As morfologias após formação do filme SHF nas amostras submetidas aos diferentes tempos de ataque, estão na Figura 5.6.

A partir das morfologias das superfícies apresentadas na Figura 5.6, após tratamento com AE observou-se que para todos os tempos de ataque a morfologia da superfície se apresenta de forma uniforme, mostrando uma camada de recobrimento mais refinada, com morfologia de plaquetas, distribuída uniformemente ao longo de toda a superfície. Pode-se observar que com o incremento do tempo de ataque há uma maior densidade de estruturas com essa morfologia aderidas a superfície.

O efeito de repelência à água é alcançado pelo caráter hidrofóbico inerente ao ácido esteárico. Conforme mencionado anteriormente, o ácido esteárico apresenta uma longa cadeia carbônica, composta por 18 carbonos. O grupamento polar (grupo carboxila) irá interagir com a superfície modificada com nitrato de zinco, e a cadeia carbônica, de caráter hidrofóbico, irá se direcionar de forma oposta, proporcionando uma redução da energia de superfície e repelência a água.

**Figura 5.6 – Imagens de MEV para as amostras nos diferentes tempos após modificação de superfície com ácido esteárico (a) 5 s; (b) 10 s; (c) 15 s e (d) 20 s.**



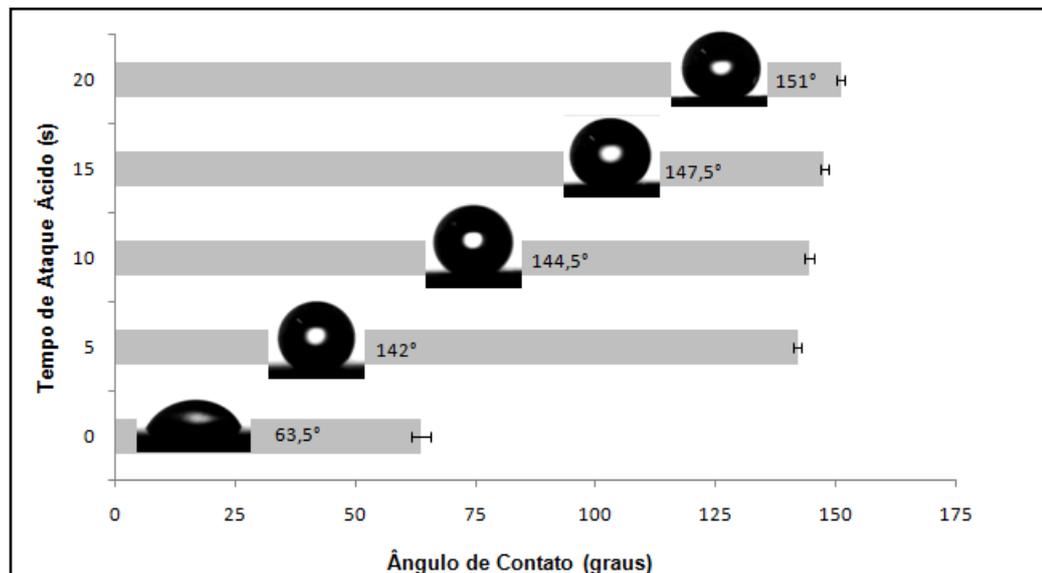
Ressalta-se, porém que a SHF não é alcançada apenas pelo o efeito morfológico da rugosidade ou apenas por meio da aplicação de um agente redutor de energia de superfície, essa propriedade requer a associação dessas duas condições (REZAYI, ENTEZARI, 2016).

A obtenção de uma superfície rugosa é fundamentada pela teoria de Cassie-Baxter. Nesse modelo, para superfícies muito rugosas, o ar fica aprisionado nessas regiões ásperas, abaixo da gota de água e esta não penetra as saliências existentes na superfície. Esse estado de superfície favorece a ocorrência de uma gota esférica, que tende a deslizar facilmente sobre a superfície do material (CASSIE, BAXTER, 1944; CRICK, PARKIN, 2010). No próximo item, serão apresentados os resultados referentes à medida de ângulo de contato para as SHF que foram desenvolvidas.

### 5.3.1 Ensaio de Ângulo de contato

Os valores de ângulo de contato para a liga 5052 após modificações da superfície com nitrato de zinco e hidróxido de amônio e posteriormente com ácido esteárico, em função do tempo de ataque ácido são mostrados na Figura 5.7.

Figura 5.7 – Ângulo de contato para superfícies SHF formada do filme precursor ZnAl-HDL, em função do tempo de ataque ácido em solução de Beck.



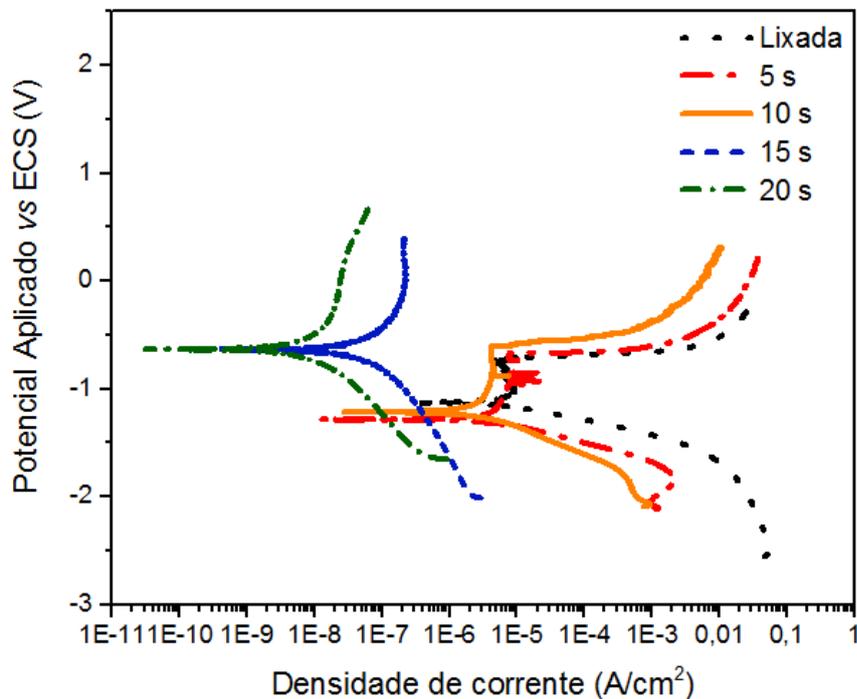
Conforme visualizado na Figura 5.7, houve um aumento do ângulo de contato em função do incremento do tempo de ataque em solução de Beck. A obtenção de superfícies SHF, segundo o modelo de Cassie-Baxter é atingido para valores de  $AC > 150^\circ$ . No presente estudo, para os tempos de 5, 10, 15 e 20 s em solução de Beck, foram encontrados valores de ângulos de contato de  $142^\circ \pm 3^\circ$ ;  $144,5^\circ \pm 2^\circ$ ;  $147,5^\circ \pm 2^\circ$  e  $151^\circ \pm 1^\circ$ . Todas as superfícies apresentaram elevada repelência à água. A superfície atacada por 20s apresentou o efeito de SHF comprovado, mediante o valor de ângulo de contato medido ser superior a  $150^\circ$ . As demais superfícies modificadas foram classificadas como superfícies hidrofóbicas.

### 5.3.2 Ensaio de resistência à corrosão - Polarização Potenciodinâmica Linear

Para avaliação da resistência à corrosão das superfícies SHF formadas, foram obtidas curvas de polarização potenciostática em NaCl (35 g/L). A Figura

5.8 mostra as curvas de polarização obtidas para a liga 5052 sem e com tratamento SHF, em função do tempo de ataque em solução de Beck.

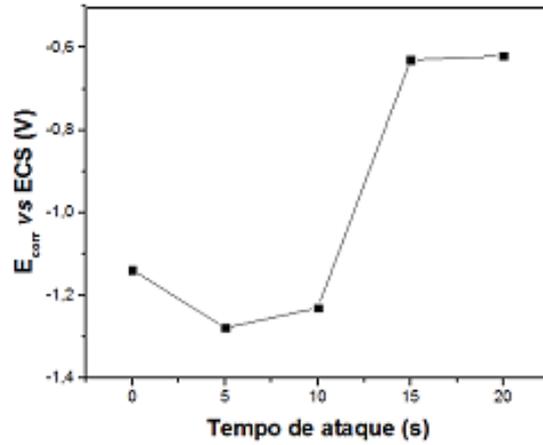
**Figura 5.8 – Curvas de Polarização para a liga de alumínio 5052 para as condições sem e com tratamento SH, em solução aquosa de NaCl 3,5%.**



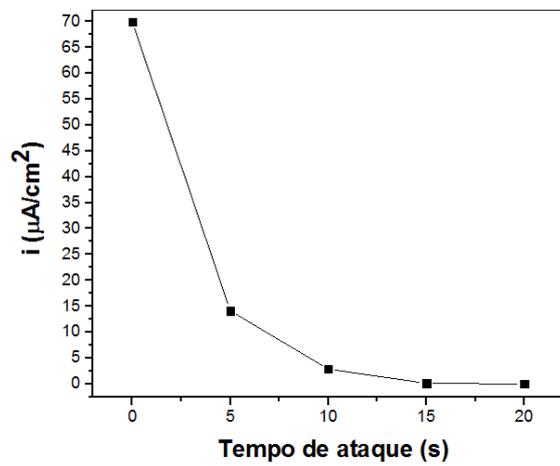
De forma geral, observa-se na Figura 5.8 para a superfície lixada, e para as superfícies atacadas com 5 e 10s, comportamento típico de um material passivável, onde se tem inicialmente uma redução da densidade de corrente anódica, seguido pelo aumento da densidade de corrente, que caracteriza o fenômeno de transpassivação. Para os tempos de 15 e 20 s, foram obtidos valores de potenciais mais nobres e menores densidades de corrente anódicas.

A partir das curvas de polarização (Figura 5.8), é possível extrair parâmetros que melhor descrevem a resistência à corrosão dos materiais, que estão apresentados na Figura 5.9. (a) Valor de potencial de corrosão, (b) densidade de corrente e (c) resistência à polarização para as condições avaliadas.

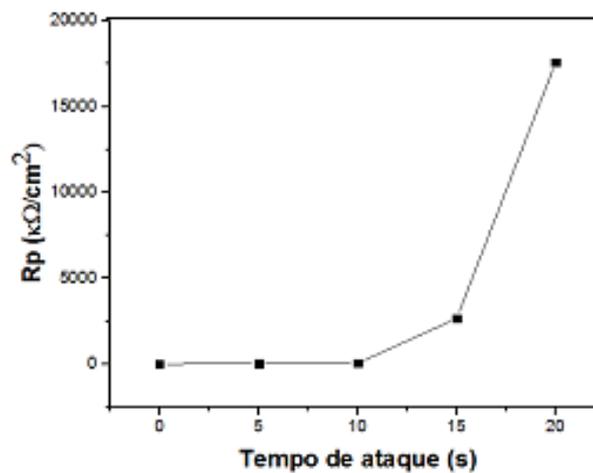
Figura 5.9 – Curvas com parâmetros extraídos das curvas de polarização potenciodinâmica: (a)  $E_{corr}$  – potencial de corrosão; (b)  $i$  ( $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ ) - Densidade de corrente; (c)  $R_p$  - Resistência à polarização.



(a)



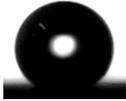
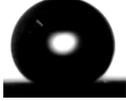
(b)



(c)

Para uma análise mais criteriosa a respeito desses parâmetros, associando-os aos respectivos ângulos de contato obtidos para cada condição avaliada, esses valores estão expressos numericamente na Tabela 5.3.

**Tabela 5.3 – Análise comparativa dos parâmetros de potencial de corrosão, densidade de corrente anódica, resistência à polarização e ângulo de contato nas diferentes condições avaliadas.**

Tempo de ataque	E <sub>corr</sub> (V)	<i>i</i> (μA/ cm <sup>2</sup> )	R <sub>p</sub> (kΩ/ cm <sup>2</sup> )	Ângulo de contato (graus)	Fotos da gota
0 s	-1,1387	69,958	4,714	63,5	
5 s	-1,2789	14,135	20,343	142	
10 s	-1,2302	2,8762	38,840	144,5	
15 s	-0,6213	0,1316	2650,6	147,5	
20 s	-0,640	0,0174	17594,0	151	

Conforme pode ser observado na Figura 5.9 (a), as superfícies atacadas nos tempos de 5 e 10 s apresentaram valores de potencial de corrosão abaixo do potencial de corrosão do metal apenas lixado, sugerindo que para estes tempos de ataque não se atinge rugosa satisfatória para garantir a formação da superfície super-hidrofóbica. Apesar desse comportamento quanto ao potencial, ao analisar os valores da densidade de corrente anódica - Figura 5.9 (b) - observa-se uma redução significativa da densidade de corrente para as superfícies modificadas e atacadas previamente com os tempos de 5 e 10s, quando comparadas à superfície apenas lixada. Em relação à resistência à polarização, teve-se um aumento de 4 vezes no valor R<sub>p</sub> para as amostras atacadas por 5s e de 8 vezes para as amostras atacadas por 10s, quando comparadas também à superfície apenas lixada (Tabela 5.3). Esse comportamento, mostra que a modificação superficial promoveu uma melhoria na resistência à corrosão, para as superfícies após ataque de 5 s e 10 s, mesmo estas apresentando ângulos de contato abaixo de 150°.

Apesar da Figura 5.9 (a) apresentar valores de potencial de corrosão para os tempos de 15 e 20 s bem próximos e na Figura 5.9 (b) valores aproximados de

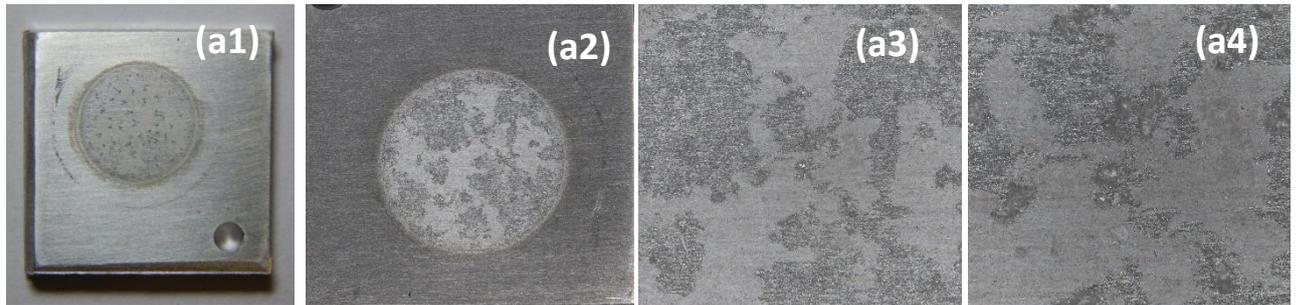
densidade de corrente para os mesmos tempos, a Figura 5.9 (c) e Tabela 5.3 confirmam uma maior resistência à polarização para o tempo de 20 s, correspondente à superfície SHF, que apresentou valor de ângulo de contato superior a  $150^\circ$ . Logo, houve um aumento da proteção anticorrosiva em função do tempo de ataque ácido, quando comparada aos outros tempos de ataque. Pode ser afirmado também que a redução da molhabilidade, que está associada ao aumento do ângulo de contato nas superfícies, promove uma maior resistência à corrosão. Esses resultados podem ser confirmados através de análise visual da superfície das amostras após o ensaio de polarização, fotografias e ampliações dessas superfícies.

A Figura 5.10 apresenta fotografias e macrografias das superfícies modificadas após realização dos ensaios de polarização, em três diferentes aumentos, para todas as condições de ataque ácido investigadas nesse trabalho.

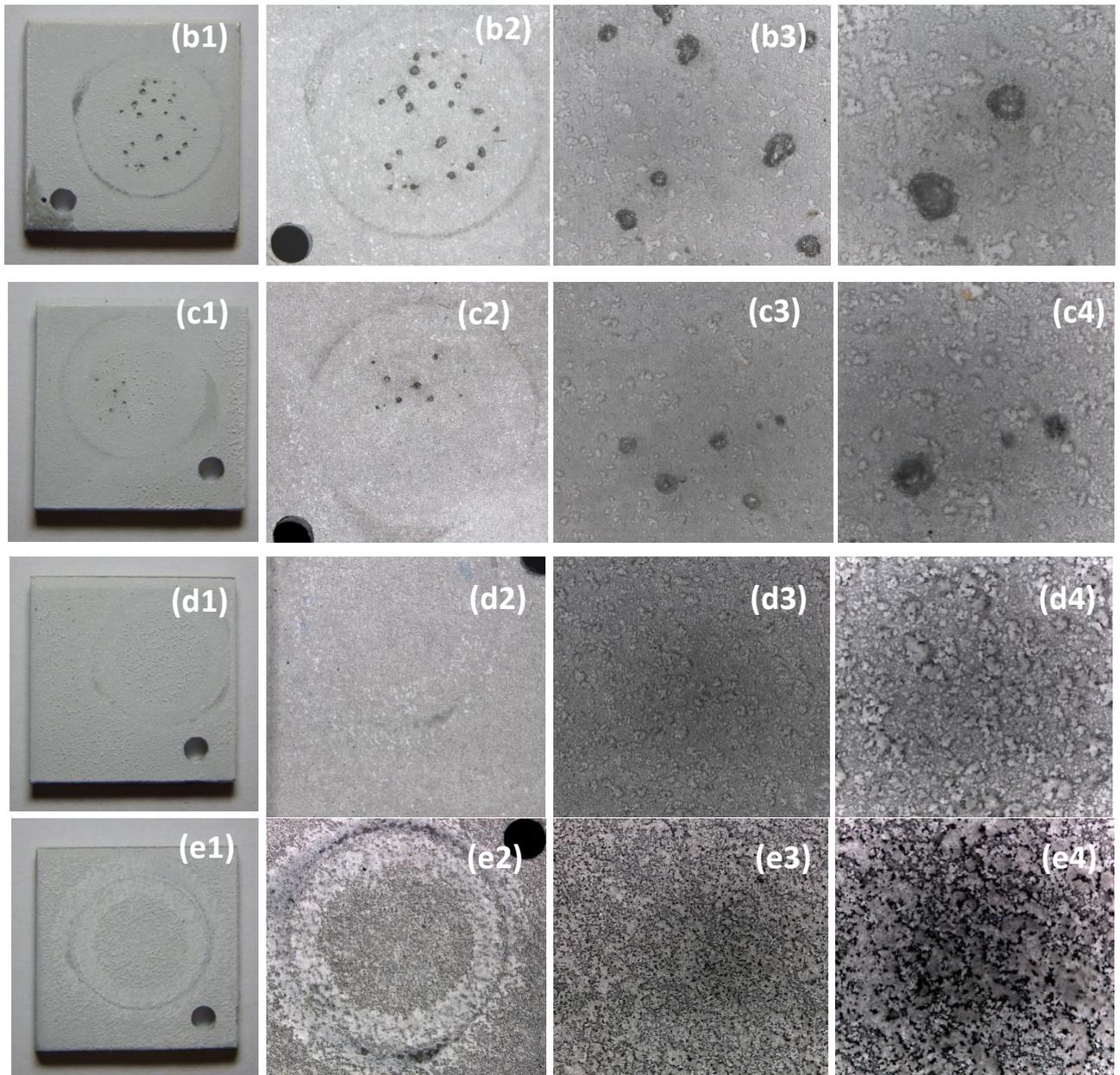
As imagens da Figura 5.10 confirmam os resultados da resistência à polarização apresentados na Tabela 5.3. Para a superfície da liga de alumínio apenas lixada houve corrosão localizada. Esse comportamento pode ser visualizado na Figura 5.8, curva preta, onde se observa na zona anódica do gráfico, o comportamento típico de um material passivável, onde se tem inicialmente uma redução da densidade de corrente anódica, seguido pelo aumento da densidade de corrente, que caracteriza o fenômeno de transpassivação, que está associado à formação de corrosão localizada por pite.

A curva de polarização apresentada na Figura 5.8, mostra comportamento semelhante para as superfícies atacadas nos tempos de 5 s e 10s (Figura 5.8). Observa-se nas Figuras 5.9, que os valores de potencial, densidade de corrente e resistência à polarização para os sistemas modificados para os tempos de 5 s e 10s mantiveram comportamento mais próximos ao do metal lixado, quando comparados às superfícies atacadas em tempos superiores. Esse comportamento, associado às análises de morfologia e topografia das superfícies e ângulos de contato, possibilitam afirmar que nesses tempos, a condição de rugosidade hierárquica micro/nanométrica alcançada, foi insuficiente para promover um aumento significativo na resistência à corrosão.

Figura 5.10– Fotografias (a1-e1) e imagens feitas no estéreomicroscópio com aumento de 7x (a2 - e2); 20 x (a3-b3) e 46,5x (a4-e4) dos corpos de prova após ensaios de polarização: (a)



superfície lixada; Superfície SHF– (b) 5 s; (c) 10 s; (d) 15 s e (e) 20s.



Para os tempos de 15 s e 20 s não houve deterioração do revestimento por ataque localizado, conforme pode ser visto nas Figuras 5.10 (d) e (e). O comportamento dessas duas condições de superfície, pode ser melhor compreendido por meio da análise das curvas de polarização, respectivamente, curvas azul e verde da Figura 5.8 aliadas a Figura 5.9 (c) e Tabela 5.3. Observa-se um aumento da ordem de  $10^2$  e  $10^3$  na resistência à polarização para os tempos de 15 s e 20 s, respectivamente, comparando à amostra apenas lixada. As curvas de polarização

mostram que houve redução da densidade de corrente de corrosão e que esta tende a manter-se estável, não se observando assim, o fenômeno de transpassivação.

Correlacionando os valores do ângulo de contato, com os resultados eletroquímicos, na Tabela 5.3, afirma-se que para o tempo de 20 s obteve-se uma superfície com estrutura micro/ nanométrica mais eficiente, e esta, associada à ação do agente redutor de energia de superfície, permitiu a formação de uma superfície SHF com maior ângulo e melhores propriedades anticorrosivas, alcançando-se potenciais de corrosão superior, menor densidade de corrente anódica e maior resistência à corrosão por pite.

Resultados dispostos na literatura (REZAYI, ENTEZARI, 2016; FENG *et al*, 2014; LIU *et al*, 2012), relatam que superfícies SHF tendem a apresentar um deslocamento de potencial de corrosão para valores mais positivos e uma redução na corrente anódica, o que reforça os resultados obtidos no presente trabalho.

A maior resistência à corrosão alcançada para as superfícies SHF é atribuída ao fato dessas superfícies apresentarem uma fração grande de ar nas ranhuras do revestimento, desse modo reduz-se a área de contato entre a água e a superfície sólida, conforme descrito pelo modelo de Cassie-Baxter. Portanto, superfícies SHF podem manter afastados agentes externos de caráter hidrofílico, como consequência, quanto maior o ângulo de contato alcançado, mais difícil será para o íon cloreto, que é bastante corrosivo, penetrar pelo revestimento e atingir a superfície do Al, levando assim a um aumento considerável da resistência à corrosão dessas superfícies (REZAYI, ENTEZARI, 2016; FENG *et al*, 2014).

## **5.4 Formação do Filme Precursor a partir do $\text{KMnO}_4$**

### **5.4.1 Morfologia da Superfície**

Para avaliação da influência do permanganato de potássio como agente de passivação, foram avaliados dois procedimentos de modificação de superfície na liga 5052 (sem e com passivação com  $\text{KMnO}_4$ , e posterior redução de energia de superfície com ácido esteárico), onde em ambos, repetiu-se o ataque ácido com solução de Beck para o tempo de 20s, para obtenção da superfície com micro-rugosidade. Esse tempo foi escolhido, pois foi o que apresentou o melhor comportamento nos ensaios anteriormente apresentados. As morfologias das

amostras lixadas e atacadas após o tempo de 20s foram anteriormente apresentadas nas Figura 5.1 (a) e (e). Para o ataque com solução de Beck por 20s, obteve um valor da perda de massa de  $1,5\% \pm 0,16\%$ , valor presente na Figura 5.3.

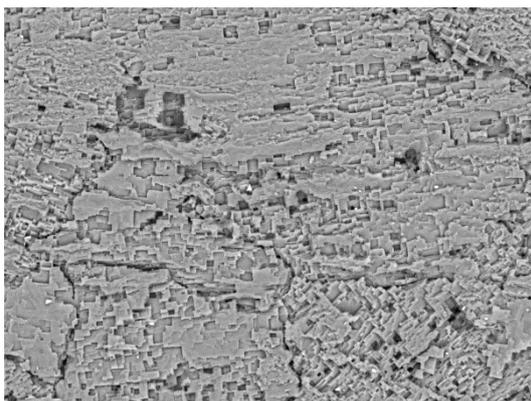
Como já foi mencionado, anteriormente, o valor de perda de massa foi considerado satisfatório, pois ataques ácidos que promovam perda excessiva de material são inviáveis tecnicamente, e tempos longos podem acarretar ataques localizados e profundos, levando à geração de pites no material.

A Figura 5.11 apresenta as condições das superfícies da liga de alumínio atacadas em solução de Beck por 20s, (a) após tratamento com  $\text{KMnO}_4$ , (b) após passivação com  $\text{KMnO}_4$  seguido de ácido esteárico ( $\text{KMnO}_4 + \text{AE}$ ) e (c) apenas ácido esteárico (AE).

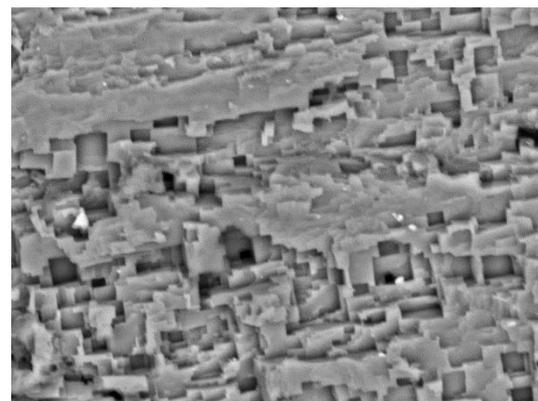
Através da análise comparativa entre as Figuras 5.11 (a) e (b), podemos observar que o permanganato de potássio provoca no metal um aumento das escavações já observadas na superfície após ataque com solução de Beck. A morfologia das superfícies após uso do  $\text{KMnO}_4$  – Figuras 5.11 (b) e (c)- apresentam estruturas de degraus irregulares. Esse comportamento está associado ao forte caráter oxidante desse composto.

Este procedimento possibilitou a formação de uma camada de revestimento compacto e pouco espesso, de modo que pequenas quantidades de ácido esteárico foram adsorvidas sobre a superfície do substrato. Resultado similar foi obtido para a condição de superfície não passivada com  $\text{KMnO}_4$  – Figura 5.11 (d), onde se fez a modificação com ácido esteárico diretamente sobre a superfície previamente atacada com solução de Beck.

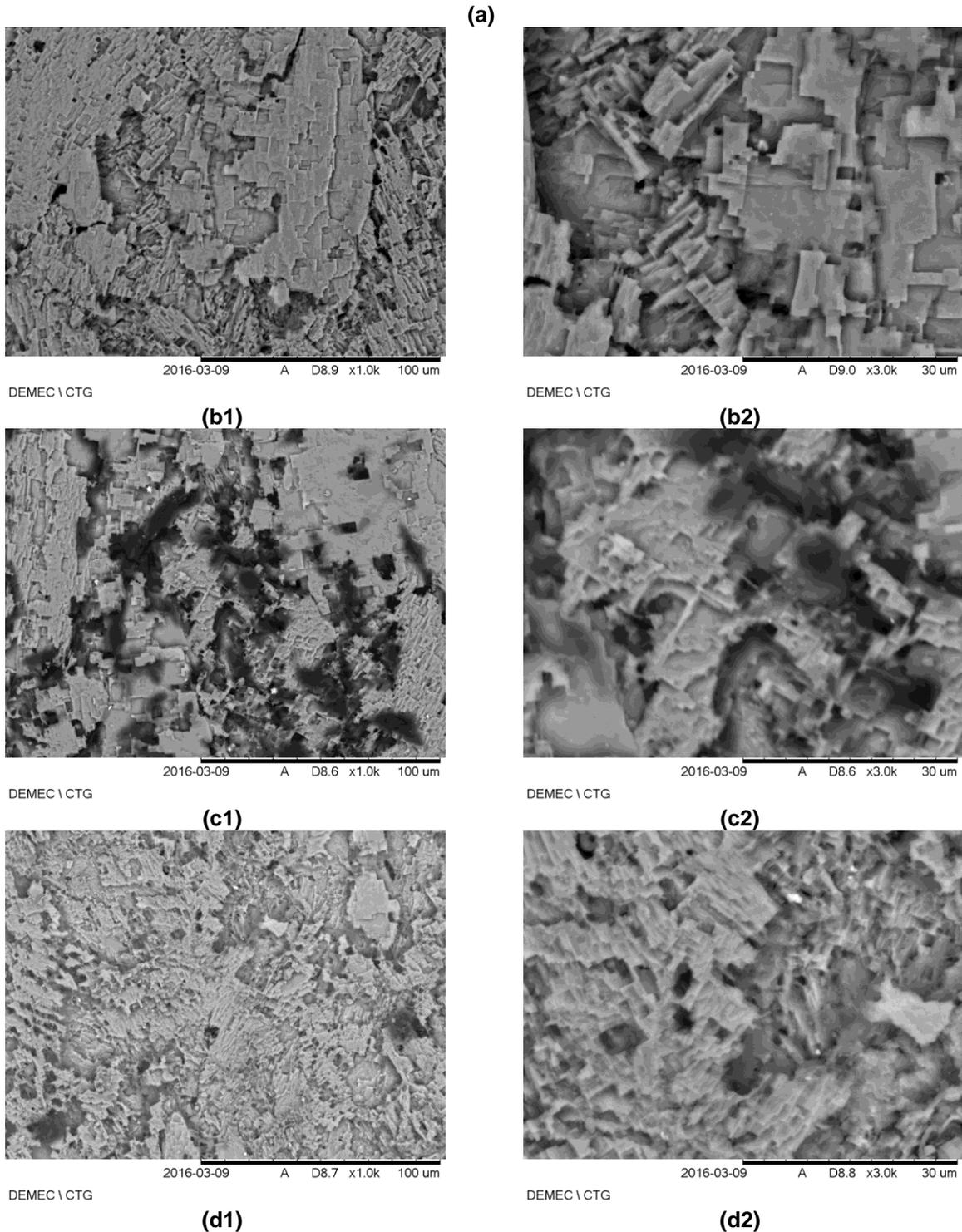
**Figura 5.11 – Imagens de MEV da liga de alumínio nas condições: (a) após ataque de 20 s com solução de Beck (b) após tratamento com  $\text{KMnO}_4$ ; (c) após  $\text{KMnO}_4$  e AE e (d) após AE.**



DEMEC \ CTG



DEMEC \ CTG



Estudos realizados por Li *et al* (2015) reportam a obtenção de superfícies floculentas, repelentes à água, com comportamento SHF em liga de alumínio 5052, apresentando ângulo de contato de  $153^\circ$ . Esse resultado foi alcançado utilizando-se  $\text{KMnO}_4$  como agente de passivação, associado a um agente redutor de energia de superfície do tipo silano.

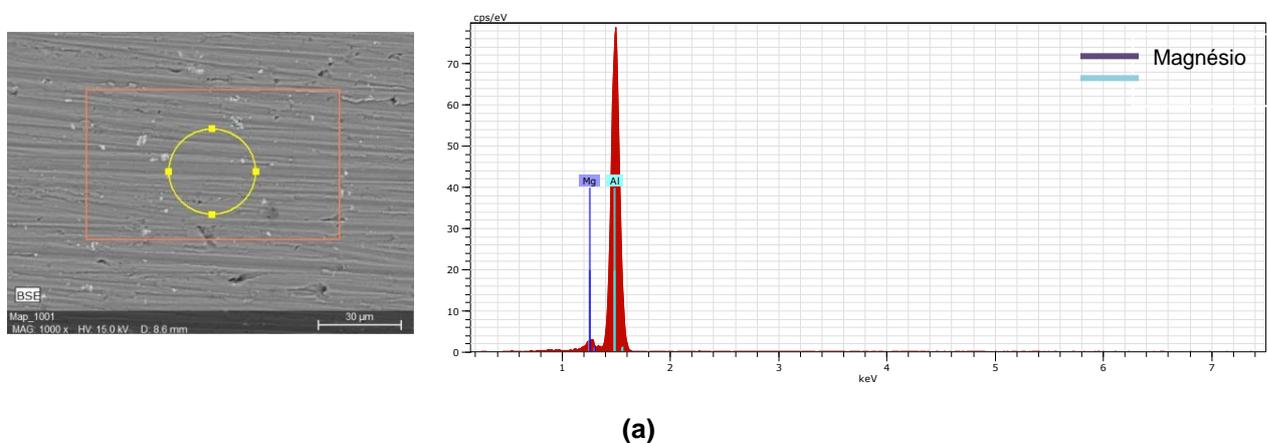
No presente trabalho a superfície da liga de alumínio foi tratada com  $\text{KMnO}_4$ , para passivação da superfície durante o mesmo tempo indicado por Li *et al* (2015). No entanto, visando testar um agente redutor de superfície de menor custo, foi investigado o efeito do ácido esteárico. Por meio da análise de superfície por MEV não foram obtidos indícios de quantidade consideráveis de depósitos sobre o material, sendo necessário analisar a composição da superfície.

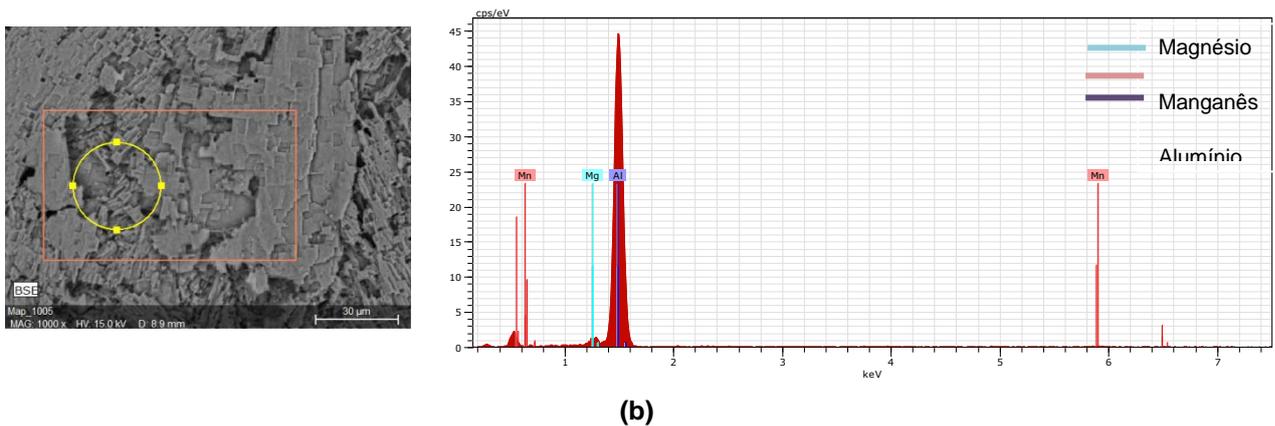
#### 5.4.2 Análise de Composição Química (EDS)

Na Figura 5.12, encontram-se os dados qualitativos de EDS, realizados para as superfícies da liga de alumínio atacadas em solução de Beck por 20s, (a) após tratamento com  $\text{KMnO}_4$ , (b) após passivação com  $\text{KMnO}_4$  seguido de ácido esteárico ( $\text{KMnO}_4 + \text{AE}$ ) e (c) apenas ácido esteárico (AE).

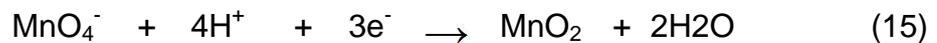
Os resultados dos ensaios de EDS, da Figura 5.12 (a) mostram que para a superfície após ataque de 20s, apresentam-se picos relativos ao alumínio (Al) e magnésio (Mg) apenas, já na superfície da Figura 5.12 (b) onde apresenta-se apenas a camada de passivação, pode-se perceber além dos picos de alumínio e magnésio, a presença de um pico de Manganês (Mn), que sugere a deposição de óxidos de manganês sobre a superfície da liga de alumínio.

**Figura 5.12 – EDS qualitativo das diferentes morfologias obtidas nas condições avaliadas: (a) lixada; (b) Após passivação com  $\text{KMnO}_4$ .**





O elemento manganês participa no processo de passivação da liga de alumínio por meio da formação de óxidos de manganês, conforme reações correspondentes às Eq.15 e 16.



As análises quantitativas do ensaio de EDS encontram-se na Tabela 5.4.

**Tabela 5.4 – EDS - Composição percentual (%) para estudo da presença do KMnO4 como agente de passivação: (a) após ataque de 20s (b) após passivação com KMnO4.**

	Al	Mg	Mn
(a)	97,1	2,9	0
(b)	96,9	2,3	0,8

A baixa de intensidade observada para o pico de Mn deve ser mais bem investigada, sugerindo-se avaliar tempos mais longos de passivação com KMnO<sub>4</sub>, na tentativa de obter uma camada de passivação mais uniforme ao longo de toda a superfície.

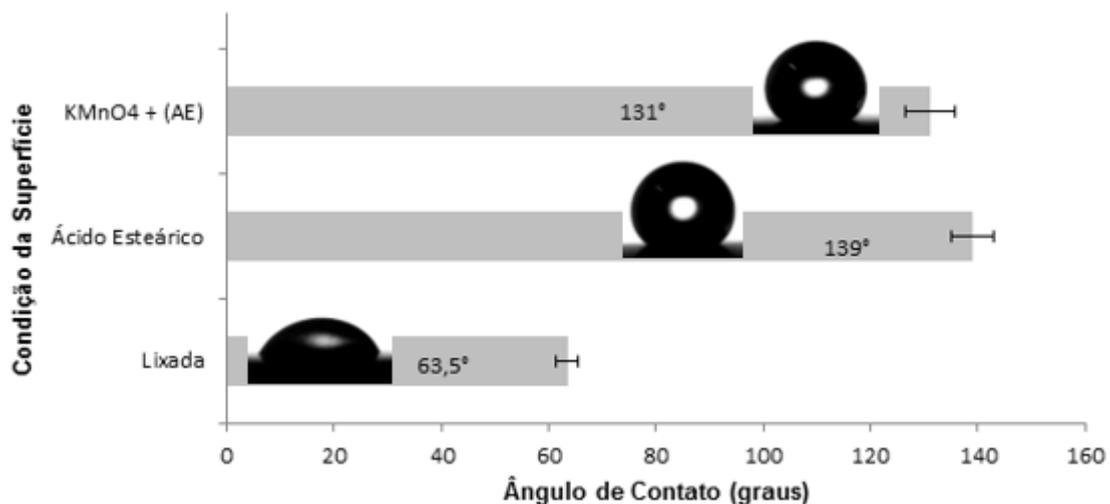
O reagente usado como agente redutor de superfície foi o ácido esteárico que, como já mencionado, corresponde a um ácido carboxílico de cadeia longa, cujo grupamento polar (grupo carboxila - COOH) irá interagir com a superfície passivada com MnO<sub>2</sub> ou com a superfície não passivada que foi atacada com a solução de Beck. A cadeia carbônica, de caráter hidrofóbico, direciona-se de forma oposta, proporcionando uma redução da energia de superfície e consequente, repelência à

água. Para avaliação da molhabilidade da superfície formada, foram realizados ensaios de ângulo de contato.

### 5.4.3 Ensaio de Ângulo de Contato

Os valores dos ângulos de contato para as superfícies com e sem permanganato de potássio, seguidos de ácido esteárico e apenas lixada encontram-se na Figura 5.13.

**Figura 5.13 – Valores obtidos através do ensaio de ângulo de contato, para as amostras lixadas, com tratamento de passivação com KMnO<sub>4</sub> e ácido esteárico e amostra com ácido esteárico sem KMnO<sub>4</sub>.**



Conforme pode ser visto na Figura 5.13, houve um aumento apreciável do ângulo de contato das superfícies modificadas quimicamente quando comparadas à liga apenas lixada. Para os dois diferentes tratamentos de modificação química da liga de alumínio 5052, obtiveram-se valores de ângulo de contato que caracterizam as superfícies como hidrofóbicas.

Li *et al* (2015) associa o aumento do ângulo de contato à eficiente interação do substrato passivado com o silano, que atua como agente redutor de superfície. Óxidos de metais apresentam elevada energia de superfície e os grupos hidroxilas são bastante reativos, de modo que, a depender do metal, podem ocorrer diferentes processos de recobrimento e interação com o silano ou outros agentes redutores de energia de superfície.

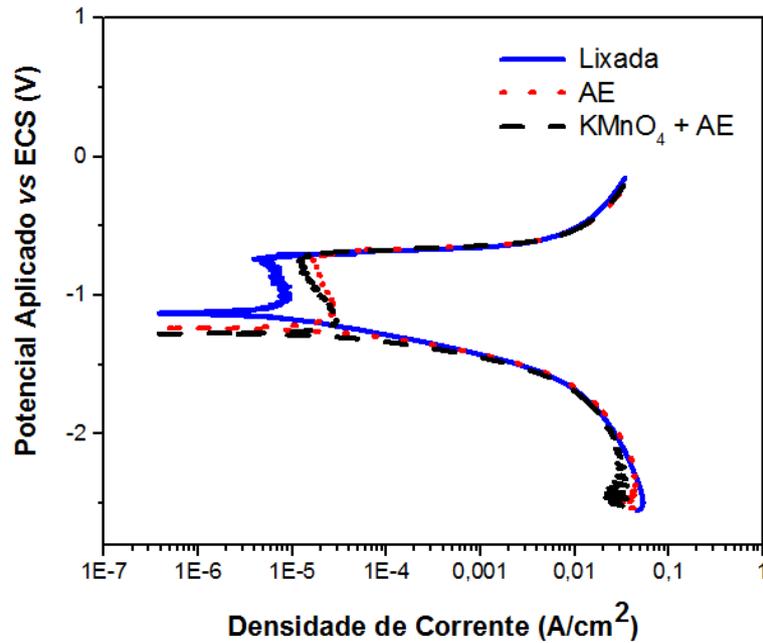
Comparando-se os resultados obtidos por Li *et al* (2015) e os alcançados nesse trabalho, observa-se que houve uma interação menos efetiva entre a superfície passivada e o agente redutor de superfície investigado, quando comparado a estudos efetuados com silanos, onde foram obtidas superfícies SHF. Possivelmente, a passivação da superfície de alumínio com  $\text{KMnO}_4$ , gerando óxido de manganês, não promoveu uma interação suficientemente forte com o ácido esteárico para gerar um recobrimento com maior concentração deste agente redutor de superfície sobre o substrato. Foi alcançado maior ângulo de contato para a superfície não passivada com  $\text{KMnO}_4$ , ou seja, tratada apenas com ácido esteárico.

Esse comportamento pode estar associado ao caráter ácido ou básico dos óxidos formados na superfície da liga de alumínio. O óxido de manganês é um óxido de caráter ácido, o que reduz a sua reatividade com o ácido esteárico, quando comparado ao óxido de alumínio de caráter alcalino, que se encontra presente na superfície não tratada com  $\text{KMnO}_4$ . A reação do ácido esteárico com os óxidos leva à formação de estearatos do metal do respectivo óxido. Diante dos resultados de ângulo de contato observados, evidencia-se que a reação do ácido esteárico com o óxido do alumínio foi mais efetiva.

#### **5.4.4 Ensaio de Resistência à Corrosão – Polarização Potenciodinâmica Linear**

Para avaliação da resistência à corrosão das superfícies, foram obtidas curvas de polarização potenciostática em  $\text{NaCl}$  35g/L. A Figura 5.14 mostra as curvas de polarização para a liga 5052 lixada e após processos de modificação químicas: tratamento com  $\text{KMnO}_4$  e tratada com ácido esteárico, e apenas modificada com ácido esteárico. A curva de polarização para a liga de alumínio apenas lixada apresentou valor de potencial de corrosão superior ao das superfícies quimicamente modificadas.

Figura 5.14 – Curvas de Polarização Potenciodinâmica para a liga de alumínio 5052 para avaliação do tratamento com  $\text{KMnO}_4$ .



A partir das curvas de polarização (Figura 5.14), é possível extrair parâmetros que melhor descrevem a resistência à corrosão dos materiais, que estão apresentados na Tabela 5.5.

Tabela 5.5 – Análise comparativa dos parâmetros de potencial de corrosão, densidade de corrente anódica, resistência à polarização e ângulo de contato nas seguintes condições: Lixada; Ácido Esteárico (AE) com e sem tratamento com  $\text{KMnO}_4$ .

Condição de Superfície	$E_{\text{corr}}$ (V)	$j_i$ ( $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ )	$R_p$ ( $\text{k}\Omega/\text{cm}^2$ )	Ângulo de contato (graus)	Fotos da gota
Lixada	-1,1387	69,958	4,714	63,5	
$\text{KMnO}_4$ + AE	-1,2662	439,59	1,1213	131	
AE	-1,2387	305,04	1,4535	139	

Ao analisar o comportamento das curvas na Figura 5.14, conclui-se que as três condições de superfície tiveram um comportamento típico de materiais passiváveis. Inicialmente observa-se uma redução da densidade de corrente anódica, seguido de um aumento que é associado ao processo de corrosão localizada.

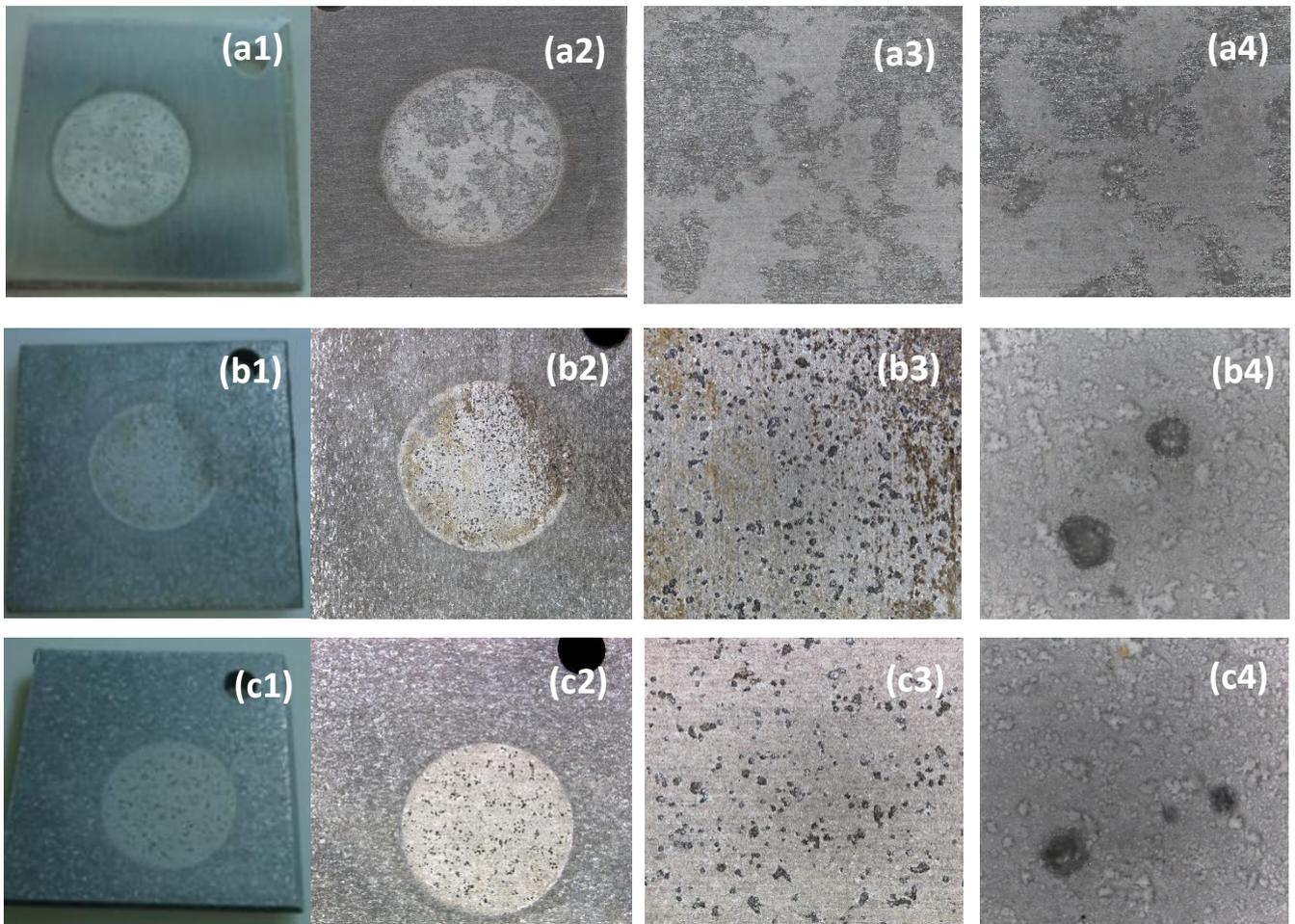
Pela análise das curvas de polarização e pelos valores de resistência à polarização obtidos através das curvas, constata-se que a interação do ácido esteárico tanto com o metal passivado, quanto com o metal após ataque com solução de Beck, não foi eficiente em termos de proteção anticorrosiva, visto que o metal não tratado quimicamente apresentou curvas de polarização praticamente idênticas às curvas obtidas para o metal com modificações superficiais, apresentando melhores parâmetros com relação à resistência à corrosão, se comparado com as superfícies modificadas quimicamente, como por exemplo, maior valor no potencial de corrosão, menor densidade de corrente e maior resistência a polarização. Provavelmente, este comportamento, deve-se à presença da camada de passivação existente na superfície da liga de alumínio.

Este valor na resistência à polarização sutilmente maior para a superfície apenas lixada, pode ser constatado a partir da análise visual dos corpos de prova após ensaio de polarização, na Figura 5.15. É possível verificar, na Figura 5.15 (a) que há corrosão localizada em poucos trechos na superfície do alumínio, enquanto que nas Figuras 5.15 (b) e (c) é possível observar corrosão por pite em toda a superfície do material, sendo mais generalizada para a amostra tratada com  $\text{KMnO}_4$ .

Tanto para o metal modificado quimicamente por AE, ou modificado por passivação + AE, observou-se a presença de corrosão localizada, conforme pode ser visualizado na Figura 5.15 que mostra os corpos de prova após ensaio de polarização.

Este comportamento ocorre, provavelmente, devido à baixa interação do ácido esteárico com a superfície, sendo, portanto, depositado em pequenas quantidades. Com isso a ação hidrofóbica da cadeia carbônica desse composto, mediante a baixa quantidade que reagiu com os óxidos superficiais ( $\text{Al}_2\text{O}_3$  e  $\text{MnO}_2$ ) foi insuficiente para impedir a ação do íon cloreto na superfície dos corpos de prova modificados quimicamente.

**Figura 5.15 – Fotografias (a1-c1) e imagens com aumento de 7x (a2-c2); 20x (a3-c3) e 46,5 x (a4-ca4) feitas em um estereomicroscópio dos corpos de prova após ensaios de polarização: (a) superfície lixada; (b)  $\text{KMnO}_4$  + AE; (c) AE.**



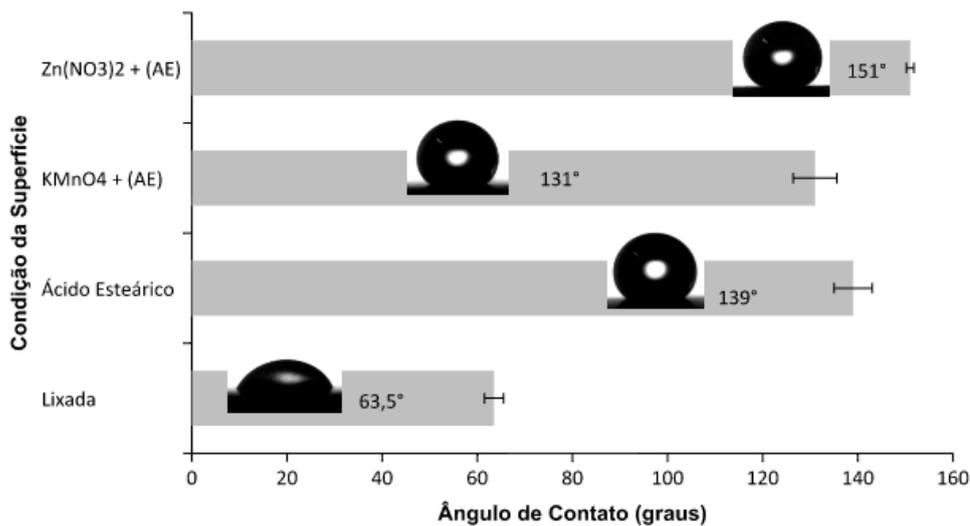
### 5.5 Estudo comparativo entre os procedimentos com $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 + \text{NH}_4\text{OH}$ e o $\text{KMnO}_4$

Através das imagens analisadas na Figura 5.1, pode-se concluir que para o método através do nitrato de zinco em meio básico foram obtidas superfícies com morfologias correspondentes a lamelas com paredes nanométricas e uma estrutura de simetria esférica em forma de flor com estrutura micrométrica que possibilitaram a formação de uma estrutura hierárquica micro/ manométrica, característica essencial para obtenção de superfícies SHF (GUO, WANG, WANG, 2011). Através do método de passivação com  $\text{KMnO}_4$ , foram observados nas Figuras 5.11 (b) e 5.11 (c), quando comparadas, que o agente de passivação propiciou à superfície, um aumento no diâmetro das escavações superficiais, tornando-a com aspectos mais

rugoso. Esse comportamento, possivelmente, foi alcançado pelo caráter de forte oxidante atribuído ao  $\text{KMnO}_4$ .

A Figura 5.16 demonstra um estudo comparativo após o modificação das amostras com o agente redutor de superfície, nesta pesquisa utilizado o ácido esteárico, sendo possível observar a superfície lixada, superfície tratada com  $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$  + ácido esteárico (AE), superfície tratada com  $\text{KMnO}_4$  + ácido esteárico (AE) e superfície sem camada precursora, apenas com o ácido esteárico (AE).

**Figura 5.16 – Estudo comparativo dos ângulos de contato para os dois métodos de modificação de superfície  $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$  e  $\text{KMnO}_4$ .**



A obtenção de superfícies SHF, segundo o modelo de Cassie-Baxter é atingido para valores de  $\text{AC} > 150^\circ$ , portanto dentre as condições analisadas, a que apresenta característica SHF, é apenas a superfície obtida pelo método de modificação de superfície através do nitrato de zinco. Todas as demais amostras modificadas quimicamente apresentaram caráter hidrofóbico e a superfície lixada por apresentar ângulo de contato inferior a  $90^\circ$  é classificada como hidrofílica. Observe-se que para o método de passivação com o permanganato de potássio foram obtidos valores de ângulo de contato menor que para a condição sem filme precursor ao agente redutor de superfície.

Os autores Rezayi,Entezari (2016) ressaltam que a SHF não é alcançada apenas pelo o efeito morfológico da rugosidade ou apenas por meio da aplicação de um agente redutor de energia de superfície. Essa propriedade requer a associação dessas duas condições, onde os autores citam que a rugosidade insuficiente é

caracterizada por apresentar forma de degraus, enquanto que a rugosidade necessária deve apresentar formas de sulcos nanométricos.

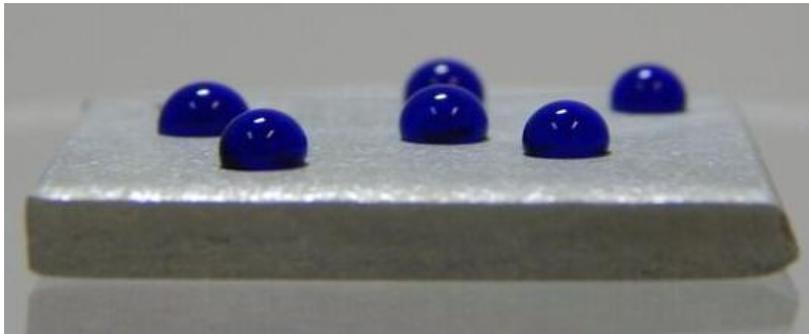
Considerando a natureza dos compostos precursores do processo de conversão química antes do tratamento de redução de energia de superfície, tem-se que: com o tratamento do Al com  $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$  em meio alcalino leva à formação de ZnO e hidrotalcitas de fórmulas  $Zn_{(1-x)}Al_x(OH)_2NO_{3(x)} \cdot yH_2O$  que tem natureza alcalina, assim como o próprio  $Al_2O_3$ . Sendo assim, a interação do ácido esteárico com a superfície contendo compostos alcalinos será muito superior, em termos de afinidade química. Essa consideração é importante, pois no caso da reação do ácido esteárico com essa superfície, a obtenção de sabões gordos (estearatos) será favorecida com esses compostos, quando comparada à reação com compostos de natureza ácida, como é o caso do  $MnO_2$ , formado pelo tratamento com  $KMnO_4$ .

A natureza química do agente precursor, associada à adequada porosidade, e obtenção de estruturas hierárquicas micro/ nanométricas são fundamentais para obtenção de superfícies SHF. Os resultados de ângulo de contato (Figura 5.16) evidenciam esse resultado, onde se observa que maiores valores de ângulos de contato foram alcançados para os sistemas contendo precursor de HDL, seguido pelo  $Al_2O_3$  do metal sem tratamento com conversão química e por fim o tratamento com  $KMnO_4$ , que leva a formação do  $MnO_2$ , que tem menor afinidade química com o ácido esteárico, do que a classe dos dois outros compostos.

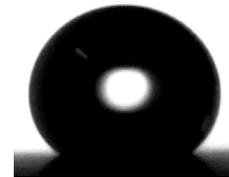
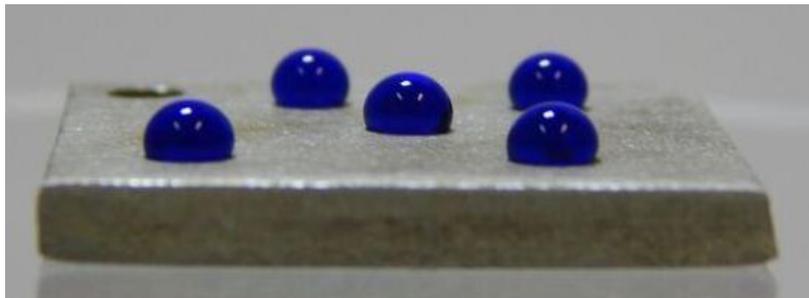
O fenômeno de SHF obtido neste trabalho para a liga de alumínio 5052 pode ser ilustrado na Figura 5.17, que mostra as fotografias das superfícies contendo gotas de água destilada coradas com o indicador azul de metileno. Para os diferentes métodos de modificação de superfície desenvolvidos.

O efeito de redução da molhabilidade pode ser visto na Figura 5.17, que mostra o efeito de repelência à água em todas as condições de superfície. Maior redução de molhabilidade foi obtida para a superfície obtida pelo método utilizando o nitrato de zinco em meio alcalino, para obtenção de HDL e óxidos de zinco, representados pela Figura 5.17 (c). Nessa imagem são observadas gotas de água sobre a superfície com formato de uma esfera quase perfeita, ressaltando assim a obtenção de super-hidrofobicidade nessa superfície.

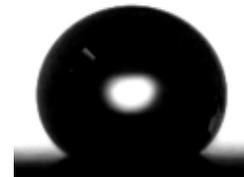
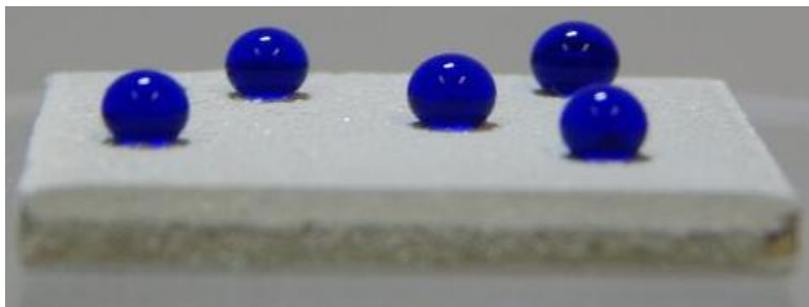
Figura 5.17 – Fotografias de gotas de água coradas com azul de metileno para visualização da redução da molhabilidade- Superfícies atacadas 20 s em solução de Beck. (a) superfície com AE; (b) superfície tratada com  $\text{KMnO}_4$  + AE e (c) superfície tratada com  $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$  + AE.



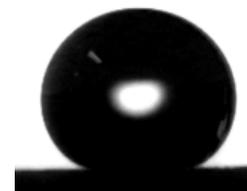
(a)

 $139^\circ \pm 4^\circ$ 

(b)

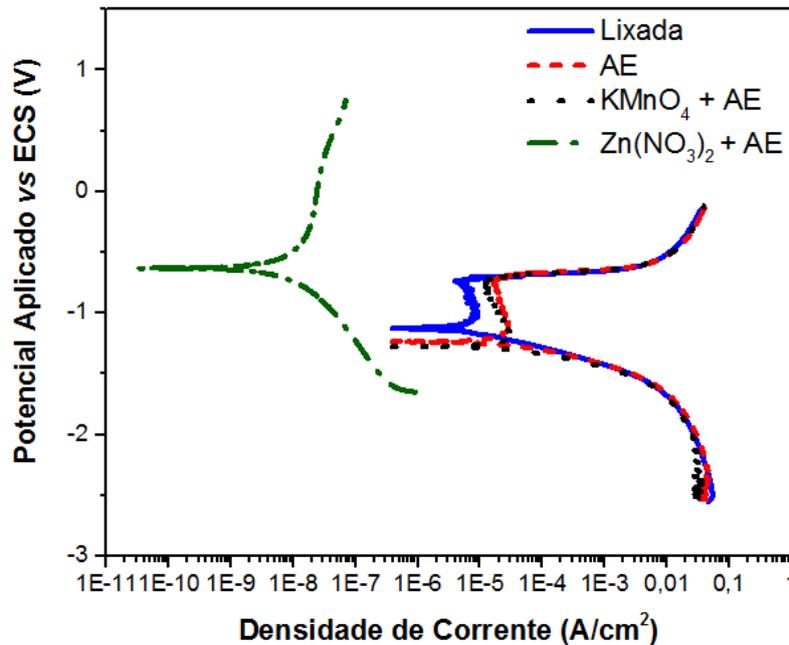
 $131^\circ \pm 4,6^\circ$ 

(c)

 $151^\circ \pm 0,8^\circ$ 

A Figura 5.18 representa os resultados dos ensaios de polarização potenciodinâmica, realizados para as superfícies atacadas por 20 s em solução de Beck, seguida de três processos de modificação: AE;  $\text{KMnO}_4$  + AE,  $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$  + AE, comparadas ao metal apenas lixado.

**Figura 5.18 – Análise comparativa do ensaio de polarização para um ataque com solução de Beck de 20s entre os dois filmes precursores avaliados neste trabalho.**



A análise das curvas de polarização nos permite concluir que se destacam o valor de potencial obtido para a superfície formada a partir do nitrato de zinco com relação às outras condições avaliadas, bem como valores mais baixos de densidade de corrente anódica, o que sugere que esta condição possui resistência à corrosão superior às superfícies tratadas com  $\text{KMnO}_4 + \text{AE}$ ,  $\text{AE}$  e superfície lixada.

As três condições de superfície ( $\text{AE}$ ,  $\text{KMnO}_4 + \text{AE}$  e superfície lixada) tiveram um comportamento típico de materiais passiváveis. Inicialmente observa-se uma redução da densidade de corrente anódica, seguido de um aumento que é associado ao processo de corrosão localizada. Constatando-se que as interações existentes entre o  $\text{KMnO}_4 + \text{Ácido esteárico}$ , quanto com o  $\text{Ácido esteárico}$  e metal atacado não foram eficientes em termos de proteção anticorrosiva, visto que a superfície lixada apresentou curvas de polarização praticamente idênticas às curvas obtidas para as condições de  $\text{KMnO}_4$  e  $\text{KMnO}_4 + \text{AE}$ . Facilmente, identifica-se que o procedimento de melhor desempenho quanto a resistência à corrosão refere-se à superfície sujeita ao tratamento em solução de Beck por 20s, seguido da conversão química com  $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  em meio alcalino e redução de energia de superfície com ácido esteárico. Todos resultados aqui apresentados confirmam e corroboram para o entendimento de que superfícies SHF são geradas por meio da associação adequada entre rugosidade superficial, morfologia com estruturas micro/

nanométricas associadas, afinidade química, entre o revestimento obtido por conversão e o agente redutor de energia de superfície.

## 6 CONCLUSÕES

Este capítulo baseia-se na junção entre todos os resultados e o que pôde ser extraído deles.

- Na presente pesquisa foram obtidas superfícies repelentes à água por meio de dois métodos de modificação superficial: formação de ZnAl-HDL e passivação com  $\text{KMnO}_4$  associados ao ácido esteárico como agente redutor de energia de superfície para a liga de alumínio 5052;
- A rugosidade superficial alcançada pelo ataque ácido com solução de Beck apresentou-se com um parâmetro relevante nesse trabalho para obtenção de superfícies super-hidrofóbicas;
- A análise de topografia mostrou a obtenção de texturas mais acentuadas e aumento da rugosidade em função do incremento no tempo de ataque ácido;
- Perdas de massa percentuais consideradas baixas foram obtidas para os diferentes tempos de ataque ácido, o que é importante para aplicações industriais do processo;
- Observou-se um aumento do ângulo de contato como o incremento dos tempos de ataque ácido à superfície da liga, o que está associado à morfologia mais rugosa com estrutura de cavidades côncavas-convexas interligadas, obtidas nesse trabalho;
- A morfologia e uniformidade do revestimento de conversão química para formação de ZnAl-HDL foi influenciada pela rugosidade da superfície previamente atacada;
- Morfologias micrométricas no formato de flores, com paredes de pétalas em escala nanométrica e estrelas foram observadas para a modificação química com nitrato de zinco na presença de amônia, que correspondem a compostos de óxido de zinco e ZnAl-HDL;
- A porosidade dos revestimentos de óxido de zinco e ZnAl-HDL mostrou-se como um parâmetro importante para obtenção de revestimentos super-hidrofóbicos mais eficientes, visto que o aumento da porosidade facilita a reação e sorção do ácido esteárico com esses compostos;

- As superfícies tratadas com ácido esteárico apresentaram uma morfologia uniforme ao longo de toda superfície, com estrutura refinada de plaquetas finas interligadas;
- Melhor resultado de repelência à água, foi atingido para o tempo de ataque com solução de Beck em 20s, obtendo-se um ângulo de contato de  $151^\circ$ , que caracteriza a superfície obtida como super-hidrofóbica;
- Os resultados eletroquímicos reforçaram a importância da associação da rugosidade em estado hierárquico micro/ nanométrico na obtenção de superfícies super-hidrofóbicas visando propriedades anticorrosivas superiores;
- Houve um aumento do potencial de corrosão e uma redução da corrente anódica em função do incremento do tempo de ataque com solução de Beck da liga de alumínio 5052;
- Maior valor de resistência à polarização foi obtido para a superfície classificada como super-hidrofóbica, que corresponde à condição com ataque de 20s;
- Curvas típicas de polarização foram observadas para o alumínio lixado, e com tratamento SHF com ataque ácido 5 s e 10s, sendo observadas zonas de passivação e transpassivação da liga (com comprovada formação de pites); para os tempos de 15 S e 20s os materiais não apresentaram zona de transpassivação e a corrente de passivação manteve-se estável não havendo identificação de corrosão por pite e dissolução do revestimento;
- As superfícies com maior ângulo de contato dificultaram o acesso do eletrólito, impedindo a ação do cloreto na ruptura do revestimento e consequente formação de pites;
- Foram obtidas superfícies hidrofóbicas ( $90^\circ < \theta < 150^\circ$ ) para o tratamento da liga de alumínio 5052 passivada com  $\text{KMnO}_4$  + ácido esteárico; e com ácido esteárico diretamente aplicado ao metal, sendo os ângulos de contato, respectivamente de  $131^\circ$  e  $139^\circ$ ;
- As interações entre o ácido esteárico com o metal não tratado, e tratado com  $\text{KMnO}_4$  foram inferiores, às observadas com o  $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  na presença de amônia. Atribuiu-se esse comportamento à morfologia encontrada e basicidade dos compostos envolvidos;

- Os resultados eletroquímicos comparativos entre os métodos de tratamento com ácido esteárico – sem conversão química prévia; com formação de ZnAl-HDL e ZnO; e formação de MnO<sub>2</sub>, corroboram que a natureza química, a rugosidade e porosidade do revestimento, associada a um agente redutor de energia de superfície influenciam na obtenção de SHF com melhoria da resistência a corrosão;
  - Dentre os diversos procedimentos e condições processuais investigadas nesse trabalho a condição que apresentou melhores parâmetros de morfologia, ângulo de contato e resistência à corrosão foi com o tempo de ataque de 20s em solução de Beck; seguida de camada de ZnAl-HDL e ZnO, e tratada com ácido esteárico.

## 7 PERSPECTIVAS

Sendo este o primeiro trabalho desenvolvido pelo grupo, na área de SHF pretende-se avançar e solidificar essa linha de pesquisa, que se mostra muito promissora como forma de proteção contra corrosão, e com outras aplicabilidades que foram mencionadas no texto desse trabalho. Como motivação para trabalhos futuros sugere-se:

- Avaliar outros tempos de ataque ácido com solução de Beck para consolidar o tempo máximo que se alcança o efeito de SHF na liga 5052;
- Testar os procedimentos desenvolvidos nesse trabalho em outras classes de liga de alumínio;
- Realizar o um estudo cinético da morfologia e deposição dos HDL por meio de estudo associado de MEV e DRX em função do tempo reacional;
- Estudar outros sais precursores para formação de HDL's como cloreto de alumínio e nitrato de magnésio;
- Avaliar outros compostos de ataque menos agressivos como o hipoclorito de sódio, banhos ácidos e básicos mais diluídos e processo de oxidação com sais por meio de ataque eletrolítico, e também via anodização;
- Investigar outros agentes redutores de energia de superfície como os ácidos mirístico e láurico; e compostos da classe dossilanos, considerando os parâmetros de tempo de imersão e concentração das soluções;
- Obter um maior detalhamento da morfologia das estruturas hierárquicas micro/ nanométricas através de imagens com aumentos superiores obtidas por FEG;
- Estudar a evolução do ângulo de contato em função do tempo de exposição das amostras SHF a meios agressivos (atmosfera e soluções salinas) e correlacionar com a resistência à corrosão através de espectroscopia de impedância eletroquímica;

- Realizar estudo mais detalhado do caráter auto-limpante dos revestimentos SHF que forem desenvolvidos;
- Desenvolver um estudo tribológico das superfícies visando à obtenção de revestimentos mais aderentes;
- Realizar estudo da resistência à corrosão microbiologicamente induzida dos revestimentos SHF obtidos.

## REFERÊNCIAS

- ACATAY, K.; SIMSEK, E. YANG, C. O.; MENCELOGLU, Y. Z. Generation of superhydrophobic surfaces by electrospinning process. **Polym.Prepr.**, v. 46, p. 399-400, 2005.
- AKIYAMA, E.; HABAZAKI, H.; KAWASHIMA, A.; ASAMI, K.; HASHIMOTO, I.L. Corrosion-resistant amorphous aluminum alloys and structure of passive films. **Materials Science and Engineering**.v.96, p. 920-924, 1997.
- BARTHLOTT, W. e NEINHUIS, C.: Purity of the sacred lotus, or escape from contamination in biological surfaces. **Planta**, v 202, 1, 1997.
- BHUSHAN, B.; JUNG, Y.C.. Natural and biomimetic artificial surfaces for superhydrophobicity, self-cleaning, low adhesion, and drag reduction. **Prog.Mater Sci.**, v. 56 (1), p. 1–108, 2011.
- BOCKRIS, J. O. M ; MINEVSKI, Lj.V. On the mechanism of the passivity of aluminum and aluminum alloys. **Journal of Electroanalytical Chemistry**. v. 349, p. 375-414, 1993.
- CASSIE, A. B. D.; BAXTER, S. Wettability of porous surfaces.**Transactions of the Faraday Society**, v. 40, p. 546-551, 1944.
- CHEN, L.J.; CHEN, M.; ZHOU, H.D.; CHEN, J.M. Preparation of superhydrophobic surface on stainless steel.**Appl.Surf.Sci.** v. 255, p. 3459-3462, 2008.
- CHEN, Z. L.; SHUAI, M. B. and WANG, L. D. Cathodic etching for fabrication of superhydrophobic aluminum coating with micro/nano-hierarchical

structure. **Journal of Solid State Electrochemistry**. V. 17, Issue 10, pp 2661-2669, 2013.

CHO, H.; KIM, D.; LEE, C.; HWANG, W. A simple fabrication method for mechanically robust superhydrophobic surface by hierarchical aluminum hydroxide structures. **Current applied Physics**, República da Coréia, v. 13, p. 762-767, 2013.

CHOI, W.; TUTEJA, A.; MABRY, J. M.; COHEN, R. E.; MCKINLEY, G. H. A modified CassieBaxter relationship to explain contact angle hysteresis and anisotropy on non-wetting textured surfaces. **Journal of Colloid and Interface Science**, v.339, p.208-216, 2009.

CHUANG, Y.H.; LIU, C.H.; TZOU, Y.M.; CHANG, J.S.; CHIANG, P.N.; WANG, M.K., Comparison and characterization of chemical surfactants and bio-surfactants intercalated with layered double hydroxides (LDHs) for removing naphthalene from contaminated aqueous solutions. **Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects**, v. 366, p. 170-177, 2010.

CRAWFORD, R. J.; IVANOVA, E. P. Superhydrophobic Surfaces. **Published by Elsevier**, 2015, 165 p.

CRICK, C. R. e PARKIN, I. P. Review: Preparation and Characterisation of Super-Hydrophobic Surfaces. **Chemistry a European Journal**, v. 16, p 3568-3588, 2010.

DAVIS, J.R. Corrosion of Aluminum and Alloys. **ASM International**, p 1-24 , DOI: 10.1361/caaa1999p001, 1993. Disponível em: [www.asminternational.org](http://www.asminternational.org), acesso em: 02 de maio de 2016.

DIKICI, B.; DEAN, S.W.; PANTOYA, M. L.; LEVITAS, V. I.; JOUET, R. J..Influence of Aluminum Passivation on the Reaction Mechanism: Flame Propagation Studies. **Energy Fuels**. V. 23, 4231–4235; 2009 : DOI:10.1021/ef801116x.

DUPONT, J., LEGENDRE, D.. Numerical simulation of static and sliding drop with contact angle hysteresis. **J. Comput. Phys.**, v.229, p. 2453–2478, 2010

ESCOBAR, A.; ISEM, N.L. Superhydrophobic coating deposited directly on aluminum. **Appl. Surf. Sci.** v. 305, p. 774-782, 2014.

ESMAEILIRAD, A.; RUKOSUYEV, M.V.; JUN, M. B. G.; VEGGEL, F. C. J. M. V. **Surface & Coatings Technology**, Canada, v. 285, p. 227-234, 2016.

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

FENG, L.; ZHANG, H.; WANG, Z.; LIU, Y. Superhydrophobic aluminum alloy surface: Fabrication, structure, and corrosion resistance. **Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects**.V.441, P 319-325, 2014.

FU, X.; HE, X. Fabrication of super-hydrophobic surfaces on aluminum alloy substrates. **App.Surf.Sci.**, v. 255, p. 1776-1781, 2008.

FURTADO, P. **Pintura anticorrosiva dos metais**. In: Apêndice C.4.4-O alumínio e suas ligas. Rio de Janeiro, RJ, LTC, 307, 2010.

GENTIL, V. **Corrosão**. In Corrosão. Rio de Janeiro, RJ, LTC, p 1-6 6, ed., 2011.

GENZER, J.; EFIMENKO, K. Recent developments in superhydrophobic surfaces and their relevance to marine fouling: a review. **Biofouling**, v.22, p 33960, 2006.

GHALI, E. **Uhlig's Corrosion Handbook**, in Aluminum and Aluminum Alloys, 3 Ed. (ed R. W. Revie), John Wiley & Sons, Inc., Hoboken, NJ, USA, (54), 2011 doi: 10.1002/9780470872864.ch54.

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

HE, T.; WANG, Y.; ZHANG, Y., IV, Q.; XU, T.; LIU, T. Super-hydrophobic surface treatment as corrosion protection for aluminum in seawater. **Corrosion Science**, v. 51, 1757- 1761, 2009.

HIEMENZ, P. C.; RAJAGOPALAN, R. **Principles of colloid and surfacechemistry** CRC Press, 3 ed., p 307, 1997.

HOLLINGSWORTH, E. H. e HUNSICKER, H. Y. in **Corrosion and Corrosion Protection Handbook**, P. A. Schweitzer (Ed.), Marcel Dekker, New York, p. 111–145, 1983.

HUANG, Y.; SARKAR, D. K.; CHEN, X. G. Superhydrophobic aluminum alloy surfaces prepared by chemical etching process and their corrosion resistance properties. **Applied Surface Science**, Canadá, v. 356, p. 1012–1024, 2015.

JUNIOR, R.F. **Análise topográfica da superfície de cilindro de motores a combustão interna**. Curitiba, 2009.

KOISHI, T., YASUOKA, K., FUJIKAWA, S., ZENG, X.C.. Measurement of contact-angle hysteresis for droplets on nanopillared surface and in the Cassie and Wenzel states: a molecular dynamics simulation study. **ACS Nano**, v. 5, p. 6834–6842, 2011

KONG, B., YANG, X. Dissipative particle dynamics simulation of contact angle hysteresis on a patterned solid/air composite surface. **Langmuir**, v. 22, p. 2065–2073, 2006.

KUMAR, S.; HARI, N.B.; SCAMANS ,G.M.; FAN, Z., Microstructural evaluation of melt conditioned twin roll cast Al–Mg alloy, **Materials Science and Technology**. v.27 (12), p 1833–1839, 2011.

LAFUMA, A., QUERE, D..Superhydrophobic states.**Nat. Mater.**, v. 2, p. 457–460, 2003.

LEE, Y.; JU, K.; LEE, J. Stable Biomimetic Superhydrophobic Surfaces Fabricated by Polymer Replication Method from Hierarchically Structured Surfaces of Al Templates.**Langmuir**, Coréia do Sul, v. 26, p.14103-14110, 2010.

LI, X. W.; ZHANG, Q. X.; GUO, Z.; YU, J. G.; TANGA, M. K.; HUANG, X. J. Low-cost and large-scale fabrication of a superhydrophobic 5052 aluminum alloy surface with enhanced corrosion resistance. **RSC Adv.**, v. 5, p. 29639–29646, 2015.

LI, X.; REINHOUDT, D.; CALAMA, M. C.: What do we need for a superhydrophobic surface? A review on the recent progress in the preparation of superhydrophobic surfaces.**Chem. Soc. Rev.** v. 36, 1350-1368, 2007.

LIANG, J.; HU, Y.; WU, Y.; CHEN, H. Fabrication and Corrosion Resistance of Superhydrophobic Hydroxide Zinc Carbonate Filme on Aluminum Substrates. **Jornal of Nanomaterials**, China, v. 2013, p. 1-6, 2013.

LIU, C. SU, F.; LIANG, J. Facile fabrication of a robust and corrosion resistant superhydrophobic aluminum alloy surface by a novel method. **Royal Society of Chemistry**, China, v. 4, p. 55556-55564, 2014.

LIU, L.; XU, F.; YU, Z.; DONG, P. Facile fabrication of non-sticking superhydrophobic boehmite film on Al foil. **Applied Surface Science**, v. 258, v. 8928– 8933, 2012.

LIU, T.; DONG, L.; LIU, T.; YIN, Y. Investigations on reducing microbiologically-influenced corrosion of aluminum by using super-hydrophobic surfaces. **Electrochimica Acta**, v. 55, p. 5281–5285, 2010.

LIU, X.J.; WU, W.C.; WANG, X.L.; LUO, Z.Z.; LIANG, Y.M.; ZHOU, F. A replication strategy for complex micro/nanostructures with superhydrophobicity and superoleophobicity and high contrast adhesion. **Soft Matter**, v. 5, p. 3097-3105, 2015.

LOORENTZ, K.O Y G. Effect of differential speed rolling strain on microstructure and mechanical properties of nanostructured 5052 Al alloy. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 586:p. 205–209, 2014.

LU, Z.; WANG, P.; ZHANG, D. Super-hydrophobic film fabricated on aluminium surface as a barrier to atmospheric corrosion in a marine environment. **Corrosion Science**, China, v. 91, p. 287–296, 2015.

McBRIDE, R.A; KELLY, J.M.; McCORMACK, D.E. Growth of well-defined ZnOmicroparticles by hydroxide ion hydrolysis of zinc salts. **J. Mater. Chem**, v.13, p.1196–1201, 2003.

MCHALE, G.: Cassie and Wenzel: Were They Really so Wrong?. **Langmuir**, v. 23 (15), p. 8200-8205, 2008.

MOHAMED, A. M. A.; ABDULLAH, A. M.; YOUNAN, N. A. Corrosion behavior of superhydrophobic surfaces: A review. **Arabian Journal of Chemistry**, v. 46 (6), p. 1878-5352, 2014.

NGUYEN, P.; OUMATA, N.; SOUBIGOU, F.; AVRARD, J.; DESBAN, N.; LEMOINE, P.; BOUAZIZ, S.; BLONDEL, M.; VOISSET, C. Evaluation of the antiprion activity of 6-aminophenanthridines and related heterocycles. **Eur J Med Chem.82:363-71, 2014.**

NOSONOVSKY, M; BHUSHAN, B.; Superhydrophobic surfaces and emerging applications: Non-adhesion, energy, green engineering. **Opin.Colloid Interface Sci.** v.14, p. 270-280, 2009.

OBERLI, L.; CARUSO, D.; HALL, C.; FABRETTO, M.; MURPHY, P.J.; EVANS, D. Condensation and freezing of droplets on superhydrophobic surfaces. **AdvColloid Interface Sci.**; v.210(0), p. 47-57. 2014.

OU, J.; SHI, Q.; CHEN, Y.; WANG, F.; XUE, M.; LI, W. Superhydrophobic surfaces on diverse metals based on ultrafast sequential deposition of silver and stearic acid. **Applied Surface Science**, China, v. 326, p. 139–144, 2015.

PANOSSIAN, Z. Livro Corrosão e Proteção contra corrosão em equipamentos e estruturas metálicas, IPT, 1993.

PLAWSKY, J.L.; OJHA, M.; CHARTTERJEE, A.; WAYNER Jr., P.C. Review of the effects of surface topography, surface chemistry, and fluid physics on evaporation at the contact line. **Chem. Eng. Commun.**, v. 196 (5), p. 658-696, 2009.

POPOVIC, M.; VERLINDEN, B., Microstructure and mechanical properties of Al-4.4 wt% Mg alloy (AA5182) after equal channel angular pressing, **Materials Science and Technology**.v 21 (5), p 606–612, 2005.

QU, M.; ZHANG, B.; SONG, S.; CHEN, L.; ZHANG, J.; CAO, X. Fabrication of Superhydrophobic Surfaces on Engineering Materials by a Solution-Immersion Process. **Advanced Functional Materials**, v. 17, p. 593-596, 2007.

RAO, A.V.; KULARNI, M.M.; BHAGAT, S.D. Transport of liquids using superhydrophobic aerogels. **Colloid Interface Sci.** v.285, p. 413-418, 2005.

REZAYI, T.; ENTEZARI, M.H. Toward a durable superhydrophobic aluminum surface by etching and ZnO nanoparticle deposition. **Journal of Colloid and Interface Science**.v 463, p 37–45, 2016.

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

RODRIGUEZ, R. M. P. **Formação de óxidos nos revestimentos de alumínio depositados por aspersão térmica**. Curitiba-PR, p 9-10, 2003.

ROURA, P. e FORT, J. Local thermodynamic derivation of Young's equation. **Colloid and Interface Sci.**, v. 272 (2), p. 420-429, 2004.

RUAN, M.; WANG, B.; LUO, Q.; MA, F.; YU, Z. Optimal conditions for the preparation of superhydrophobic surfaces on Al substrates using simple etching approach. **Applied Surface Science**, China, v. 258, p. 7031-7035, 2012.

SALEEMA, N.; SARKAR, D.K.; PAYNTER, R.W.; CHEN, X. Superhydrophobic aluminum alloy surfaces by a novel one-step process. **ACS Appl. Mater. Interfaces**. v. 2. p. 2500-2502, 2010.

SATOH, K., NAKAZUMI, H.. Preparation of super-water-repellent fluorinated inorganic-organic coating films on nylon 66 by the solgel method using microphase separation. **J. Sol-Gel. Sci. Technol.** 27 (3), 327–332, 2003.

SHIMIZU, K.; FURNEAUX, R. C.; THOMPSON, G. E.; WOOD, G. C., GOTOH, A.; and KOBAYASHI, K.. On the Nature of "Easy Paths" for the Diffusion of Oxygen in Thermal Oxide Films on Aluminum. **Oxidation of Metals**. v. 35, Nos. 5//6, 1991.

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

SHUAIB, A.N.. Mechanical properties of Al-2.5 Mg-0.1 Mn-Si-Cr-Fe alloys. **Materials and Design**, v. 23, 181-187, 2002..

SILVA, J.K.M. **Correlação entre Textura Superficial e Corrosão de Conjugados Processados por PAPVD : Monocamada e Duplex Cr-N**. Belo Horizonte, 2004.

TARWAL, N.L. e PATIL, P.S. Superhydrophobic and transparent ZnO thin films synthesized by spray pyrolysis technique. **Appl. Surf. Sci.** v. 256, p. 7451–7456, 2010.

TIAN, H.; ZHANG, J.; JIANG, N.; YAO, Z. Effect of hierarchical structured superhydrophobic surfaces on coherent structures in turbulent channel flow. **Experimental Thermal and Fluid Science**. v.69, p. 27-37, 2015.

VARGEL, C. **Corrosion of Aluminium**. Elsevier Ltd., 3ª edição, Chapter B1 – The corrosion of Aluminium, 2004, ISBN: 0080444954.

WANG, H.; DAI, D.; WU, X. Fabrication of superhydrophobic surfaces on aluminum. **Applied Surface Science**, China, v. 254, p. 5599-5601, 2008.

WANG, Y.; GAO, H. Compositional and structural control on anion sorption capability of layered double hydroxides (LDHs). **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 301, p. 19-26, 2006.

WENZEL, R. N.: Resistance of Solid Surfaces to Wetting By Water. **Industrial and Engineering Chemistry**. v.28, p. 8, 1936.

WU, R.; CHAO, G.; JIANG, H.; HU, Y.; PAN, A. The superhydrophobic aluminum surface prepared by different methods. **Materials Letters**, v. 142, p. 176–179, 2015.

WU, R.; LIANG, S.; PAN, A.; YUAN, Z.; TANG, Y.; TAN, X.; GUAN, D.; YU, Y. Fabrication of nano-structured super-hydrophobic film on aluminum by controllable immersing method. **Applied Surface Science**, China, v. 258, p. 5933-5937, 2012.

WU, W. C.; WANG, X.L.; WANG, D.A.; CHEN, M.; ZHOU, F.; LIU, W.M.; XUE, Q.J. Alumina nanowire forests via unconventional anodization and super-repellency plus low adhesion to diverse liquids. **Chemical Communication**, v. 9, p. 1043-1045, 2009.

XIE, D.; LI, W. A novel simple approach to preparation of superhydrophobic surfaces of aluminum alloys. **Applied Surface Science**, China, v. 258, p. 1004–1007, 2011.

XIU, Y., HESS, D.W., WONG, C.P..A novel method to prepare superhydrophobic, self-cleaning and transparent coatings for biomedical applications. **Proceedings 57th Electronic Components & Technology Conference**, pp. 1218–1223, 2007

YAN, Y. Y.; GAO, N.; BARTHLOTT, W. Mimicking natural superhydrophobic surfaces and grasping the wetting process: A review on recent progress in preparing superhydrophobic surfaces. **Advances in Colloid and Interface Science**, v.169, p.80-105, 2011.

YIN, B.; FANG, L.; HU, J.; TANG, A. Q.; HEA, J.; MAO, J. H. A facile method for fabrication of superhydrophobic coating on aluminum alloy. **Surf. Interface Anal.**, v. 44, p. 439–444, 2012.

YIN, B.; FANG, L.; HU, J.; TANG, A. Q.; WEI, W.H.; HE, J. Preparation and properties of super-hydrophobic coating on magnesium alloy. **Appl. Surf. Sci**, v.257, p. 1666-1671, 2010.

YIN, Y.; LIU, T.; CHEN, S.; LIU, T.; CHENG, S. Structure stability and corrosion inhibition of super-hydrophobic film on aluminum in seawater. **Applied Surface Science**, China, v. 255, p.2978–2984, 2008.

YOUNG, T. Relation of the equilibrium contact angle to liquid and solid. **Philosophical Transactions of the Royal Society (London)**, v. 95, p. 65, 1805.

ZHANG, F. Y.; YAN, M. F.. Performance characterization on a novel intermetallic layer produced by interdiffusion between Ti film and 5083 Al alloy. **Vacuum**, v.103, Pages 87–92, Maio 2014.

ZHANG, F.; ZHAO, L.; CHEN, H.; XU, S.; EVANS, D. G.; DUAN, X. Corrosion Resistance of Superhydrophobic Layered Double Hydroxide Films on Aluminum. **Angew.Chem.**, v. 120, p. 2500-2503, 2008.

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

ZHANG, X., SHI, F., NIU, J., JIANG, Y.,WANG, Z.: Superhydrophobic surfaces: from structural control to functional application. **J. Mater. Chem.** v. 18, p. 621-633, 2008.

ZHANG, X.; ZHANG, P.; WU, Z.; ZHANG, Z. Facile fabrication of stable superhydrophobic films on aluminum substrates. **J MaterSci**, China, v.47, p. 2757-2762, 2012.

ZHANG, Y.; WU, J.; YU, X.; WU, H. Low-cost one-step fabrication of superhydrophobic surface on Al alloy.**Appl.Surf.Sci.** v. 257, p. 7928-7931, 2011.

ZHENG, S.; LI, C.; FU, Q.; HU, W.; XIANG, T.; WANG, Q.; DU, M.; LIU, X.;CHEN, Z. Development of stable superhydrophobic coatings on aluminum surface for corrosion-resistant, self-cleaning, and anti-icing applications. **Materials and Design**, China,v. 93, p. 261–270, 2016.

ZHU, H.L., GHOSH, A.K.; MARUYAMA, K.C. Effect of cold rolling on microstructure and material properties of 5052 alloy sheet produced by continuous casting. **Materials Science and Engineering A**, v.419: p.115–121, 2006.