



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

RAFAEL GLEYMIR CASANOVA DA SILVA

**DESENVOLVIMENTO E CARACTERIZAÇÃO DE REVESTIMENTO SUPER-  
HIDROFÓBICO EM LIGA DE ALUMÍNIO 5052 PARA APLICAÇÕES DE  
AUTOLIMPEZA, RESISTÊNCIA À CORROSÃO E *ANTI-BIOFOULING***

Recife  
2018

**RAFAEL GLEYMIR CASANOVA DA SILVA**

**DESENVOLVIMENTO E CARACTERIZAÇÃO DE REVESTIMENTO SUPER-HIDROFÓBICO EM LIGA DE ALUMÍNIO 5052 PARA APLICAÇÕES DE AUTOLIMPEZA, RESISTÊNCIA À CORROSÃO E *ANTI-BIOFOULING***

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica como requisito para obtenção do grau de Mestre em Engenharia Mecânica.

**Área de concentração:** Engenharia de Materiais e Fabricação.

**Orientador:** Prof. Dr. Severino Leopoldino Urtiga Filho

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

**Coorientadora:** Prof<sup>ª</sup>. Dr<sup>ª</sup>. Sara Horácio de Oliveira Maciel

Recife  
2018

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

- S586d Silva, Rafael Gleymir Casanova da.  
Desenvolvimento e caracterização de revestimento super-hidrofóbico em liga de alumínio 5052 para aplicações de autolimpeza, resistência à corrosão e anti-biofouling / Rafael Gleymir Casanova da Silva. – Recife, 2018.  
90folhas, il., figs., tabs., abrevs. e simbs.
- Orientador: Prof. Dr. Severino Leopoldino Urtiga Filho.  
Coorientadora: Prof<sup>ª</sup>. Dr<sup>ª</sup>. Magda Rosângela Santos Vieira.  
Coorientadora: Prof<sup>ª</sup>. Dr<sup>ª</sup>. Sara Horácio de Oliveira Maciel.
- Dissertação (Mestrado) – Universidade Federal de Pernambuco. CTG.  
Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica, 2018.  
Inclui Referências.
1. Engenharia Mecânica. 2. Super-hidrofobicidade. 3. Liga de alumínio 5052. 4. Ângulo de contato. 5. Autolimpeza. 6. Resistência à corrosão. 7. Texturização. I. Urtiga Filho, Severino Leopoldino (Orientador). II. Vieira, Magda Rosângela Santos (Coorientadora). III. Maciel, Sara Horácio de Oliveira (Coorientadora). IV. Título.

RAFAEL GLEYMIR CASANOVA DA SILVA

DESENVOLVIMENTO E CARACTERIZAÇÃO DE REVESTIMENTO SUPER-  
HIDROFÓBICO EM LIGA DE ALUMÍNIO 5052 PARA APLICAÇÕES DE  
AUTOLIMPEZA, RESISTÊNCIA À CORROSÃO E *ANTI-BIOFOULING*”

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

Aprovada em: 30/08/2018.

**BANCA EXAMINADORA**

---

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

---

Prof<sup>a</sup>. Dr<sup>a</sup>. Magda Rosângela Santos Vieira (Coorientadora)  
Universidade Federal de Pernambuco

---

Prof. Dr. Flávio José da Silva (Examinador Interno)  
Universidade Federal de Pernambuco

---

Prof. Dr. Ladimir José de Carvalho (Examinador Externo)  
Universidade Federal do Rio de Janeiro

## AGRADECIMENTOS

Chego à conclusão de mais uma etapa da minha vida pessoal e profissional e com ela a sensação de dever cumprido, mas sabendo que só um ciclo estar por acabar e outro por começar e as buscas por mais conquistas ainda continuará.

Para a realização de um trabalho de pesquisa como este, existem muitas pessoas envolvidas as quais devo agradecer.

Agradeço principalmente à minha família e familiares por todo apoio e suporte, em especial a minha avó Marly, sendo fundamental para a formação de minha pessoa pelo seu caráter e exemplos de vida.

Agradeço ao professor Severino Urtiga pela orientação e por todo o apoio e suporte prestado pelo laboratório de materiais compósitos e integridade estrutural (COMPOLAB).

Agradeço também as professoras Magda Vieira e Sara Oliveira pelos seus ensinamentos, por toda a ajuda e por aceitaram a coorientação desse trabalho.

Agradeço a todos técnicos e aos demais pesquisadores do COMPOLAB, do Laboratório de Microbiologia Industrial e do Laboratório de Metalografia, que me ajudaram durante o período de pesquisa e muitos tornaram-se amigos, em especial: Conceição Andrade (“Ceça”), Daniel, Gisely Alves, Ivanilda Ramos, Ivys Antônio, Janaína Ciríno, Lucas Poggi, Maria Isabel, Perlia Lira, Pulkra Silva, Rubens Andrade, Wagner Daniel, Walter Leandro.

Agradeço a coordenação do PPGEM, em especial Jorge Oliveira pela sua competência e toda ajuda prestada.

Agradeço as demais pessoas que permaneceram sempre juntas, nas alegrias e nas tristezas, e que me ajudaram ou ajudam de alguma forma, em especial: André Teodósio, Aquiles Nascimento e Érica Prado.

Por fim, agradeço ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPQ) pelo apoio financeiro através da bolsa de mestrado concedida.

## RESUMO

O alumínio e suas ligas têm apresentado uma crescente importância na engenharia de materiais devido a sua, condutividade térmica e elétrica, baixa densidade, excelente usinabilidade e resistência à corrosão. Contudo, a presença de íons halogenetos dissolvidos em água pode destruir a passividade da liga de alumínio em pontos localizados. Além disso, a aderência de micro-organismos na superfície metálica pode provocar corrosão induzida microbiologicamente, com o subsequente desenvolvimento de biofilmes. Motivado pelo efeito de repelência à água da folha de lótus, as superfícies super-hidrofóbicas têm sido estudadas como alternativa de inibir ambas as formas de corrosão. Logo, tornou-se o objetivo do trabalho desenvolver e avaliar as propriedades de estabilidade, resistência à corrosão, autolimpeza e *anti-biofouling* de revestimentos super-hidrofóbicos em liga de alumínio 5052. Os corpos de prova foram previamente lixados e submetidos a um tratamento químico através de ataque ácido em HCl (2M) por 5, 10, 15 ou 20 minutos e tratamento com nitrato de zinco em meio alcalino, seguido de imersão em solução etanólica de ácido esteárico à 1% m/v. A caracterização da superfície foi realizada através das técnicas de microscopia eletrônica de varredura, espectroscopia de energia dispersiva e medição dos ângulos de contato e de inclinação. Ensaio de polarização linear, de imersão em água destilada e em solução NaCl (3,5% m/v) e de imersão em água do mar sintética contendo *Pseudomonas aeruginosa* foram realizados para avaliar a resistência à corrosão, a estabilidade e propriedade de *anti-biofouling* do revestimento, respectivamente. Por meio da metodologia aplicada foi possível obter revestimentos super-hidrofóbicos com propriedade autolimpante em todas as condições de tempo de ataque ácidos estudados, entretanto para o tempo de 10 minutos foram obtidos os melhores resultados de ângulo de contato (161,26°), ângulo de inclinação (4,77°) e resistência à corrosão. No ensaio de estabilidade constatou-se um decaimento no valor do ângulo de contato, principalmente durante a imersão em solução de NaCl (3,5%) por 5 semanas, perdendo o comportamento super-hidrofóbico e apresentando caráter hidrofílico. A partir da degradação do revestimento em meio salino, criou-se uma condição mais favorável ao crescimento das *Pseudomonas aeruginosa* na superfície SHF quando comparado à superfície da liga de alumínio 5052 sem revestimento.

**Palavras-chave:** Super-hidrofobicidade. Liga de alumínio 5052. Ângulo de contato. Autolimpeza. Resistência à corrosão. Texturização.

## ABSTRACT

Aluminum and its alloys have increased in materials engineering due to their thermal and electrical conductivity, excellent machinability, low density and corrosion resistance. However, the presence of halide ions dissolved in water can destroy the passivity of the aluminum alloy at localized points. Moreover, adherence of microorganisms on the metal surface can cause microbially induced corrosion, with the subsequent development of biofilms. Inspired by the water-repellent effect of lotus leaf, superhydrophobic surfaces have been studied as an alternative to inhibit both forms of corrosion. Therefore, the aim of the work was to develop and evaluate the properties of stability, corrosion resistance, self-cleaning and anti-biofouling of super-hydrophobic coatings in aluminum alloy 5052. The specimens were previously sanded and submitted to chemical modification by acid etching in HCl (2M) for 5, 10, 15 or 20 minutes and treatment with zinc nitrate in alkaline medium, followed by immersion in ethanol solution of stearic acid at 1% w/V. The surface characterization was realized using techniques of scanning electron microscopy, energy dispersive x-ray spectroscopy and measurement of contact and sliding angles. Tests of linear polarization, immersion in distilled water and NaCl solution (3.5%) and immersion in synthetic seawater containing *Pseudomonas aeruginosa* were realized to evaluate the corrosion resistance, stability and anti-biofouling property of the coating, respectively. Through the applied methodology it was possible to obtain superhydrophobic coatings with self-cleaning properties in all the acid attack time conditions studied, however for the time of 10 minutes the best results of contact angle ( $161,26^\circ$ ), sliding angle ( $4,77^\circ$ ) and resistance to corrosion were obtained. Stability test showed decrease in the contact angle value, mainly during the immersion in NaCl solution (3.5%) for 5 weeks, losing the superhydrophobic behavior and presenting hydrophilic character. From the degradation of the coating in saline medium, a condition more favorable to the growth of *Pseudomonas aeruginosa* was created on the initially SHF surface when compared to the surface of uncoated aluminum alloy 5052.

**Keywords:** Superhydrophobicity. Aluminum alloy 5052. Contact angle. Self-cleaning. Corrosion resistance. Texturization.

## LISTA DE FIGURAS

Figura 1 -	Ângulo de contato.....	19
Figura 2 -	Ilustração da autolimpeza em folha de Lotus.....	20
Figura 3 -	Ângulo de avanço ( $\Theta_A$ ) e de recesso ( $\Theta_R$ ) baseado numa a inclinação de 90° do substrato com a horizontal.....	20
Figura 4 -	Exemplo de aplicação de autolimpeza.....	21
Figura 5 -	Estrutura hierárquica da Folha de Lotus ( <i>Nelumbo nucifera</i> ) em diferentes ampliações.....	21
Figura 6 -	Forças atuando no equilíbrio da gota líquida sobre um substrato sólido.....	22
Figura 7 -	Caracterização da superfície de acordo com o valor do ângulo de contato.....	23
Figura 8 -	Variação do ângulo de contato de Wenzel ( $\Theta_w$ ) em função do fator de rugosidade ( $R_s$ ) conforme valor de $\Theta$ .....	25
Figura 9 -	Ilustração do estado da gota de acordo com os modelos (A) Wenzel e (B) Cassie-Baxter.....	26
Figura 10 -	Esquematização da estrutura de uma superfície hierárquica ideal.....	27
Figura 11 -	Imagem de MEV da superfície da liga de alumínio 6061 (A) inicial; (B) após ataque com NaOH.....	28
Figura 12 -	Imagens de MEV da superfície do latão (A) antes do tratamento químico; (B) após tratamento químico.....	29
Figura 13 -	Imagens de MEV da superfície do alumínio (A) sem tratamento; (B) após tratamento químico.....	29
Figura 14 -	Imagens de MEV da morfologia do depósito de hidrotalcita em diferentes ampliações.....	30
Figura 15 -	Imagens de MEV da morfologia do depósito de hidrotalcita.....	31
Figura 16 -	Arranjo das camadas interlamelares da hidrotalcita.....	32
Figura 17 -	Exemplos de moléculas reativas para modificação da energia de superfície	33
Figura 18 -	Imagens de MEV da superfície da liga de magnésio AZ31 (A) lixada; (B) após procedimento SHF.....	34
Figura 19 -	Ilustração da modificação química da superfície após tratamento químico com NaOH e imersão em ácido esteárico.....	35

Figura 20 - Revestimento SHF em substrato de madeira.....	36
Figura 21 - Propriedade de anticongelamento em revestimentos super-hidrofóbicos....	37
Figura 22 - Gráfico característico de um metal passivo em determinado meio.....	40
Figura 23 - Determinação da corrente de corrosão pela intersecção das retas anódicas e catódicas de Tafel.....	41
Figura 24 - Avaliação da corrente de corrosão de amostras SHF (vermelho) e da liga de Al 6061(preto) em solução de NaCl (3,5% m/v).....	42
Figura 25 - Dano provocado pelas <i>Pseudomonas</i> em alumínio.....	44
Figura 26 - Monitoramento em função do tempo do ângulo de contato das amostras SHF em diferentes solventes.....	45
Figura 27 - Avaliação do ângulo de contato em função do pH.....	46
Figura 28 - Imagem dos sistemas de imersão utilizados para o teste de durabilidade e estabilidade (A) solução de NaCl (3,5%) e (B) água destilada.....	47
Figura 29 - Imagem dos sistemas de imersão utilizados para o teste de durabilidade e estabilidade (A) solução de NaCl (3,5%) e (B) água destilada.....	50
Figura 30 - Ilustração do corpo de prova utilizado no teste de <i>anti-biofouling</i> .....	50
Figura 31 - Sistemas com inóculo de <i>Pseudomonas aeruginosa</i> DA 416.....	51
Figura 32 - Imagens de MEV aumentada em 500x da superfície lixada da liga de alumínio 5052.....	55
Figura 33 - Imagens de MEV aumentada em 500x (1) e 2500x (2) da superfície da liga de alumínio 5052 após ataque ácido. (A) 5 min; (B) 10 min; (C) 15 min; (D) 20 min.....	56
Figura 34 - Topografia da superfície da liga de alumínio 5052 antes (1) e após (2) ataque ácido. (A) 5 min; (b) 10 min; (c) 15 min; (d) 30 min.....	58
Figura 35 - Perda de massa dos corpos de prova em função do tempo de ataque ácido em HCl (2M).....	60
Figura 36 - Imagens de MEV com magnificação de 2500x da superfície após procedimento com hidróxido de amônio. (A) 5-HCl; (B) 10-HCl; (C) 15-HCl; (D) 20-HCl.....	61
Figura 37 - Imagens de MEV com magnificação de 2500x da superfície após tratamento com ácido esteárico (A) 5-HCl; (B) 10-HCl; (C) 15-HCl; (D) 20-HCl.....	63

Figura 38 -	Imagens mais representativas das medições dos ângulos de contato das superfícies. (A) Lixada; (B) 5-HCl; (C) 10-HCl; (D) 15-HCl; (E) 20-HCl..	65
Figura 39 -	Curvas de polarização das amostras SHF e da liga de alumínio 5052 lixada.....	66
Figura 40 -	Imagens de stereomicroscópio após realização de ensaio eletroquímico em solução de NaCl (3,5% m/v) (A) Liga de Al 5052 lixada; (B) 5-HCl; (C) 10-HCl; (D) 15-HCl; (E) 20-HCl.....	68
Figura 41 -	Monitoramento do ângulo de contato médio das amostras revestidas expostas a água destilada durante 5 semanas.....	69
Figura 42 -	Imagens de MEV aumentada em 1000x da morfologia da superfície das amostras revestidas conforme o tempo de exposição em água destilada (A) Tempo inicial; (B) 1ª semana; (C) 2ª semana; (D) 3ª semana; (E) 4ª semana; (F) 5ª semana.....	70
Figura 43 -	Evolução do ângulo de contato de acordo com o tempo de exposição em água destilada (A) Tempo inicial; (B) 1ª semana; (C) 2ª semana; (D) 3ª semana; (E) 4ª semana; (F) 5ª semana.....	71
Figura 44 -	Monitoramento do ângulo de contato médio das amostras revestidas expostas a solução salina de NaCl (3,5%) durante 5 semanas.....	72
Figura 45 -	Imagens de MEV aumentada em 1000x da morfologia da superfície das amostras revestidas conforme o tempo de exposição a solução de NaCl (3,5%) (A) 1ª semana; (B) 2ª semana; (C) 3ª semana; (E) 4ª semana; (D) 5ª semana.....	73
Figura 46 -	Resultado de EDS (massa percentual) após quinta semana de imersão em solução de NaCl (3,5% m/v).....	73
Figura 47 -	Evolução do ângulo de contato de acordo com o tempo de exposição a solução de NaCl (3,5%) (A) Tempo inicial; (B) 1ª semana; (C) 2ª semana; (D) 3ª semana; (E) 4ª semana; (F) 5ª semana.....	74
Figura 48 -	Quantificação das bactérias <i>Pseudomonas</i> planctônicas dos sistemas de imersão para (A) Liga Al 5052; (B) amostras SHF.....	75
Figura 49 -	Quantificação das bactérias <i>Pseudomonas</i> sésseis nos sistemas de imersão contendo (A) Liga Al 5052; (B) amostras SHF.....	76
Figura 50 -	Imagens de MEV aumentada em 10.000x(1) e 25.000x(2) após 14 dias de experimento das amostras (A) liga de Al 5052; (B) SHF.....	78

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1 -	Classificação das ligas de alumínio.....	38
Tabela 2 -	Composição da liga de alumínio 5052.....	47
Tabela 3 -	Composição do meio CN.....	51
Tabela 4 -	Composição do meio Cetrimide.....	52
Tabela 5 -	Composição da Solução Redutora.....	52
Tabela 6 -	Resultados dos parâmetros de rugosidade $R_{s_a}$ , $R_{s_t}$ , $R_{s_z}$ , $R_{s_{sk}}$ e $R_{s_{ku}}$ .....	57
Tabela 7 -	Resultados de EDS das amostras após ataque ácido (massa percentual).....	62
Tabela 8 -	Resultados de EDS das amostras após depósito do filme de hidrotalcita (massa percentual).....	62
Tabela 9 -	Resultados de EDS das amostras após modificação química com ácido esteárico (massa percentual).....	63
Tabela 10 -	Resultados obtidos de ângulo de contato e ângulo de inclinação.....	64
Tabela 11 -	Resultados do potencial de corrosão e da corrente de corrosão através das retas de Tafel.....	67
Tabela 12 -	Valores de $\Theta$ e as respectivas classificações durante as semanas de imersão em solução de NaCl (3,5%) e em água destilada.....	74

## LISTA DE ABREVIATURAS E SÍMBOLOS

Ap	Área da superfície plana
AI	Ângulo de Inclinação
AN	Agar Nutriente
Ar	Área da superfície rugosa
CIM	Corrosão Induzida Microbiologicamente
CN	Caldo Nutriente
$E_{\text{corr}}$	Potencial de corrosão
ECS	Eletrodo de Calomelano Saturado
EDS	Energia Dispersiva de Raios-X
EIE	Espectroscopia de Impedância Eletroquímica
HDL	Hidróxido Duplo Lamelar
$I_{\text{corr}}$	Corrente de corrosão
$i_{\text{corr}}$	Densidade de corrente de corrosão
MEV	Microscopia Eletrônica de Varredura
SHF	Super-hidrofóbico(a)
$R_{\text{Sa}}$	Rugosidade média
$R_{\text{Sku}}$	Parâmetro Kurtosis
$R_s$	Fator de rugosidade da superfície
$R_{\text{Sk}}$	Parâmetro Skewness
$R_{\text{Sz}}$	Rugosidade média
$R_{\text{St}}$	Máxima altura do perfil de rugosidade
UFC	Unidade Formadora de Colônias
$\Delta\text{massa}\%$	Perda de massa percentual
$\Theta$	Ângulo de contato
$\Theta_A$	Ângulo de avanço
$\Theta_{\text{CB}}$	Ângulo de contato segundo Cassie-Baxter
$\Theta_R$	Ângulo de recesso
$\Theta_w$	Ângulo de contato segundo Wenzel
$\gamma_{\text{LV}}$	Tensão superficial líquido-vapor
$\gamma_{\text{SL}}$	Tensão superficial sólido-líquido
$\gamma_{\text{SV}}$	Tensão superficial sólido-vapor

## SUMÁRIO

<b>1</b>	<b>INTRODUÇÃO</b> .....	14
<b>2</b>	<b>JUSTIFICATIVA</b> .....	16
<b>3</b>	<b>OBJETIVOS</b> .....	18
3.1	OBJETIVO GERAL.....	18
3.2	OBJETIVOS ESPECÍFICOS.....	18
<b>4</b>	<b>FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA</b> .....	19
4.1	SUPER-HIDROFOBICIDADE.....	19
4.2	MOLHABILIDADE.....	22
4.3	MODELOS EMPÍRICOS.....	23
<b>4.3.1</b>	<b>Equação de Young</b> .....	23
<b>4.3.2</b>	<b>Modelo de Wenzel</b> .....	24
<b>4.3.3</b>	<b>Modelo de Cassie-Baxter</b> .....	25
4.4	DESENVOLVIMENTO DE SUPERFÍCIES SUPER-HIDROFÓBICAS.....	27
<b>4.4.1</b>	<b>Obtenção da Textura Superficial</b> .....	27
<b>4.4.2</b>	<b>Precipitação de Camada Precursora</b> .....	30
<b>4.4.3</b>	<b>Modificação Química com um Material de Baixa Energia de Superfície</b> .....	32
4.5	APLICAÇÃO DE SUPERFÍCIES SUPER-HIDROFÓBICAS.....	35
4.6	SUPER-HIDROFOBICIDADE EM SUBSTRATO DE ALUMÍNIO E SUAS LIGAS.....	37
<b>4.6.1</b>	<b>Corrosão do Alumínio e suas Ligas</b> .....	38
<b>4.6.2</b>	<b>Corrosão Induzida Microbiologicamente</b> .....	42
4.7	ENSAIOS PARA AVALIAÇÃO DE DESEMPENHO DE SUPERFÍCIES SHF.....	44
<b>5</b>	<b>METODOLOGIA</b> .....	47
5.1	SUBSTRATO.....	47
5.2	DESENVOLVIMENTO DA SUPERFÍCIE SUPER-HIDROFÓBICA.....	48
<b>5.2.1</b>	<b>Caracterização da Superfície</b> .....	48
5.3	TESTE NO REVESTIMENTO SUPER-HIDROFÓBICO.....	49
<b>5.3.1</b>	<b>Curvas de Polarização</b> .....	49
<b>5.3.2</b>	<b>Durabilidade e Estabilidade</b> .....	49
<b>5.3.3</b>	<b>Avaliação das Propriedades de <i>Anti-biofouling</i></b> .....	50

5.3.3.1	Meios de Cultura.....	51
5.3.3.2	Inóculo de <i>Pseudomonas aeruginosa</i> .....	52
5.3.3.3	Quantificação Microbiana.....	53
5.3.3.4	Caracterização da superfície por MEV e EDS.....	53
<b>6</b>	<b>RESULTADOS E DISCUSSÃO</b> .....	<b>55</b>
6.1	RUGOSIDADE OBTIDA APÓS ATAQUE ÁCIDO.....	55
<b>6.1.1</b>	<b>Análise Topográfica</b> .....	<b>55</b>
<b>6.1.2</b>	<b>Avaliação do Tempo de Ataque na Perda de Massa</b> .....	<b>60</b>
6.2	ANÁLISE DA COMPOSIÇÃO E DA MORFOLOGIA APÓS MODIFICAÇÃO QUÍMICA.....	61
<b>6.2.1</b>	<b>Ângulo de Contato e Ângulo de Inclinação</b> .....	<b>64</b>
<b>6.2.2</b>	<b>Curvas de Polarização</b> .....	<b>66</b>
6.3	ENSAIO DE ESTABILIDADE POR IMERSÃO.....	69
<b>6.3.1</b>	<b>Imersão em Água Destilada</b> .....	<b>69</b>
<b>6.3.2</b>	<b>Imersão em Solução de NaCl (3,5%)</b> .....	<b>71</b>
6.4	AVALIAÇÃO DA PROPRIEDADE <i>ANTI-BIOFOULING</i> NA PRESENÇA DE <i>PSEUDOMONAS AERUGINOSA</i> .....	75
<b>7</b>	<b>CONCLUSÕES</b> .....	<b>79</b>
<b>8</b>	<b>PERSPECTIVAS</b> .....	<b>80</b>
	<b>REFERÊNCIAS</b> .....	<b>81</b>

## 1 INTRODUÇÃO

Superfícies super-hidrofóbicas são caracterizadas por apresentarem ângulo de contato maior que 150°, fazendo com que uma gota de água role e não molhe a superfície. Este fenômeno é usado por animais e plantas para repelirem a água, promovendo o fenômeno de autolimpeza (ZHANG *et al.*, 2016a). Nos últimos anos os pesquisadores se interessaram por compreender melhor o fenômeno de super-hidrofobicidade que acontece em folhas de plantas, pena de patos e asas de insetos, visando, fabricar similar estrutura artificialmente (DARMANIN; GUITTARD, 2015; ZHANG *et al.*, 2008).

Técnicas para preparação de superfícies super-hidrofóbicas têm sido investigadas e relatadas. Vários tipos de metais e suas ligas, como cobre, alumínio, zinco, magnésio e aço, foram usados como substrato para fabricação de superfícies super-hidrofóbicas (YU *et al.*, 2018; LV *et al.*, 2015; SONG *et al.*, 2018; MOHAMED; ABDULLAH; YOUNAN, 2015). Os procedimentos de fabricação incluem dois passos: primeiro, produção de rugosidade superficial em micro/nanoescala; segundo, modificação da superfície estrutural com substâncias químicas com baixa energia de superfície (ZHANG; LV, 2015).

Kong *et al.* (2008) produziram superfícies super-hidrofóbicas com ângulo de contato de 162,7° em substrato de cobre através da imersão primeiramente em solução de NaOH para geração da rugosidade superficial e, posteriormente, em uma solução de silano para redução da energia de superfície. Já Mokhtari *et al.* (2017) realizaram anodização com H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> como eletrólito para obtenção da rugosidade superficial e posterior imersão em ácido esteárico para fabricação do revestimento super-hidrofóbico em liga de alumínio 6061. Li, Breedveld e Hess (2012) utilizaram uma solução de ácido fluorídrico para obtenção da rugosidade superficial e depositaram um filme hidrofóbico de fluoropolímero para obtenção da superfície super-hidrofóbica em aço inox.

Além de possuir propriedades de autolimpeza, os revestimentos super-hidrofóbicos também podem apresentar propriedades de anticongelamento, antirreflexão, redução de atrito, *anti-biofouling* e anticorrosão, podendo ser aplicada em diversos campos da engenharia, como nas áreas de naval, biomateriais e energia solar (SIMPSON; HUNTER; AYTUG, 2015; ZHANG *et al.*, 2008).

Devido à ampla potencialidade e gama de aplicações tecnológica, os revestimentos super-hidrofóbicos têm gerado grande interesse de pesquisadores, tanto na área acadêmica quanto em aplicações industriais. Contudo, há necessidade de aprofundamento e desenvolvimento de métodos mais simples de obtenção e de menor custo de fabricação desse

tipo de superfície, e melhor compreensão das propriedades específicas, como: morfologia, rugosidade e química superficial, as quais afetam a molhabilidade e a estabilidade do revestimento (MOHAMED; ABDULLAH; YOUNAN, 2015).

Logo, este trabalho teve como objetivo avaliar a melhor condição de obtenção do revestimento super-hidrofóbico em liga de alumínio 5052 em função do tempo de ataque com solução de ácido clorídrico, através das análises morfológicas, dos parâmetros de rugosidade e dos ângulos de contato e de inclinação e, posteriormente, avaliação da resistência à corrosão e da propriedade de *anti-fofouling* dos revestimentos obtidos.

## 2 JUSTIFICATIVA

A corrosão tem sido um grande problema nas mais variadas atividades, como por exemplo, nas indústrias química e petrolífera, nos meios de transportes aéreo, ferroviário, metroviário, marítimo, rodoviário, nos sistemas de comunicação, na medicina (ortopedia) e na odontologia (restaurações metálicas, aparelhos de prótese). A corrosão pode ocasionar falhas prejudiciais tanto à saúde humana e à segurança de pessoas, como também riscos ao meio ambiente e à sustentabilidade ambiental (GENTIL, 2011).

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 (RIBEIRO, 2014). Quando ainda envolve a corrosão microbiológica, os custos englobam produtos químicos como biocidas.

Dessa forma, a busca por materiais cada vez mais resistentes à corrosão tem sido demandada. O aço carbono é o mais usado na indústria de maneira geral. Aproximadamente 20% do aço produzido é direcionado à reposição de partes de equipamentos, peças ou instalações atingidas pelo processo de corrosão. Visto que diversos setores industriais sofrem com os danos ocasionados pela corrosão, torna-se de elevado interesse investigar o comportamento de outros materiais, como aqueles com revestimento super-hidrofóbicos, que possam atender às necessidades e métodos de proteção anticorrosiva eficientes (GENTIL, 2011).

O alumínio e suas ligas tem apresentado uma crescente importância na engenharia de materiais, pois têm sido aplicados cada vez mais na engenharia estrutural, como em materiais espaciais, revestimentos, pontes, em estruturas situadas em ambiente úmido e na indústria de transportes, devido a sua condutividade térmica e elétrica, baixa densidade, aparência estética, excelente usinabilidade, fácil acessibilidade e resistência à corrosão (FENG; MOU; CHEN, 2016; VEYS-RENAUX; CHAHBOUN; ROCCA, 2016; SU; YOUNG; GARDNER, 2016; OLAKAMI; COCHRANE; DALGARNO, 2015).

Todavia, o estado de passivação do alumínio e suas ligas pode ser alterado por fatores severos, como a presença de íons halogenetos, temperatura e pH muito alcalino. A presença de íons halogenetos, especialmente íons cloretos ( $\text{Cl}^-$ ), dissolvidos em água pode penetrar na camada de óxido natural da liga de alumínio e destruir a passividade do material metálico em pontos localizados (GENTIL, 2011).

Logo, na pilha ativo-passivo formada, a área anódica é localizada em pontos onde a passividade foi destruída e estas áreas são muito pequenas em relação à área catódica, havendo

aceleração da corrosão nestes pontos, podendo ocasionar um grande impacto ambiental especialmente em meios marinhos (WOLYNEC, 2003).

Outro tipo de corrosão que pode acontecer com o alumínio e suas ligas é conhecida como corrosão induzida microbiologicamente (CIM), causada pelo processo de fixação de micro-organismos a uma superfície disponível e subsequente desenvolvimento de biofilme, podendo provocar problemas industriais, como entupimento de filtros e válvulas, aumento nos custos de bombeamento, risco de contaminação de produtos e redução na vida útil dos equipamentos, e de saúde, como infecção por bactérias ou fungos. (FENG *et al.*, 2018; RODRIGUES *et al.*, 2013).

Estudando uma maneira de prevenir doenças infecciosas em ambiente hospitalar, VILLANUEVA *et al.* (2014) relataram aumento na aderência de *Pseudomonas aeruginosa* em substrato de alumínio de 24 para 48 horas. Outrora, SAMUEL *et al.* (2015) também relataram a presença de *Pseudomonas aeruginosa* em tanque de combustível de avião, onde a corrosão do alumínio é um dos problemas associado a contaminação microbiológica.

Motivado pelo efeito de repelência à água da folha de lótus, as superfícies super-hidrofóbicas têm sido estudadas como alternativa de inibir ambas formas de corrosão, visto que 90% da natureza dos processos de corrosão ocorrem em meio aquoso (WOLYNEC, 2003). Quando exposto ao meio corrosivo, o revestimento super-hidrofóbico, a partir de uma estrutura hierárquica de rugosidade em micro-nanoescala, pode facilmente armazenar uma quantidade de ar dentro dos vales de rugosidade, prevenindo que micro-organismos e íons cloretos dissolvidos em água possam atacar a superfície do substrato metálico (MOHAMED; ABDULLAH; YOUNAN, 2015).

A redução da presença do eletrólito aquoso na superfície do material pode inviabilizar o processo de corrosão, pois se o eletrólito não atingir o substrato, não haverá formação de pilha eletroquímica e de biofilme.

Portanto, a super-hidrofobicidade tem demonstrado uma grande relevância para aplicações de proteção anticorrosiva no setor industrial, principalmente, no setor petroquímico (ALBUQUERQUE; ANDRADE; NEVES, 2014).

### 3 OBJETIVOS

Os objetivos geral e específicos foram definidos de acordo com as metas ou o propósito que se desejou alcançar durante o trabalho, especificados logo a seguir.

#### 3.1 OBJETIVO GERAL

Desenvolver e avaliar a melhor condição de obtenção de revestimentos super-hidrofóbicos aplicados sobre a liga de alumínio 5052, por meio da modificação da superfície em três etapas (ataque ácido, tratamento com nitrato de zinco em solução alcalina e aplicação de agente redutor de energia de superfície), visando alcançar uma estrutura morfológica micro-nanométrica e com propriedades de autolimpeza, resistência à corrosão, *anti-biofouling* e durabilidade.

#### 3.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Avaliar o tempo de ataque na perda de massa da liga de alumínio 5052 em função do tempo de exposição ao tratamento ácido;
- Analisar a rugosidade superficial da liga de alumínio 5052 antes e após ataque ácido;
- Analisar a morfologia da superfície para cada etapa de fabricação da superfície super-hidrofóbica em liga de alumínio 5052;
- Caracterizar as superfícies como super-hidrofóbicas pela medição do ângulo de contato;
- Avaliar a propriedade de autolimpeza das superfícies super-hidrofóbicas pela medição do ângulo de inclinação;
- Avaliar a durabilidade e estabilidade do revestimento, pela imersão dos corpos de prova, em água destilada e em solução aquosa salina;
- Avaliar a propriedade anticorrosiva das superfícies super-hidrofóbicas em meio salino, e de *anti-biofouling* na presença de *Pseudomonas aeruginosa* em grande quantidade.

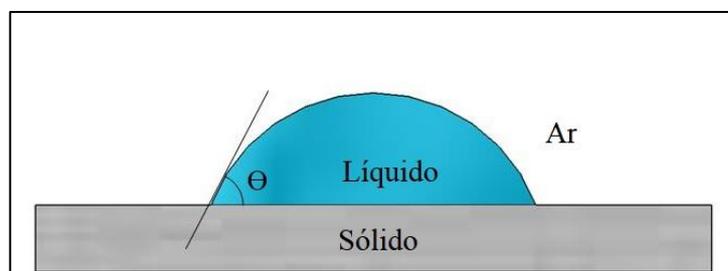
## 4 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

Este capítulo descreve a fundamentação teórica necessária para o desenvolvimento deste trabalho, abordando aspectos relativos ao conceito de super-hidrofobicidade e de molhabilidade; modelos que explicam essas propriedades; métodos de obtenção de superfícies super-hidrofóbicas e suas aplicações; estabilidade de superfícies SHF em meios corrosivos e viabilidade do uso de superfícies SHF como método de proteção anticorrosiva e de *anti-biofouling* em alumínio e suas ligas.

### 4.1 SUPER-HIDROFOBICIDADE

Uma superfície é dita super-hidrofóbica (SHF) quando o ângulo de contato é superior a  $150^\circ$ , fazendo com que uma gota de água role e não molhe a superfície. O ângulo de contato é o ângulo ( $\Theta$ ) entre a interface líquido-sólido e a linha tangente no ponto de contato do sólido, líquido e gás conforme mostra a Figura 1 (OTITOJU; AHMAD; OOI, 2017).

**Figura 1.** Ângulo de contato



Fonte: AUTOR

Os estudos de super-hidrofobicidade se iniciaram na década de 90 através da participação de um grande número de pesquisadores que se propuseram a entender o funcionamento, a estrutura e os princípios de superfícies autolimpantes que ocorrem na natureza como na folha de Lótus, em asas de borboletas, nas escamas de peixes, na pele de tubarões, olhos de mosquitos, entre outros (ZHANG *et al.*, 2016b).

Uma superfície SHF não significa apenas alto ângulo de contato, mas também baixo ângulo de histerese. A baixa histerese do ângulo de contato de uma superfície SHF é responsável pelas propriedades autolimpantes, o que significa que a gota d'água pode facilmente rolar e

remover a poeira da superfície. A Figura 2 ilustra o efeito de autolimpeza em uma folha de lótus da espécie *Nelumbo nucifera*.

A histerese do ângulo de contato pode ser medida pela diferença do ângulo de avanço ( $\Theta_A$ ) e de recesso ( $\Theta_R$ ), assim que a gota começar a rolar em uma superfície inclinada, como mostra a Figura 3. Quando o ângulo de inclinação (AI) do substrato é menor que  $10^\circ$ , significa que a superfície é autolimpante (ERAL; MANNETJE; OH, 2013; ZHANG *et al.*, 2008).

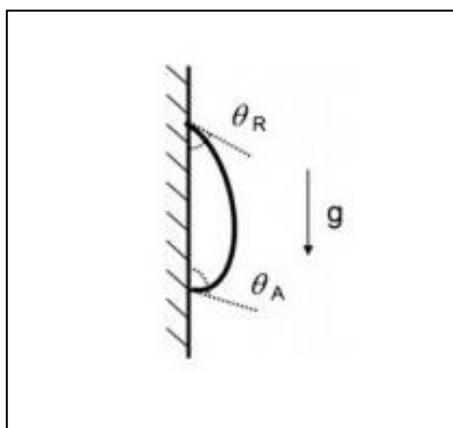
**Figura 2.** Ilustração da autolimpeza em folha de Lotus.



Fonte: DARMANIN; GUITTARD, 2015

A Figura 4 ilustra uma aplicação de autolimpeza em vidro revestido com um fino filme super-hidrofóbico, a área super-hidrofóbica (à direita) repele a lama, enquanto a área não revestida (à esquerda) fica recoberta pela sujeira.

**Figura 3.** Ângulo de avanço ( $\Theta_A$ ) e de recesso ( $\Theta_R$ ) baseado numa a inclinação de  $90^\circ$  do substrato com a horizontal.



Fonte: ERAL; MANNETJE; OH, 2013

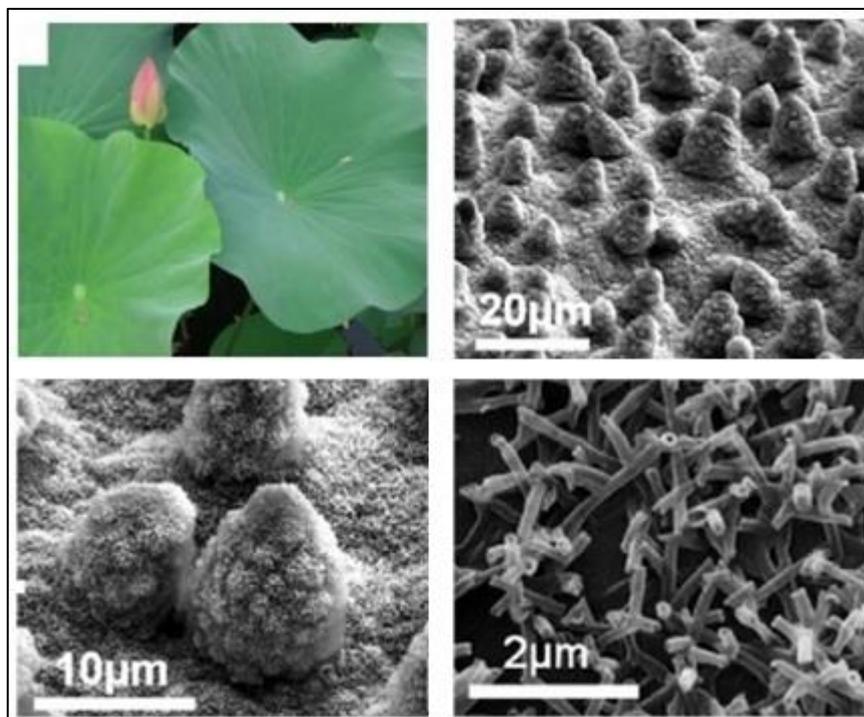
**Figura 4.** Exemplo de aplicação de autolimpeza.



Fonte: SIMPSON; HUNTER; AYTUG, 2015

Através de caracterizações realizadas na folha de Lótus, foi possível constatar a presença de uma estrutura binária hierárquica, como mostra a Figura 5, formada pela presença de micro-rugosidade devido à característica da própria epiderme da folha e, além disso, uma segunda rugosidade, em escala nanométrica, composta por uma estrutura lipídica de cera em formato tridimensional (DARMANIN; GUITTARD, 2015).

**Figura 5.** Estrutura hierárquica da Folha de Lotus (*Nelumbo nucifera*) em diferentes magnificações.



Fonte: DARMANIN; GUITTARD, 2015

O fenômeno de super-hidrofobicidade está diretamente relacionado aos conceitos de molhabilidade e tensão superficial, que serão relatos a seguir.

#### 4.2 MOLHABILIDADE

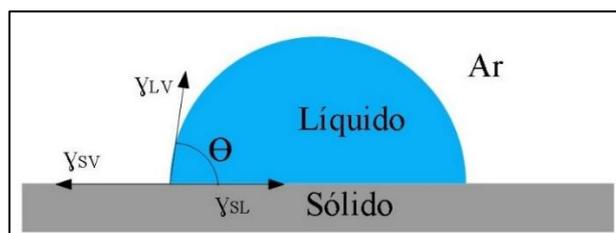
A molhabilidade é a capacidade de o líquido manter contato com uma superfície sólida resultante das interações intermoleculares quando os dois estão em contato. É considerada uma importante característica da superfície sólida, a qual pode ser controlada pela composição química e estrutura geométrica da superfície (OTITOJU; AHMAD; OOI, 2017).

A importância do controle das propriedades de molhabilidade está na ampla variedade de aplicações práticas, como proteção das superfícies contra intempéries climáticas como precipitação e condensação d'água, redução de adesão de partículas de poeira, revestimentos à prova d'água, eficiência de lubrificação de sistemas com partes móveis e redução de desgaste de peças sólidas submetidas a escoamento de fluidos (líquidos e gasosos) (OLIVEIRA, 2011).

Quando uma gota é depositada sobre um sólido existem três tensões superficiais: líquido-vapor ( $\gamma_{LV}$ ) sólido-líquido ( $\gamma_{SL}$ ) e sólido-vapor ( $\gamma_{SV}$ ). Tensão superficial é a força que atua para reduzir a área superficial, possui a mesma grandeza da energia de superfície, dada por força por unidade de comprimento (N/m) ou energia por unidade de área ( $J/m^2$ ). O balanço entre estas três forças determina a molhabilidade do líquido sobre o sólido de acordo com a Figura 6 (SHIRTCLIFFE *et al.*, 2010).

Quando o volume de uma gota líquida ajusta livremente sua forma, isto é feito para minimizar sua energia de superfície livre e sua forma tende a ser de uma esfera, pois é a de menor área superficial. Contudo, o tamanho e o formato da gota podem ser distorcidos pela gravidade e a interação entre o líquido e o sólido. A gravidade é cada vez mais dominante conforme maior for o tamanho do líquido, caso contrário, a tensão superficial torna-se cada vez mais dominante (SHIRTCLIFFE *et al.*, 2010).

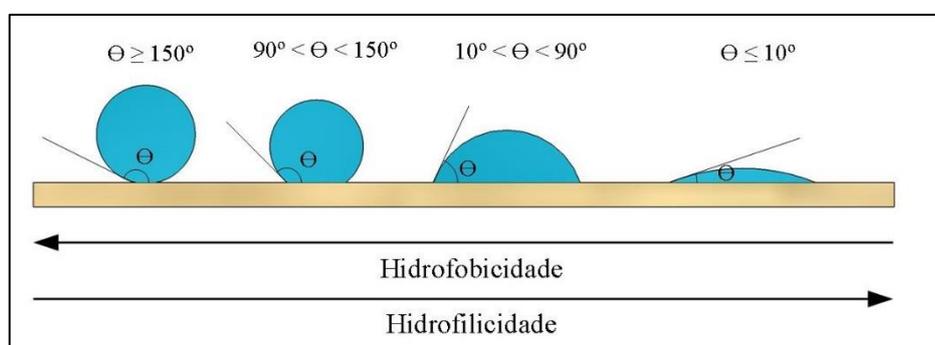
**Figura 6.** Forças atuando no equilíbrio da gota líquida sobre um substrato sólido.



Fonte: AUTOR

O comportamento da molhabilidade de uma superfície pode ser classificado em 4 regimes, de acordo com o valor do ângulo de contato, como mostra a Figura 7. Para  $\Theta \leq 10^\circ$  a superfície é classificada como super-hidrofílica, quando  $10^\circ < \Theta < 90^\circ$  a superfície passa a ser denominada de hidrofílica. Nesses dois regimes, a molhabilidade é considerada elevada e o líquido espalha-se na superfície devido à alta interação entre o líquido e o sólido. Já para  $90^\circ < \Theta < 150^\circ$ , a superfície é classificada como hidrofóbica e quando  $\Theta \geq 150^\circ$  a superfície é denominada super-hidrofóbica. Nessa última condição, a força de aderência do líquido no sólido é tão baixa, que o líquido fica com o formato de uma esfera devido a maior força de coesão (YAN; YUANHAO; HONGXING, 2015).

**Figura 7.** Caracterização da superfície de acordo com o valor do ângulo de contato.



Fonte: AUTOR

### 4.3 MODELOS EMPÍRICOS

Baseado em dados experimentais, alguns modelos empíricos foram propostos para ilustrar as propriedades de molhabilidade da superfície, que levam ao entendimento da relação entre sólido e líquido com a repelência da água, tais modelos são: Young, Wenzel e Cassie-Baxter. Pode também ser extraído desses modelos que a combinação apropriada de uma rugosidade superficial e de materiais de baixa energia de superfície é responsável pela super-hidrofobicidade.

#### 4.3.1 Equação de Young

Quando uma gota é depositada sobre uma superfície, as três tensões superficiais atingirão uma condição de equilíbrio, dando forma à gota. De acordo com a Figura 6, no modelo bidimensional, a componente horizontal das tensões superficiais apresenta magnitude de  $\gamma_{SL}$ ,

$\gamma_{SV}$  e  $\gamma_{LV} \cos\Theta$ , onde  $\Theta$  é o ângulo de contato instantâneo (CELIA *et al.*, 2013). Na condição de equilíbrio as tensões superficiais podem ser descritas através da Equação de Young, que é representada nas equações 1 e 2, apresentadas a seguir.

$$\gamma_{SV} = \gamma_{SL} + \gamma_{LV} \cos\Theta \quad (1)$$

$$\cos\Theta = (\gamma_{SV} - \gamma_{SL}) / \gamma_{LV} \quad (2)$$

A equação de Young é válida para superfícies lisas e planas, pois para uma condição de superfície rugosa, o ângulo de contato de avanço e recesso assumiria valores locais diferentes com o avanço sobre os picos de rugosidade. A ocorrência do ângulo de histerese é associada a defeitos na superfície, como rugosidade e heterogeneidade química da superfície. Como toda superfície apresenta defeitos e imperfeições que contribuem para rugosidade superficial, os dois próximos modelos foram desenvolvidos considerando essas condições superficiais (MORTAZAVI; KHONSARI, 2017).

#### 4.3.2 Modelo de Wenzel

Comparado a uma superfície plana, a área interfacial envolvida em uma superfície rugosa é maior. Wenzel propôs um modelo para descrever o ângulo de contato ( $\Theta_w$ ) de uma gota sobre a superfície rugosa com uma interface homogênea sólido-líquido, relacionando ao ângulo de contato descrito pela equação de Young (MORTAZAVI; KHONSARI, 2017).

Para esta proposição, Wenzel também definiu o fator de rugosidade ( $R_s$ ) como a relação entre a área da superfície rugosa ( $A_r$ ) com a respectiva projeção da área da superfície plana ( $A_p$ ). O fator de rugosidade e o ângulo de contato para superfície rugosa estabelecidos pelo modelo de Wenzel, são descritos, respectivamente, pelas equações 3 e 4 (OBERLI *et al.*, 2014).

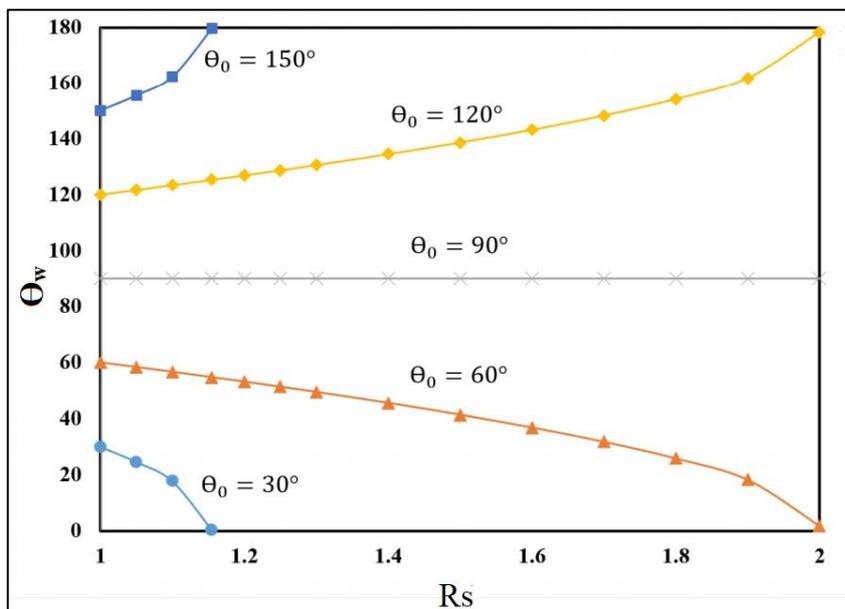
$$R_s = A_r/A_p > 1 \quad (3)$$

$$\cos\Theta_w = R_s \cos\Theta \quad (4)$$

A equação de Wenzel leva em consideração que a gota quando depositada sobre a superfície rugosa, o líquido preenche todo o espaço das escavações da rugosidade. Para uma superfície hidrofóbica ( $\Theta > 90^\circ$ ), conforme aumento do valor de  $R_s$ , maior se tornará o efeito

de hidrofobicidade, contudo superfícies rugosas hidrofílicas apresentam efeito contrário, decrescendo  $\Theta_w$  para  $0^\circ$  com o aumento da rugosidade, como se pode observar na Figura 8 (CELIA *et al.*, 2013).

**Figura 8.** Variação do ângulo de contato de Wenzel ( $\Theta_w$ ) em função do fator de rugosidade ( $R_s$ ) conforme valor de  $\Theta$ .



Fonte: MORTAZAVI; KHONSARI, 2017

#### 4.3.3 Modelo de Cassie-Baxter

Cassie e Baxter propuseram outro modelo para superfície heterogêneas compostas de duas frações: a primeira com a fração superficial  $f_1$  e ângulo de contato  $\Theta_1$  e a outra com  $f_2$  e  $\Theta_2$ , respectivamente. A equação 5 descreve a relação do ângulo de contato para interfaces heterogêneas (MORTAZAVI; KHONSARI, 2017):

$$\cos\Theta_{CB} = f_1 \cos\Theta_1 + f_2 \cos\Theta_2 \quad (5)$$

Diferentemente do modelo de Wenzel, no modelo de Cassie-Baxter, a gota é suspensa sobre a rugosidade superficial, pois a gota passa a estar em contato com o substrato e o ar, assim como mostra a Figura 9. Logo, a equação (5) leva em consideração a relativa contribuição do substrato e do ar para o ângulo de contato. Portanto, a fração 1 pode ser representada pela interface sólido-líquido e a 2 pela interface líquido-ar (equação 6), onde  $f_{SL} + f_{LV} = 1$ .

$$\cos\theta_{CB} = f_{SL} \cos\theta_{SL} + f_{LV} \cos\theta_{LV} \quad (6)$$

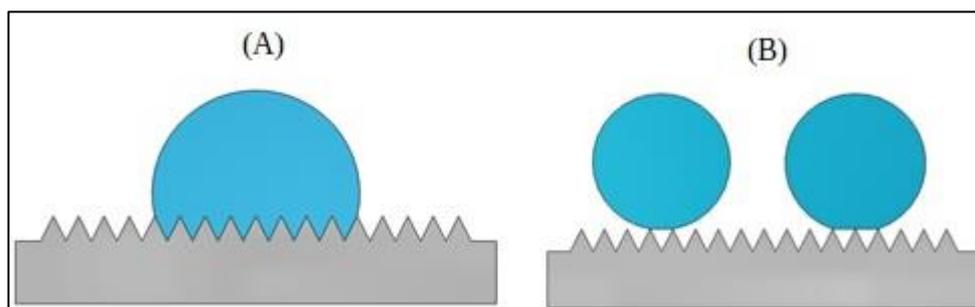
Substituindo a equação (4) na equação (6), chega-se a uma nova expressão (equação 7) para o modelo de Cassie-Baxter.

$$\cos\theta_{CB} = f_{SL} R_s \cos\theta + f_{LV} \cos\theta_{LV} \quad (7)$$

$\cos\theta_{LV} = -1$ , pois o ângulo de contato do líquido com o ar é de  $180^\circ$ , visto que o ar é absolutamente hidrofóbico, amplificando o efeito de hidrofobicidade na superfície (MOHAMED; ABDULLAH; YOUNAN, 2015). Portanto, a equação 8 apresenta a expressão final segundo o regime de Cassie-Baxter.

$$\cos\theta_{CB} = f_{SL} R_s \cos\theta - f_{LV} \quad (8)$$

**Figura 9.** Ilustração do estado da gota de acordo com os modelos (A) Wenzel e (B) Cassie-Baxter.



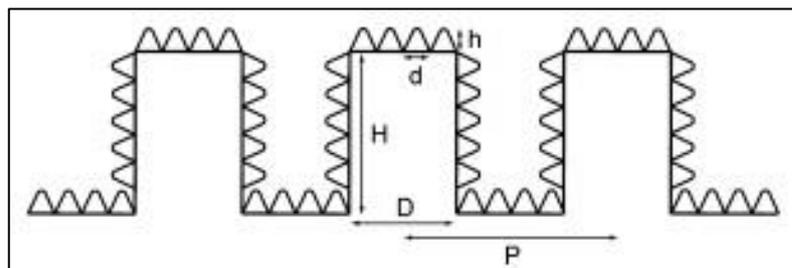
Fonte: AUTOR

Pela equação (8) é possível notar que o aumento de  $f_{LV}$ , também leva ao aumento do ângulo de contato para ambas condições de superfície, seja hidrofílica ou hidrofóbica. De acordo com MAMUR (2013), apenas o regime Cassie-Baxter é essencial para a super-hidrofobicidade. A desestabilização da interface heterogênea pode levar ao regime de Wenzel. A transição entre os regimes de Wenzel e Cassie-Baxter depende do tamanho da gota e dos parâmetros de rugosidade. Para uma estabilidade das três interfaces é preciso de uma estrutura hierárquica em micro e nanoescala. A micro-rugosidade resiste ao efeito de capilaridade, enquanto a nano-rugosidade previne que nanogotas condensem e preencham os vales entre as rugosidades (BRUSHAN, 2012).

BRUSHAN (2012) relata em seu trabalho sobre superfícies estruturadas por bioinspiração, como seria uma estrutura hierárquica ideal, apresentada na Figura 10. Baseado

no modelo de transição entre os regimes de Wenzel e Cassie-Baxter, para uma gota com raio de 1 mm, por exemplo, quanto a microescala, o valor da altura  $H$  seria na ordem 30  $\mu\text{m}$ , com diâmetro  $D$  de 15  $\mu\text{m}$  e a separação entre as escavações  $P$  na ordem de 130  $\mu\text{m}$ . Para a nanoescala, a altura  $h$  do vale seria na ordem 10 nm e o diâmetro  $d$  na ordem de 100 nm.

**Figura 10.** Esquemática da estrutura de uma superfície hierárquica ideal.



Fonte: BRUSHAN, 2012

#### 4.4 DESENVOLVIMENTO DE SUPERFÍCIES SUPER-HIDROFÓBICAS

Uma variedade de materiais pode ser usada como substratos para fabricação de superfícies super-hidrofóbicas, incluindo materiais orgânicos e inorgânicos. Nos materiais orgânicos, como os polímeros, que já são inerentemente hidrofóbicos, a fabricação da rugosidade superficial é o principal foco. Para materiais inorgânicos, como os metais, que são geralmente hidrofílicos, a superfície deve passar por um tratamento subsequente de rugosidade superficial e modificação química por um material de baixa energia de superfície (MOHAMED; ABDULLAH; YOUNAN, 2015; OTITOJU; AHMAD; OOI, 2017). Neste último caso a preparação de superfícies SHF pode ser representada em três etapas:

- i. Fabricação de rugosidade superficial;
- ii. Precipitação de camada precursora;
- iii. Modificação química com um material de baixa energia de superfície.

##### 4.4.1 Obtenção da Textura Superficial

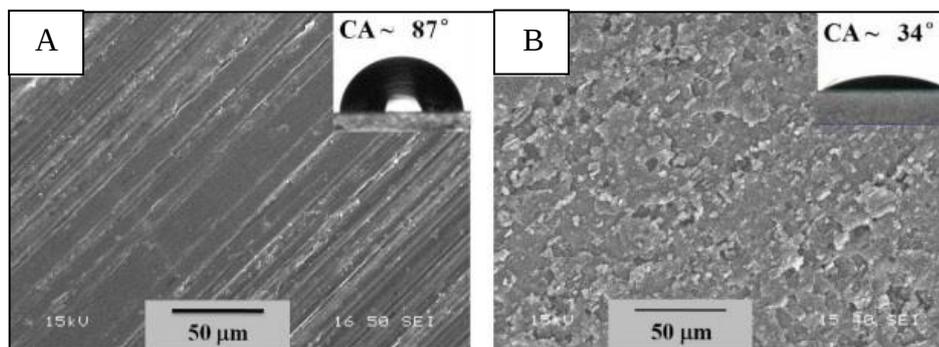
Nos últimos anos, vários métodos têm sido desenvolvidos para obtenção de rugosidade visando a fabricação de superfícies SHF, como deposição eletroquímica (YIN *et al.*, 2016), deposição química de vapor (OZKAN *et al.*, 2016), anodização (ZHENG *et al.*, 2016),

eletrospinning (OTITOJU; AHMAD; OOI, 2017), laser (TA *et al.*, 2016) e ataque químico (RUAN *et al.*, 2012).

Cada método de fabricação tem suas próprias vantagens e desvantagens. O presente trabalho optou pelo ataque químico ao substrato metálico por ser um método de implementação simples, de baixo consumo de energia e por apresentar rugosidade superficial homogênea.

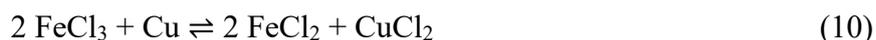
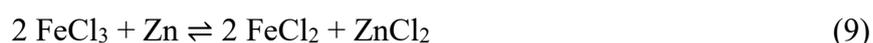
HUANG, SARKAR e CHEN (2015) produziram rugosidade em liga de alumínio 6061 através do ataque químico com NaOH (1 M) e encontraram uma superfície rugosa homogênea, como mostra a Figura 11. Os pesquisadores relacionaram o aumento da rugosidade com o decréscimo do ângulo de contato de 87° para 34° de acordo com o modelo de Wenzel (equação 4).

**Figura 11.** Imagem de MEV da superfície da liga de alumínio 6061 (A) inicial; (B) após ataque com NaOH.

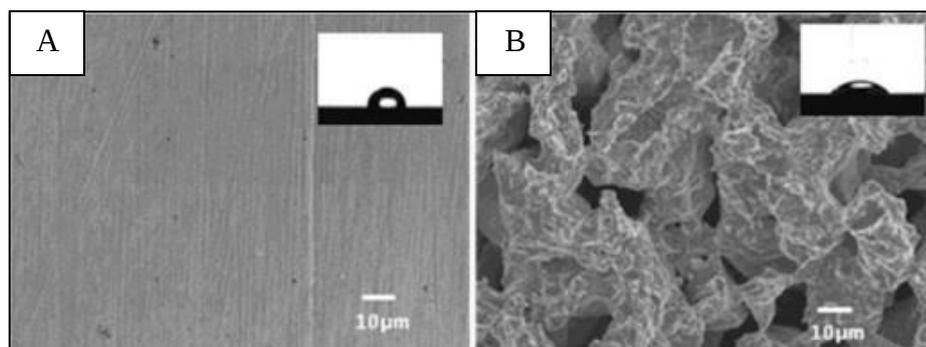


Fonte: HUANG; SARKAR; CHEN, 2015

Resultados semelhantes aos de HUANG, SARKAR e CHEN (2015) foram encontrados por JIE *et al.* (2016), que obtiveram rugosidade em substrato de latão (liga Zn-Cu) pela imersão por 45 minutos em uma solução de FeCl<sub>3</sub>(10% m/V) e HCl (35% m/V), como mostra a Figura 12. Os pesquisadores relataram que a rugosidade formada foi proveniente da dissolução do Zn e do Cu em solução de FeCl<sub>3</sub> conforme as equações 9 e 10:

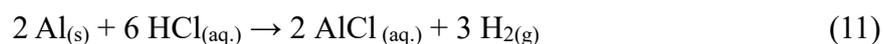


**Figura 12.** Imagens de MEV da superfície do latão (A) antes do tratamento químico; (B) após tratamento químico.

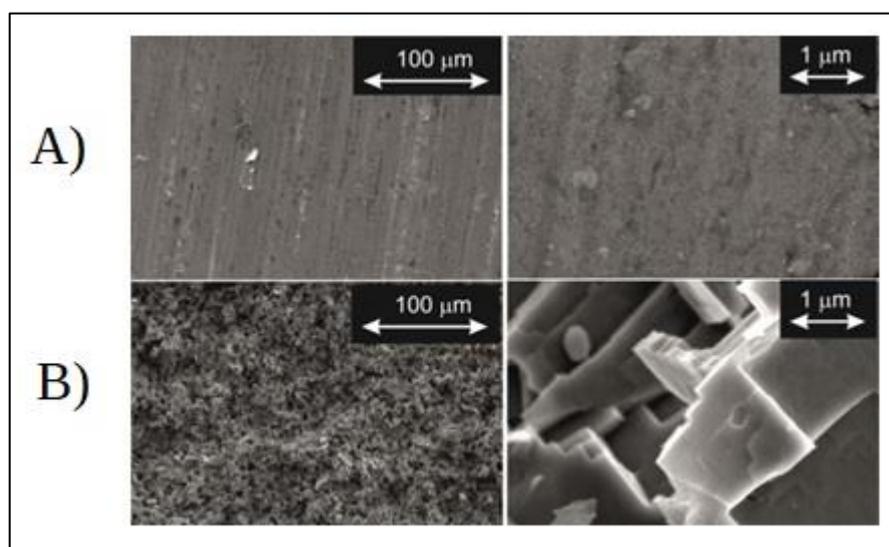


Fonte: JIE *et al.*, 2016

RUIZ-CABELLO *et al.* (2017) avaliaram a rugosidade em alumínio puro pelo tratamento químico com HCl (4M) por 8 minutos. A Figura 13 mostra a rugosidade encontrada pelos pesquisadores, representada pelas escavações em microescala, obtidas pela corrosão do alumínio, na presença do ácido, dada pela equação (11):



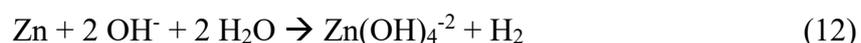
**Figura 13.** Imagens de MEV da superfície do alumínio (A) sem tratamento; (B) após tratamento químico.



Fonte: RUIZ-CABELLO *et al.*, 2017

A desvantagem do tratamento químico é que a rugosidade é obtida a partir do dano provocado sobre a superfície do substrato. Preocupados com a degradação do substrato, XIANG *et al.* (2017) primeiramente depositaram um revestimento de Zn-Ni por eletrodeposição, para

prevenir a corrosão na superfície do substrato de aço e, posteriormente, estudaram a rugosidade em função do tempo de imersão em solução de NaOH (1 M). Pelas análises de EDS, os pesquisadores relataram que o aumento do tempo de imersão, tornou menor a porcentagem de zinco na superfície, devido à corrosão do zinco na presença da base, representada pela equação (12).

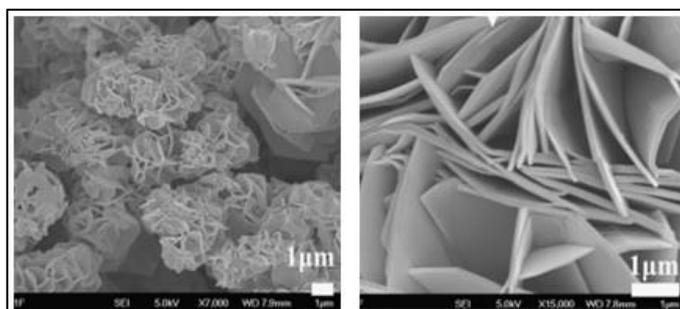


#### 4.4.2 Precipitação de Camada Precursora

Conforme a técnica utilizada para fabricação de rugosidade superficial, é preciso de uma etapa secundária para completar a formação de uma estrutura binária hierárquica. Logo, a precipitação de uma camada precursora sobre um substrato tem como objetivo principal a obtenção de uma porosidade nanométrica, a partir de uma superfície rugosa em escala micrométrica.

GUO, WANG e WANG (2011) empregaram a técnica de tratamento químico por 1 minuto com uma solução de 1,5M de NaOH para fabricação de rugosidade em microescala. Para obtenção de uma estrutura binária hierárquica, os pesquisadores imergiram os corpos de prova em solução de  $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  em meio alcalino a  $70^\circ\text{C}$  por 3 horas, obtendo um revestimento poroso com morfologia de flores de parede nanométricas distribuídas ao longo da superfície, como mostra a Figura 14.

**Figura 14.** Imagens de MEV da morfologia do depósito de hidrotalcita em diferentes magnificações.

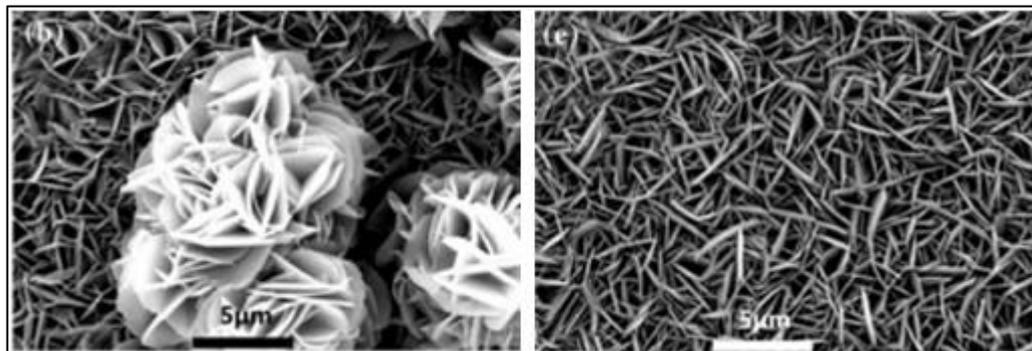


Fonte: GUO; WANG; WANG, 2011

Morfologia semelhante a encontrada por GUO, WANG e WANG (2011) foi obtida por ZHANG *et al.* (2012), como pode ser observado pela Figura 15. Ambos os trabalhos associaram

esses depósitos à formação de óxido de zinco e camadas lamelares de hidrotalcita, sendo formados a partir da reação do nitrato de zinco na presença de hidróxido de amônio na superfície do substrato de alumínio.

**Figura 15.** Imagens de MEV da morfologia do depósito de hidrotalcita.



Fonte: ZHANG *et al.*, 2012

As hidrotalcitas, também conhecidas como hidróxidos duplos lamelares (HDL), são formadas a partir da precipitação de soluções aquosas contendo cátions metálico com uma base. Apresentam como composição química a fórmula geral  $[M^{+2}_{1-x} M^{+3}_x (OH)_2]^{+x} A^{-m}_{x/m} \cdot nH_2O$ , sendo  $M^{+2}$  um cátion metálico divalente;  $M^{+3}$  um cátion trivalente;  $A^{-m}$  um ânion intercalado com carga  $m$ ;  $x$  a razão entre os cátions di e trivalentes e  $n$  o número de mols de água (BOTAN *et al.*, 2015; DA CONCEIÇÃO *et al.*, 2007).

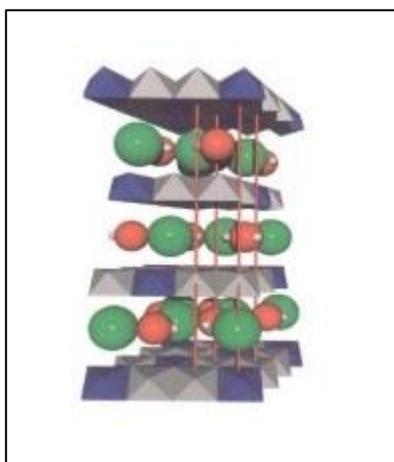
As estruturas dos HDLs podem ser representadas pela estrutura da brucita ( $Mg(OH)_2$ ), no qual os cátions magnésio estão localizados no centro de octaedros e as hidroxilas em cada vértice. Quando alguns íons  $Mg^{2+}$  são substituídos por íons trivalentes, a lamela passa a apresentar uma carga residual positiva. Para que o sistema adquira a eletroneutralidade, é necessária a presença de ânions entre as lamelas, que juntamente com moléculas de água promovem o empilhamento das camadas do hidróxido duplo com um domínio interlamelar (CUNHA *et al.*, 2010).

A Figura 16 representa a estrutura esquemática dos HDLs. O octaedro azul representa o cátion trivalente e o octaedro branco o cátion divalente. O mesmo posicionamento dos cátions da primeira lamela só se repete na quarta lamela. As moléculas de  $H_2O$  (esferas vermelhas e brancas) e o ânion de compensação (esferas verdes) ocupam a região interlamelar (DE JESUS, 2010).

A maioria dos HDLs sintéticos apresenta célula unitária romboédrica e, com muito menor frequência, célula hexagonal; apenas os HDL com proporção  $M^{+2}/M^{+3}$  igual a 1 apresentam célula unitária ortorrômbica (CUNHA *et al.*, 2010).

Por apresentar uma morfologia porosa capaz de aumentar a área superficial e propriedade adsorvente, os HDLs são muito utilizados como precursores ou suporte para catalisadores. Portanto, para efeito de super-hidrofobicidade, o depósito de hidrotalcita sobre o substrato prepara a superfície para interação com o agente redutor de energia de superfície, na etapa seguinte.

**Figura 16.** Arranjo das camadas interlamelares da hidrotalcita

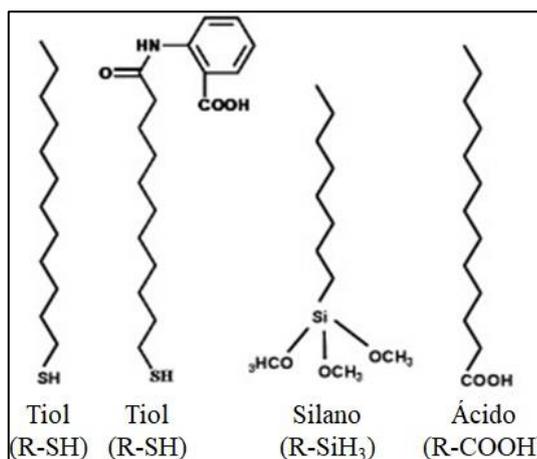


Fonte: DE JESUS, 2010

#### 4.4.3 Modificação Química com um Material de Baixa Energia de Superfície

Para fabricação de superfície super-hidrofóbicas, vários revestimentos de baixa energia de superfície têm sido estudados para modificar, principalmente, as superfícies rugosas inorgânicas. A Figura 17 apresenta algumas das moléculas orgânicas mais utilizadas como agente redutor de energia de superfície.

**Figura 17.** Exemplos de moléculas reativas para modificação da energia de superfície.



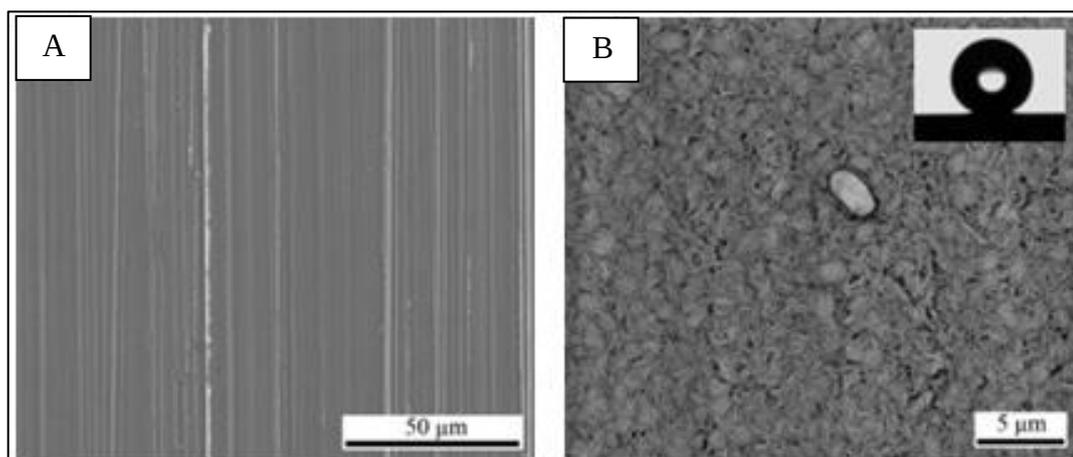
Fonte: ZHANG *et al.*, 2008

O grupo funcional (tiol, silano e ácido carboxílico) das moléculas orgânicas interage com a superfície rugosa do substrato, servindo como âncora, e a cadeia carbônica, de caráter hidrofóbico, direciona-se de forma oposta, para fora da superfície, proporcionando a redução da energia de superfície e repelência à água.

Diversas metodologias de como aplicar o agente redutor de energia de superfície sobre o substrato têm sido desenvolvidas. RUIZ-CABELLO *et al.* (2017), após ataque químico com HCl (4M) nos substratos de alumínio, utilizaram também outras moléculas orgânicas para obtenção da condição de super-hidrofobicidade. Uma solução de fluoropolímeros foi preparada pelos pesquisadores e, posteriormente, pulverizada nas amostras por duas vezes. Após a segunda camada de revestimento, as amostras foram submetidas à secagem à 100°C por 15 minutos. Uma segunda solução foi preparada pelos pesquisadores contendo silano e 50 µL dessa solução foram colocados em forma de gota dentro de um dessecador à vácuo na presença das amostras de alumínio durante uma noite. Depois, as amostras foram removidas do dessecador e estavam prontas para uso.

KANG e LI (2017), estudando a super-hidrofobicidade em liga de magnésio AZ31, imergiram os corpos de prova em uma solução etanólica de nitrato de cério (0,05M) contendo ácido esteárico (0,1M) para realização da eletrodeposição por 10 minutos com a voltagem de 10 V. A Figura 18 apresenta as imagens obtidas pelos pesquisadores da modificação da morfologia, iniciando de uma condição de superfície lixada para a obtenção de uma estrutura porosa, com ângulo de contato de 150,2°.

**Figura 18.** Imagens de MEV da superfície da liga de magnésio AZ31 (A) lixada; (B) após procedimento SHF.



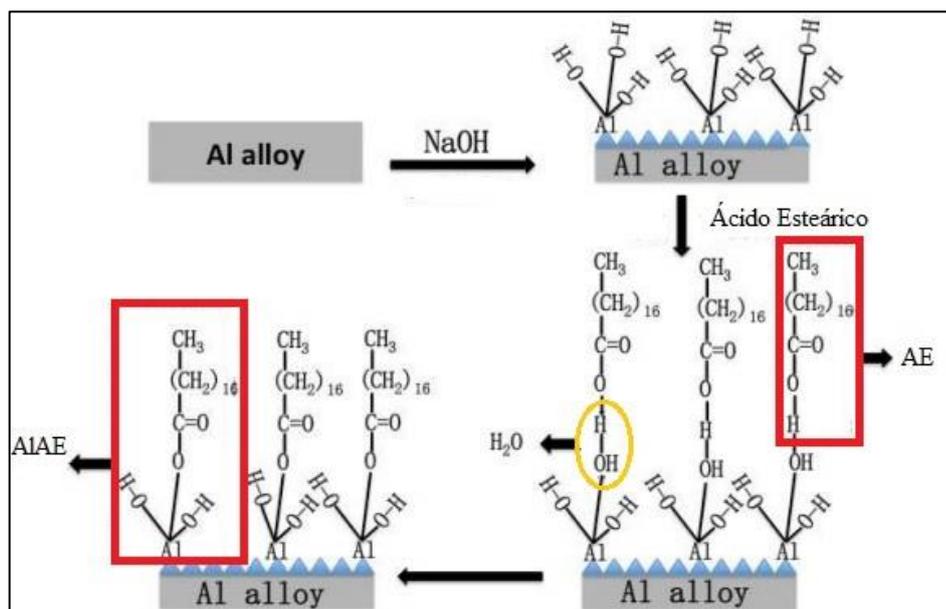
Fonte: KANG; LI, 2017

ZHENG *et al.* (2016), após procedimento de obtenção de rugosidade por anodização, fabricaram superfícies super-hidrofóbicas pela imersão dos corpos de prova em solução de ácido mirístico por 30 minutos à 70°C. Em seguida, as amostras foram aquecidas em forno por 1 hora a 80°C para fixação das moléculas orgânicas e remoção do solvente. Os pesquisadores relataram que conseguiram obter superfícies com ângulo de contato de 155°.

HUANG, SARKAR e CHEN (2015), após tratamento químico com NaOH (0,1M) na liga de alumínio 6061, produziram superfícies super-hidrofóbicas através da imersão em ácido esteárico (0,01M) a temperatura ambiente. Os pesquisadores ilustraram a modificação química da superfície após cada etapa experimental, apresentada na Figura 19, sendo AE e ALAE siglas representativas do ácido esteárico e da interação do ácido esteárico com a superfície do substrato, respectivamente.

O tratamento químico com NaOH na liga de alumínio 6061, forma na superfície do substrato hidróxidos de alumínio ( $\text{Al}(\text{OH})_3$ ), que ao interagir com o ácido esteárico ocorre uma reação entre ácido e base, formando estearato de alumínio (sal) e água. O radical alquil do estearato por apresentar caráter hidrofóbico é responsável pelas características da superfície de repelência à água.

**Figura 19.** Ilustração da modificação química da superfície após tratamento químico com NaOH e imersão em ácido esteárico.



Fonte: adaptado de HUANG, SARKAR e CHEN, 2015

#### 4.5 APLICAÇÃO DE SUPERFÍCIES SUPER-HIDROFÓBICAS

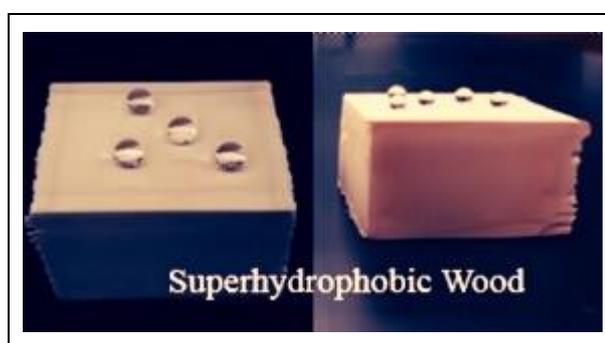
Devido à ampla variedade de aplicações, os revestimentos super-hidrofóbicos ganharam interesse de pesquisadores tanto para atividades acadêmicas como industriais. Além da autolimpeza, as superfícies super-hidrofóbicas podem ser aplicadas para redução de arrasto, como *anti-biofouling*, anticongelante, biomateriais, superfícies antirreflexivas e anticorrosiva.

O arrasto surge do esforço de cisalhamento, afetando, por exemplo, a velocidade e eficiência dos navios e o custo de bombeamento de um fluido através de uma tubulação. Para redução do arrasto as superfícies super-hidrofóbicas podem ser aplicadas com base em sua propriedade repelente da água e capacidade de formar um filme de ar fino sobre a superfície do substrato embaixo d'água, o que impede a superfície de ficar molhada (SIMPSON; HUNTER; AYTUG, 2015).

Como *anti-biofouling*, FERRARI e BENEDETTI (2015) ressaltaram em seus trabalhos a aplicação de revestimentos super-hidrofóbicos em água do mar, impedindo o desenvolvimento de biofilmes (*biofouling*) no substrato de navios, o que reduz o consumo de combustível e a perda no desempenho hidrodinâmico. SCHULTZ *et al.* (2011) estimam que são gastos em torno de \$56 milhões por ano em reparo causados por biofilmes em navios da classe DDG-51 (U.S.Navy).

SHAH *et al.* (2017) desenvolveram revestimentos super-hidrofóbicos para evitar a degradação da madeira em ambiente úmido. As nanopartículas de alumina foram empregadas para formar a rugosidade e a modificação química com polidimetilsiloxano foi para atingir propriedades super-hidrofóbicas no substrato de madeira. Os pesquisadores relataram uma grande repelência à água das amostras revestidas comparadas às amostras não revestidas, após imersão por 1 hora em água, devido ao aumento percentual na massa de 2,39% e 30,85%, respectivamente. A Figura 20 mostra imagens da molhabilidade encontrada por SHAH *et al.* (2017) em substrato de madeira.

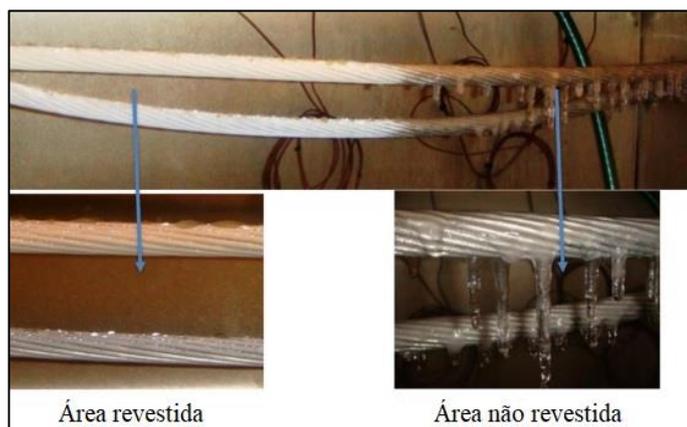
**Figura 20.** Revestimento SHF em substrato de madeira.



Fonte: SHAH *et al.*, 2017

SIMPSON, HUNTER e AYTUG (2015) realizaram uma grande revisão na literatura sobre as aplicações de materiais super-hidrofóbicos e relataram a eficácia do revestimento como anticongelante através da simulação de uma tempestade de gelo em uma linha de energia conforme mostra a Figura 21. A área não tratada (direita) desenvolveu estruturas pontiagudas de gelo na linha de energia, enquanto a área revestida (esquerda) preveniu a formação destas estruturas. OBERLI *et al.* (2014) relatam em seu trabalho que superfícies super-hidrofóbicas atrasam o processo de condensação devido à repelência à água e a redução da força de aderência do gelo na superfície.

**Figura 21.** Propriedade de anticongelamento em revestimentos super-hidrofóbicos.



Fonte: SIMPSON; HUNTER; AYTUG, 2015

FALDE *et al.* (2016) pesquisaram a aplicação de superfícies super-hidrofóbicas na área de biomateriais como substrato para controlar adsorção de proteína, interação celular e crescimento bacteriano, bem como para atuar como uma plataforma para dispositivos de distribuição de medicamentos e para ferramentas de diagnósticos. Além disso, o trabalho relata as perspectivas sobre a utilidade de superfícies super-hidrofóbicas para aplicações biomédicas.

Para aplicação como propriedade antirreflexiva, MEHMOOD *et al.* (2016) avaliaram em seus trabalhos a aplicação de superfícies super-hidrofóbicas em painéis solares, visto que um painel solar absorve cerca de 25% da energia solar incidente da radiação, sendo o restante refletido. O design e a implementação de superfícies super-hidrofóbicas transparentes repelem a poeira da atmosfera dos painéis solares e, assim, reduzem a refletividade da superfície.

ZHANG *et al.* (2016a) fabricaram superfícies super-hidrofóbicas em substrato de ferro e confirmaram a propriedade de resistência à corrosão pela avaliação utilizando três técnicas eletroquímicas: voltametria cíclica, polarização linear e espectroscopia de impedância eletroquímica.

#### 4.6 SUPER-HIDROFOBICIDADE EM SUBSTRATO DE ALUMÍNIO E SUAS LIGAS

O alumínio e suas ligas têm sido amplamente utilizados em indústrias aeroespaciais, automotivas e de transporte devido a excelentes propriedades como leveza, alta relação força-peso, alta condutividade térmica, boa ductibilidade, resistência à corrosão em ambientes úmidos e aparência agradável (CHI *et al.*, 2018; JIANG *et al.*, 2018).

Pelo alumínio apresentar baixo módulo de elasticidade, correspondendo a um terço do valor do aço, a principal função da liga de alumínio é aumentar a resistência mecânica para que

seja possível usufruir em parte das propriedades interessantes deste metal, ao mesmo tempo em que outras de suas características são aprimoradas (JIANG *et al.*, 2018).

Segundo a ABNT-NBR 6834:2000, as ligas de alumínio são divididas em oito séries de acordo com o elemento de liga principal como mostra na tabela a seguir.

**Tabela 1.** Classificação das ligas de alumínio

Série	Elemento de liga
<b>1xxx</b>	Alumínio puro (99,9%) ou comercial
<b>2xxx</b>	Cobre
<b>3xxx</b>	Manganês
<b>4xxx</b>	Silício
<b>5xxx</b>	Magnésio
<b>6xxx</b>	Magnésio e Silício
<b>7xxx</b>	Zinco
<b>8xxx</b>	Outros elementos

Fonte: ABNT-NBR 6834:2000

Dentre os diversos substratos investigados para obtenção de superfícies super-hidrofóbicas, muitas pesquisas têm se dedicado ao desenvolvimento de revestimentos SHF para o alumínio e suas ligas, visando, principalmente, a melhoria das propriedades de resistência à corrosão. A seguir, serão apresentadas o comportamento de resistência à corrosão do alumínio e suas ligas, bem como, estudos recentes, utilizando o efeito super-hidrofóbico como uma alternativa de proteção anticorrosiva.

#### 4.6.1 Corrosão do Alumínio e suas Ligas

A corrosão é um processo natural que leva à degradação das propriedades do material através de interação química ou eletroquímica com o meio ambiente. No estudo da corrosão as pilhas eletroquímicas são de grande importância para melhor compreensão do processo corrosivo (XHANARI; FINSGAR, 2016).

Uma pilha eletroquímica é composta por 4 componentes: anodo, catodo, eletrólito e o circuito metálico que é a ligação metálica entre anodo e o catodo. Retirando-se um desses componentes elimina-se a pilha eletroquímica e, conseqüentemente, diminui-se ou retarda o processo de corrosão (GENTIL, 2011).

Materiais metálicos como o alumínio e suas ligas podem se tornar passivos em determinados meios, conservando suas propriedades por mais tempo. Nas condições em que o

material se torna passivo, seu comportamento eletroquímico revela um potencial mais positivo, isto é, menos ativo que o normalmente apresentado, portanto o material sofre corrosão mais lenta (GENTIL, 2011, XHANARI; FINSGAR, 2016).

Entretanto, o estado de passivação do alumínio e suas liga pode ser alterado por fatores severos, como pH muito alcalino, temperatura e íons halogenetos. A presença de íons halogenetos, especialmente  $\text{Cl}^-$ , dissolvidos em água pode penetrar na camada de óxido natural da liga de alumínio e destruir a passividade do material metálico em pontos localizados, podendo causar um grande impacto ambiental. Na pilha ativo-passivo formada, a área anódica é localizada em pontos onde a passividade foi destruída e estas áreas são muito pequenas em relação à área catódica, havendo aceleração da corrosão nestes pontos (XHANARI; FINSGAR, 2016; GENTIL, 2011).

Com o interesse na propriedade anticorrosiva, as superfícies super-hidrofóbicas têm sido estudadas como nova alternativa tecnológica de proteger o substrato através da repelência ao eletrólito aquoso, dificultando o transporte de cargas e o fluxo de elétrons (FERRARI; BENEDETTI, 2015).

Quando exposto ao meio corrosivo, o revestimento super-hidrofóbico, a partir de uma estrutura hierárquica rugosa, pode facilmente armazenar uma quantia de ar dentro dos vales de rugosidade. Como resultado, o eletrólito aquoso pode ser puxado para fora a partir dos poros pela pressão de Laplace, prevenindo a infiltração de íons corrosivos, como o  $\text{Cl}^-$ . (XIANG *et al.*, 2017; MOHAMED; ABDULLAH; YOUNAN, 2015).

Trabalhos como os de Mokhtari *et al.* (2017) e Huang, Sarkar e Chen (2015) relataram a fabricação de superfícies super-hidrofóbicas em substrato de alumínio e suas ligas verificando melhora na resistência à corrosão pela técnica de polarização linear.

A polarização linear é uma das técnicas eletroquímicas mais utilizadas para avaliar a cinética de dissolução de um material condutor em determinado meio. A partir de pequenas polarizações em torno do potencial de equilíbrio, a corrente de corrosão pode ser obtida segundo as retas de Tafel a partir de gráficos denominados de curva de polarização.

#### ➤ Curvas de Polarização

A polarização é a alteração do potencial do eletrodo (E) por um processo qualquer, como por exemplo, pela imposição de uma corrente ou potencial externo, pela diferença de aeração, pela presença de meio oxidante, pela diferença de temperatura ou de concentração iônica (WOLYNEC, 2003). A extensão da polarização, também chamada de sobretensão ou

sobrepotencial ( $\eta$ ), é medida com relação ao potencial de equilíbrio ( $E_{eq}$ ), como mostra a equação (14):

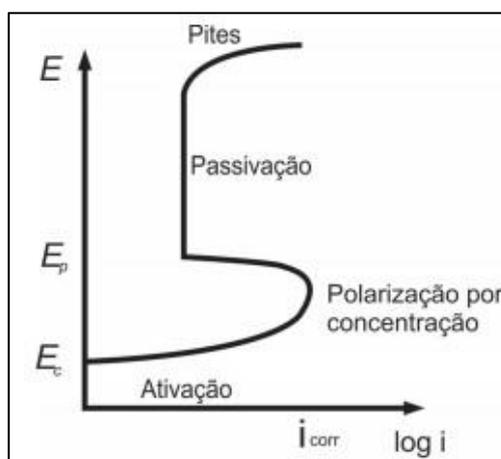
$$\eta = E - E_{eq} \quad (14)$$

A partir do potencial de corrosão (potencial de equilíbrio), inicia-se a polarização anódica ( $E > E_{eq}$ ) ou catódica ( $E < E_{eq}$ ), medindo-se para cada potencial aplicado sobre o eletrodo de trabalho, a corrente de resposta característica ou vice-versa. As curvas de polarização são importantes para o estudo e identificação de materiais passiváveis, pois, a presença de um filme protetor reduz a corrente de dissolução do metal a valores menores (WOLYNEC, 2003).

A Figura 22 mostra uma curva de polarização anódica característica de um metal passivo como o alumínio e suas ligas em ambientes úmidos. Em um primeiro momento, se tem uma zona ativa, seguida por uma zona de passivação, cujo aumento de potencial não causa grandes variações na densidade de corrente, e posterior zona de transpassivação, que pode ser associada à dissolução da camada protetora devido à ocorrência de corrosão localizada pela presença de íons cloretos.

Como a velocidade de uma reação eletroquímica é determinada em função da densidade de corrente, na pilha galvânica formada, quanto menor a área anódica, maior a aceleração do processo corrosivo.

**Figura 22.** Gráfico característico de um metal passivo em determinado meio.



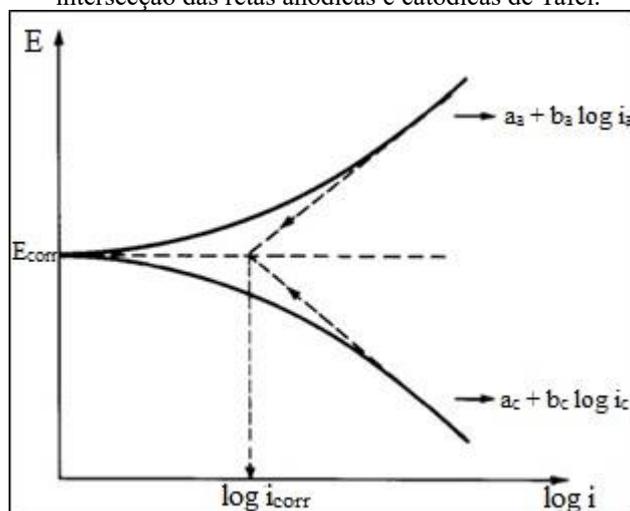
Fonte: GENTIL, 2011

A corrente de corrosão ( $I_{\text{corr}}$ ) pode ser definida como a corrente anódica que circula pelo metal no potencial de corrosão ( $E_{\text{corr}}$ ) e, graficamente, pode ser determinada pela curva de polarização através da intersecção das retas anódicas e catódicas de Tafel, como mostra a Figura 23. A equação de Tafel (equação 15) é obtida através das equações de Butler-Volmer que relaciona a corrente com a sobretensão pela seguinte expressão:

$$\eta = a + b \log(i) \quad (15)$$

sendo a e b constantes de Tafel (anódica ou catódica).

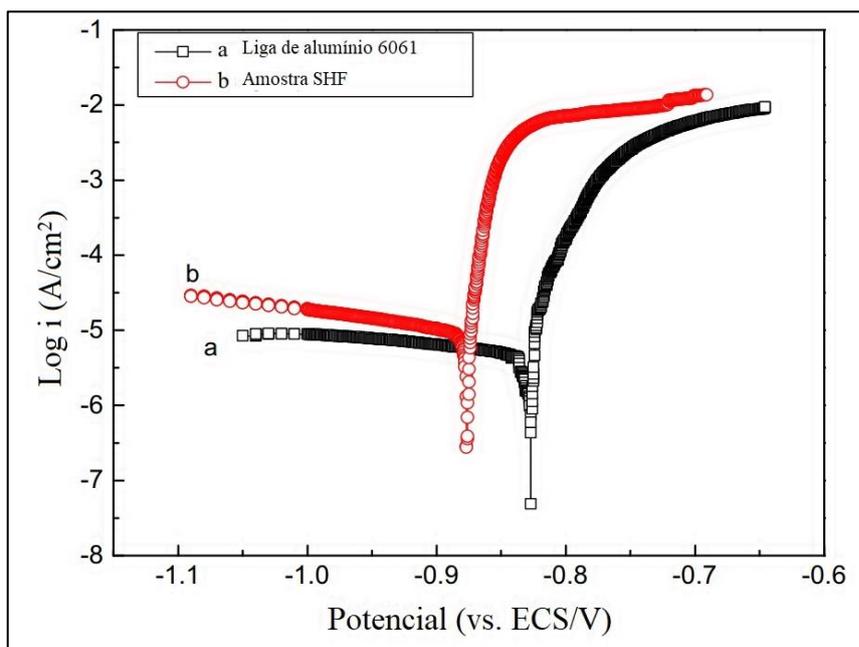
**Figura 23.** Determinação da corrente de corrosão pela intersecção das retas anódicas e catódicas de Tafel.



Fonte: GENTIL, 2011

Estudando a super-hidrofobicidade em substrato de liga de alumínio 6061, Zhu (2018) utilizaram a técnica de polarização para comparar a resistência à corrosão das amostras SHF e de alumínio em solução de NaCl (3,5%). Pela Figura 24, os pesquisadores constataram que a amostra SHF desenvolvida melhorou a propriedade de resistência à corrosão, pois o potencial de corrosão foi mais positivo e menor foi o valor da densidade de corrente de corrosão de  $2,9 \times 10^{-5} \text{ A/cm}^2$  para a amostra de Al 6061 e de  $8,4 \times 10^{-6} \text{ A/cm}^2$  para a amostra SHF.

**Figura 24.** Avaliação da corrente de corrosão de amostras SHF (vermelho) e da liga de Al 6061 (preto) em solução de NaCl (3,5% m/v).



Fonte: adaptado de ZHU, 2018

#### 4.6.2 Corrosão Induzida Microbiologicamente

A corrosão induzida microbiologicamente (CIM), ou biocorrosão, refere-se a corrosão que ocorre em uma ampla gama de materiais, inclusive com o alumínio e suas ligas, como resultado da influência de micro-organismos (JAVED *et al.*, 2017, SAMUEL *et al.*, 2015). Este tipo destrutivo de corrosão é iniciado e acelerado pela bioatividade dos micro-organismos. Os micro-organismos sésseis que fixam-se a superfície metálica e, posteriormente, formam biofilme (*biofouling*) são responsáveis pela CIM (JIA *et al.*, 2017).

O biofilme consiste em agregados polimicrobianos, cuja matriz é um material extracelular polimérico, produzido principalmente pelos próprios micro-organismos. Esta matriz é constituída por polissacarídeos, proteínas, exoenzimas, ácidos nucleicos e lipídeos, que permitem imobilizar as células do biofilme, mantendo-o coesivo (ALBUERQUE; ANDRADE; NEVES, 2014).

O desenvolvimento do biofilme sobre uma superfície metálica pode provocar problemas industriais, como entupimento de filtros e válvulas, aumento nos custos de bombeamento, redução da vida útil do equipamento e risco de contaminação de produtos, e de saúde, como infecção por bactérias ou fungos (RODRIGUES *et al.*, 2013).

O início da formação de um biofilme é marcado pela deposição de matéria orgânica sobre a superfície que será colonizada, sendo essa fase um pré-requisito para a posterior adesão microbiana. Fatores como a natureza e a concentração dos nutrientes disponíveis (proteínas, lipídios, carboidratos, sais minerais e vitaminas) regulam a formação do biofilme. A fase da vida vegetativa em que os microrganismos se encontram, a presença de apêndices celulares e as substâncias poliméricas produzidas têm papel importante na velocidade da adesão. Além disso, a rugosidade do material pode ser um fator favorável para aumentar a aderência (ALBUERQUE; ANDRADE; NEVES, 2014)

Existe uma variedade de casos relatados a qual os produtos metabólicos decorrentes do crescimento microbiano podem acelerar consideravelmente a taxa de corrosão dos metais e promover a deterioração do material metálico, podendo levar a falha prematura de um componente individual ou a um comprometimento da integridade estrutural (LIU *et al.*, 2018a; JAVED *et al.*, 2017).

As principais áreas na qual a CIM tem sido encontrada é em porões e tanques de embarcações marinhas, na indústria do petróleo, em sistemas de tubulação aterrado ou em ambiente marinho e em sistemas de tratamento de esgoto (LIU *et al.*, 2018a; JAVED *et al.*, 2017).

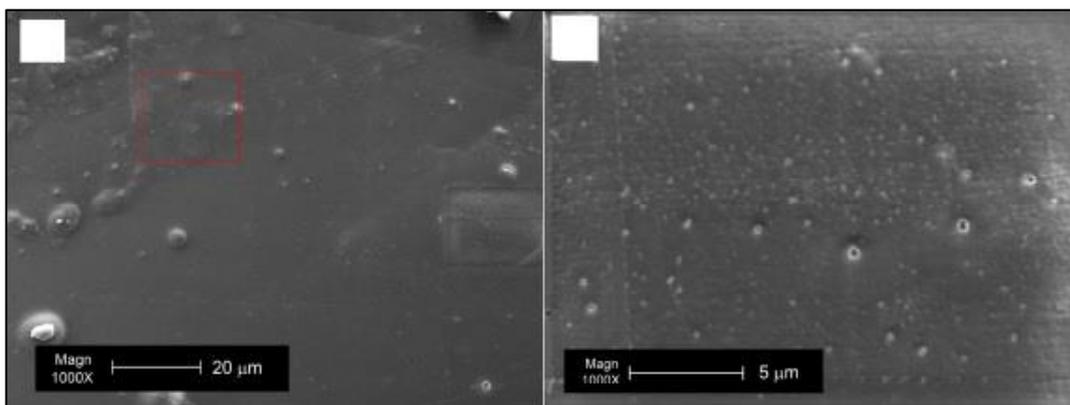
Na indústria do petróleo a principal causa da contaminação microbiana em combustíveis é a presença de água no meio. Esta água pode ser inserida através de: condensação da umidade do ar contido no interior dos tanques; decantação da água dissolvida no combustível ou penetração de água de chuva pelo local de abastecimento (RODRIGUES *et al.*, 2013).

As *Pseudomonas* é um dos grupos de micro-organismos mais reportados quanto a CIM em alumínio e suas ligas devido à forte característica de decomposição tanto do alumínio, como também de diversas moléculas orgânicas e a facilidade do crescimento destes micro-organismos em solos e meios marinhos (FARAG; SOLIMAN; ABDEL-FATTAH, 2018; RODRIGUES *et al.*, 2013).

Estudando o efeito das *Pseudomonas sp.* em alumínio revestido por material epóxi, Feng *et al.* (2018) constataram que as *Pseudomonas* foram responsáveis por degradar o revestimento polimérico e decompor o substrato de alumínio, como mostra a Figura 25.

Smirnov *et al.* (2008) estudaram a corrosão microbiológica em três tipos de liga de alumínio (V65, D16 e D16T). Os pesquisadores concluíram que as *Pseudomonas aeruginosa* foram capazes de aderir e atacar os três tipos de substrato.

**Figura 25.** Dano provocado pelas *Pseudomonas* em alumínio.



Fonte: Feng *et al.* (2018)

Os métodos mais comuns aplicados para controle da CIM e formação de biofilmes são: boas práticas de limpeza, uso de revestimentos metálicos e não-metálicos, proteção catódica e tratamentos com biocidas (ALBUERQUE; ANDRADE; NEVES, 2014).

Contudo, existe crescentes quantidades de estudos na utilização de superfícies super-hidrófobas como *anti-biofouling* devido à antiaderência gerada pela repelência a água (OZKAN *et al.*, 2016; WANG; ZHANG; LU, 2015). A redução da área molhada minimiza a probabilidade de que micro-organismos encontrem a superfície sólida para se fixarem (DARBAND *et al.*, 2018).

Portanto, a super-hidrofobicidade tende a ser um método eficiente e atóxico para controle de biofilmes. O desafio no projeto dessas superfícies deve envolver a otimização entre a área molhada mínima e a estabilidade tanto química como mecânica do revestimento (MOHAMED; ABDULLAH; YOUNAN, 2015).

#### 4.7 ENSAIOS PARA AVALIAÇÃO DE DESEMPENHO DE SUPERFÍCIES SHF

Como visto no presente trabalho, existe uma variedade de metodologias para fabricação de revestimentos SHF nos mais diversos substratos. Contudo, o uso destas superfícies ainda se encontra restrita devido aos poucos testes de durabilidade e estabilidade realizados, visando uma aplicação prática e industrial (ZHI *et al.*, 2017).

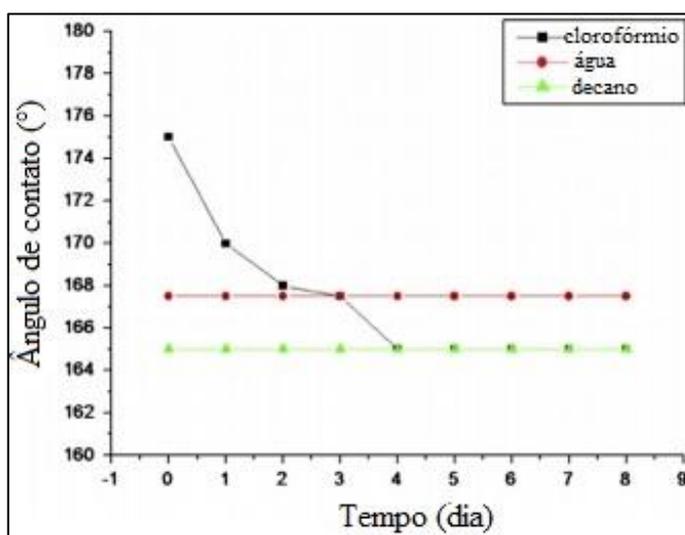
Alguns pesquisadores têm trabalhado nessa área de avaliação dos revestimentos SHF a partir do monitoramento do ângulo de contato após exposição da superfície a uma variedade de condições (como temperatura, solvente, pH, abrasão, entre outros) a fim de analisar a perda (ou não) do comportamento super-hidrofóbico.

Peng *et al.* (2014) otimizaram os parâmetros de preparação da melhor combinação entre rugosidade e agente redutor de superfície através de testes de durabilidade e estabilidade em uma série de condições como líquidos aquecidos, incluindo água (de 30°C a 100°C), soluções corrosivas de HCl e NaOH (de 30°C a 100°C) e bebidas (café, leite, chá) à 80°C. Durante as realizações desses experimentos, os corpos de prova de alumínio revestidos com silano apresentaram os melhores resultados de durabilidade e estabilidade que os de ácido esteárico, embora nenhuma amostra, deixou de apresentar o ângulo de contato inferior a 150°.

Isimjan, Wang e Rohani (2012) investigaram o efeito da água, do clorofórmio e do decano no ângulo de contato pela imersão das superfícies de aço revestidas durante 8 dias, como mostra a Figura 26. As amostras imersas em água e no decano não apresentaram alteração no ângulo de contato. Em clorofórmio houve um decaimento no valor do ângulo de contato de 173° para 163°, contudo nenhuma amostra apresentou perda da super-hidrofobicidade. Os pesquisadores também investigaram o efeito da solução de HCl (0,01%) e constataram um decaimento no valor do ângulo de 170° para 100° depois de um tempo de imersão de 13 dias, perdendo o comportamento super-hidrofóbico.

Em outro trabalho, Ning, Xu e Lu (2011) imergiram substratos de zinco revestidos em tolueno por 24 horas em temperatura ambiente e nenhuma variação do ângulo de contato foi registrada, sugerindo uma boa estabilidade da superfície no meio.

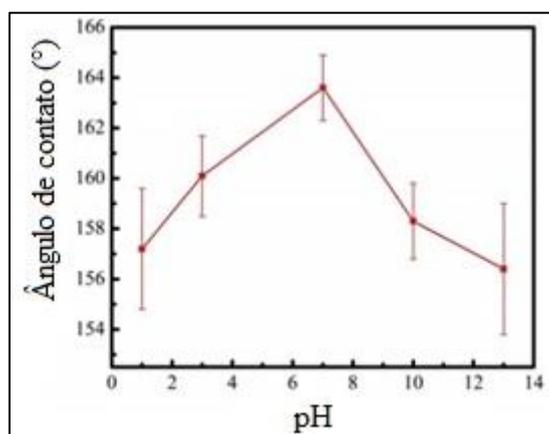
**Figura 26.** Monitoramento em função do tempo do ângulo de contato das amostras SHF em diferentes solventes.



Fonte: adaptado de ISIMJAN; WANG; ROHANI, 2012

XIANG *et al.* (2017) avaliaram o comportamento do ângulo de contato de superfícies super-hidrofóbicas em substrato de aço pela exposição das amostras em gotas com diferentes valores de pH. Os pesquisadores encontraram para as condições de pH testadas (de 1 a 13), que todas as amostras permaneceram super-hidrofóbicas, contudo em valores de pH mais ácido ou básico, o ângulo de contato mostrou-se mais baixo ( $157^\circ$ ), como mostra a Figura 27, possivelmente pelo fato dos íons  $H^+$  ou  $OH^-$  reagirem quimicamente com o ácido mirístico, que foi utilizado como agente redutor de energia de superfície.

**Figura 27.** Avaliação do ângulo de contato em função do pH.



Fonte: adaptado de XIANG *et al.*, 2017

Zhi *et al.* (2017) produziram revestimentos super-hidrofóbicos em alumínio utilizando  $NaClO$  para obtenção de rugosidade superficial e quatro agentes redutores de energia de superfície: sol-gel de sílica, ácido esteárico e dois compostos de silano. Os pesquisadores avaliaram a durabilidade do revestimento pelo ensaio de abrasão, adicionando um peso de 10 g sobre a amostra e percorrendo contra uma lixa de 1500 CW na velocidade 5 mm/s. As amostras com filme de sílica apresentaram maior valor de ângulo de contato (superior a  $160^\circ$ ) e conseguiram percorrer maior tempo (35 segundos) sobre a lixa até perder o caráter super-hidrofóbico.

## 5 METODOLOGIA

Neste capítulo estão descritas as etapas de preparação dos corpos de prova e de desenvolvimento do filme SHF, assim como as técnicas utilizadas para caracterização da superfície, repelência à água e avaliação das propriedades de resistência à corrosão e de *anti-biofouling* e da estabilidade por imersão em meio salino e em água destilada.

### 5.1. SUBSTRATO

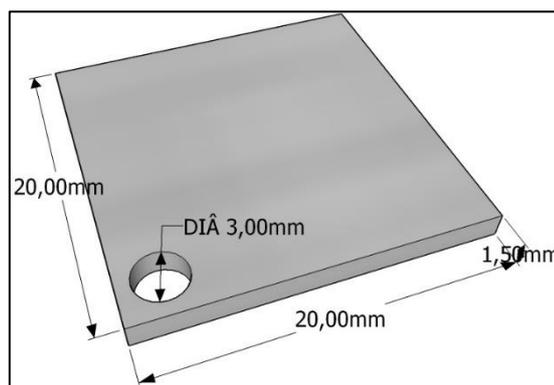
O substrato metálico de estudo foi a liga de alumínio 5052, cuja composição é apresentada na Tabela 2. Foram confeccionados corpos de prova com dimensões de 20 mm x 20 mm x 1,5 mm, como ilustrado na Figura 28, os quais foram submetidos ao processo de lixamento em lixas d'água na granulometria de #320, #600 e #1200. Após a etapa de preparação da superfície, todas as amostras foram limpas em banho ultrassônico com álcool isopropílico e acetona por 5 minutos cada. Por fim, as amostras foram secas ao ar quente por 3 minutos.

**Tabela 2.** Composição da liga de alumínio 5052

Al (%)	Si (%)	Fe (%)	Cu (%)	Mn (%)	Mg (%)	Cr (%)	Zn (%)
restante	0,25	0,4	0,1	0,1	2,2 - 2,8	0,15 - 0,35	0,1

Fonte: ABNT-NBR 6834:2000

**Figura 28.** Ilustração dos corpos de prova utilizados



Fonte: AUTOR

## 5.2 DESENVOLVIMENTO DA SUPERFÍCIE SUPER-HIDROFÓBICA

Para a obtenção das superfícies SHF foram utilizados procedimentos sequenciais de ataque químico em meio ácido, formação de filmes precursores de sais e aplicação de um agente redutor de energia de superfície.

Após o processo de limpeza, os corpos de prova foram tratados à temperatura ambiente com solução de HCl (2M) em 4 condições de tempo: 5, 10, 15 e 20 minutos. Em seguida as amostras foram lavadas em ultrassom com água destilada e acetona por 3 minutos cada. Para verificação da perda de massa, os corpos de prova foram pesados em balança analítica de precisão antes e após o tratamento ácido.

As amostras que ficaram imersas em HCl (2M) por 5, 10, 15 e 20 minutos foram identificadas nas etapas seguintes como 5-HCl, 10-HCl, 15-HCl e 20-HCl, respectivamente.

Posteriormente, as amostras foram imersas em solução de nitrato de zinco hexahidratado ( $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$  - 0,1 M) com hidróxido de amônio ( $NH_4OH$ ), por 180 minutos, à temperatura de 70°C. Para cada 100 mL de  $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$  (0,1 M) foi adicionado 4 mL de  $NH_4OH$ . Passado o tempo, os corpos de prova foram lavados em água destilada e submetidos à secagem ao ar por 30 minutos. Em seguida as amostras foram imersas em solução etanólica de ácido esteárico (1% m/V) por 90 minutos à temperatura ambiente. Por fim, os corpos de prova foram submetidos à secagem em estufa a 80°C durante 2h.

### 5.2.1 Caracterização da Superfície

A topografia das superfícies foi analisada pelo Microscópio Eletrônico de Varredura (Hitachi TM 3000) no Laboratório de Metalografia do Departamento de Engenharia Mecânica da UFPE, com magnificação variando de 500X a 8000X. A composição química das superfícies foi examinada através do módulo de Espectroscopia de Energia Dispersiva de Raios-X (EDS) acoplado ao MEV. Parâmetros de rugosidade como Rugosidade média ( $R_{s_a}$ ), Altura máxima ( $R_{s_t}$ ), Rugosidade média ( $R_{s_z}$ ), Skewness ( $R_{s_k}$ ) e Kurtosis ( $R_{s_{ku}}$ ) e as imagens topográficas iniciais e após ataque ácido foram obtidos por análise em microscópio confocal a laser (Zeiss Imager Z2m).

O ângulo de contato ( $\Theta$ ) e ângulo de inclinação (AI) foram determinados por meio do tensiômetro óptico (Biolin scientific attension), a partir de imagens obtidas pelo software OneAttension 3.0. Para essas medidas utilizou-se uma gota de água destilada vertida sobre a

superfície do material à temperatura ambiente, com volume de 10 $\mu$ l. A determinação do AI foi feita a partir da inclinação que a gota começava a rolar na superfície. O valor final de  $\Theta$  e AI foi adotado como a média das 5 medidas em diferentes localizações da amostra.

### 5.3 TESTE NO REVESTIMENTO SUPER-HIDROFÓBICO

#### 5.3.1 Curvas de Polarização

A medição eletroquímica foi realizada em duplicata em solução de NaCl (3,5%), utilizando uma célula eletroquímica de três eletrodos constituída de: um eletrodo de trabalho (de área igual a 1cm<sup>2</sup>), um eletrodo de platina como contra eletrodo e um eletrodo de calomelano saturado (ECS) usado como eletrodo de referência. Para o ensaio de polarização foi utilizado um potenciostato (AUTOLAB PGSTAT 302N), a partir da interface com o NOVA 1.11. As curvas de polarização foram medidas potenciodinamicamente com uma taxa de varredura de 0,001 V/s, e o intervalo de medição, compreendido entre -1,3V a +1,9 V a partir do potencial de corrosão. A medida foi efetuada após 24 horas de exposição da superfície do eletrodo de trabalho ao eletrólito, visando estabelecer uma condição de estabilidade da dupla camada elétrica.

#### 5.3.2 Durabilidade e Estabilidade

Os experimentos foram realizados em recipientes de vidro de 1,3L, com tampa rosqueada de plástico, perfurada para passagem dos fios de nylon utilizados para fixação dos corpos de prova revestidos à tampa, na mesma altura. Em seguida, 9 amostras foram imersas em 1L da solução de NaCl (3,5% m/v) e outras 9 amostras foram imersas em 1L de água destilada. O teste de durabilidade e estabilidade foi realizado através do monitoramento por 5 semanas do ângulo de contato e da morfologia da superfície das amostras por MEV.

A medição do ângulo de contato foi realizada semanalmente nas mesmas amostras. Após serem retirados do sistema, os corpos de prova foram secos ao ar quente por 5 minutos em cada face e deixados a temperatura ambiente por mais 5 minutos. Em seguida, foram efetuadas as medidas de ângulo de contato e retornados para os respectivos sistemas. Para cada sistema foram usadas 4 amostras para medição do ângulo de contato e 5 amostras para análise da morfologia da superfície, uma para cada semana. A Figura 29 mostra os corpos de provas imersos nos respectivos sistemas de NaCl (3,5%) e Água destilada.

**Figura 29.** Imagem dos sistemas de imersão utilizados para o teste de durabilidade e estabilidade (A) solução de NaCl (3,5%) e (B) água destilada.

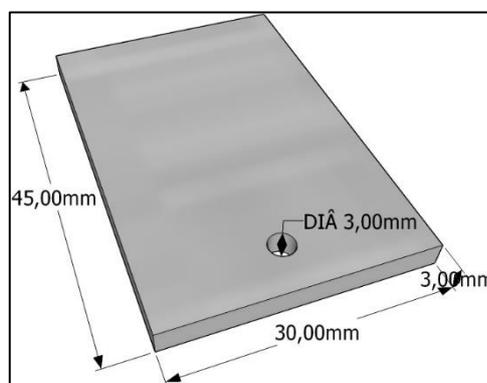


### 5.3.3 Avaliação das Propriedades de *Anti-biofouling*

Os experimentos foram realizados em recipientes de vidro semelhantes aos apresentados na seção anterior. Os corpos de prova foram imersos em água do mar sintética, não estéril e à temperatura ambiente, a qual foi inoculada com *Pseudomonas aeruginosa* e foram monitoradas semanalmente, ao longo de 15 dias. O ensaio foi realizado em amostras SHF e em corpos de prova de liga de alumínio 5052 sem revestimento, nas dimensões de 45 mm x 30 mm x 3 mm (Figura 30) em meio contendo 900 mL de água do mar sintética e 100 mL do inóculo de *Pseudomonas aeruginosa* DA 416, totalizando 1 litro para cada sistema.

A Figura 31 mostra os sistemas preparados com inóculo de *Pseudomonas aeruginosa*. A água do mar sintética foi produzida de acordo com a metodologia ASTM D1141-98. O micro-organismo foi fornecido pelo Departamento de Antibióticos da UFPE, identificado por *Pseudomonas aeruginosa* DA 416.

**Figura 30.** Ilustração do corpo de prova utilizado no teste de *anti-biofouling*.



Fonte: AUTOR

**Figura 31.** Sistemas com inóculo de *Pseudomonas aeruginosa* DA 416.



Fonte: AUTOR

### 5.3.3.1 Meios de Cultura

Foram utilizados quatro meios de cultura durante o experimento, o Agar Nutriente (AN), Caldo Nutriente (CN) e o Cetrimide, como meio de manutenção, de inoculação e de contagem para as *Pseudomonas aeruginosa*, respectivamente, e a Solução Redutora para o procedimento de quantificação microbiana.

#### ➤ Caldo Nutriente

O meio de cultura Caldo Nutriente (SILVA *et al.*, 2005) foi preparado conforme Tabela 3 e distribuído ao final em tubos de ensaio.

**Tabela 3.** Composição do meio CN

Componentes	Concentração (g/L)
Peptona de carne	5
Extrato de Carne	3
NaCl	30

(Fonte: SILVA *et al.*, 2005)

O pH foi ajustado para 7,0 (pHmetro QUIMIS) e, em seguida, o meio foi esterilizado em autoclave a 0,5atm, 110°C, por 15 minutos. Após 24 horas, os meios foram mantidos a temperatura de 10°C até a sua utilização.

O Agar Nutriente é preparado seguindo a mesma metodologia do meio CN, com a adição do agente solidificante agar, na concentração de 4,5g para 250mL do meio antes da esterilização em autoclave.

➤ Cetrimide

O meio Cetrimide foi preparado conforme Tabela 4, contendo meio ágar de isolamento para *Pseudomonas* (DIFCO N° 292710, Difco laboratories, Detroit, MI, USA). Ao final os meios foram distribuídos em placa de Petri.

**Tabela 4.** Composição do meio Cetrimide

Componentes	Composição (g/L)
Cetrimide	45
NaCl	30

(Fonte: SILVA et al., 2005)

A esterilização do meio foi realizada em autoclave a 1 atm, 121°C, por 15 minutos. Após 24 horas, os meios também foram mantidos a temperatura de 10°C até a sua utilização.

➤ Solução Redutora

A solução redutora (SILVA *et al.*, 2005) foi preparada de acordo com a Tabela 5, o pH ajustado para  $7,6 \pm 0,2$  (pHmetro QUIMIS) e o meio purgado com nitrogênio para eliminar o oxigênio presente. Em seguida, foi autoclavado à 1 atm, 121° C, por 20 minutos.

**Tabela 5.** Composição da Solução Redutora

Componentes	Composição (g/L)	Composição (mL/L)
Tioglicolato de sódio	0,124	-
Ácido Ascórbico	0,1	-
Resazurina (0,025%)	-	4,0
NaCl	30,0	-

(Fonte: SILVA *et al.*, 2005)

### 5.3.3.2 Inóculo de *Pseudomonas aeruginosa*

Para preparar 100 mL de inóculo, iniciou-se transferindo *Pseudomonas aeruginosa* do meio de manutenção AN, para tubos de ensaios contendo 10 mL do meio CN com uma alça estéril. Os tubos de ensaio foram levados para agitação em Shaker (Nova Ética) por 8 horas, a temperatura de 35 °C e a 200 rpm. Após este período, foram escolhidos os tubos de ensaios que apresentaram os melhores crescimentos dos micro-organismos e transferiu-se, posteriormente,

os 10 mL para cada Erlenmeyer (250 mL) contendo 90 mL do meio CN, totalizando o volume de inóculo em cada Erlenmeyer de 100 mL. Os Erlenmeyers com os inóculos foram levados para agitação em Shaker por 10 horas, a temperatura de 35 °C e a 200 rpm (OLIVEIRA *et al.*, 2011).

#### 5.3.3.3 Quantificação Microbiana

As análises microbianas do experimento foram realizadas durante três tempos: no instante inicial ( $t_0$ ) e nos intervalos de 7 ( $t_7$ ) e 14 dias ( $t_{14}$ ). A quantificação microbiana em  $t_0$  (planctônicos) foi realizada logo após a mistura entre a água do mar sintética e o inóculo para confirmar a presença e a concentração das *Pseudomonas aeruginosas* no meio. Para cada análise microbiana séssil nos intervalos  $t_7$  e  $t_{14}$ , foram retirados dois corpos de prova SHF e/ou não revestidos, lavados rapidamente em solução redutora e colocados em recipiente contendo 30 mL de solução salina (30 g/L de NaCl) estéril. Posteriormente, este recipiente foi levado ao ultrassom (lavadora ultrassônica UltraCleaner USC700 Unique) por 15 segundos, para melhor remoção e dispersão dos micro-organismos sésseis. Em seguida os corpos de prova foram raspados com espátula estéril para remoção dos biofilmes. A quantificação das *Pseudomonas aeruginosas* foi realizada pela técnica de contagem de unidade formadora de colônia (UFC). Foi utilizado o método de incorporação em placas com o meio Cetrimide ágar e com as diluições das amostras de biofilmes em solução salina. As placas foram incubadas a  $35 \pm 1^\circ\text{C}$  por 48 horas e após esse tempo de incubação foi feita a contagem do número de unidades formadoras de colônias (UFC)/mL e/ou UFC/cm<sup>2</sup>.

#### 5.3.3.4 Caracterização da superfície por MEV e EDS

A observação da superfície dos corpos de prova após imersão em meio de *Pseudomonas aeruginosa* foi realizada por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV). A cada 7 dias, um corpo de prova foi retirado do sistema e fixados em solução de glutaraldeído 5%, em tampão cacodilato de sódio 0,1 M e água destilada (1:1), pH 7,6, durante 24 horas, com ausência de luz e à temperatura ambiente. Após a etapa de fixação, foram realizadas três lavagens consecutivas em cacodilato de sódio 0,1 M, com duração de 10 minutos cada. Em seguida, o corpo de prova foi submetido à desidratação sequencial em acetona, nas concentrações de 30, 50, 70, 90 e 100% (v/v), por período de cinco minutos em cada concentração e, deixado em dessecador por 7 dias.

A amostra foi metalizada com ouro ( $\pm 15\text{nm}$  de espessura), em seguida analisada por MEV (PENNA, 2002; VASCONCELOS, 2016). Foi utilizado o microscópio da marca JEOL JSM – 5900, a 10 kV com uma magnificação variando de 2500X a 30000X, no Laboratório de Microscopia Eletrônica e Caracterização de Materiais do DLCM – Departamento de Física da Universidade Federal de Pernambuco.

## 6 RESULTADOS E DISCUSSÃO

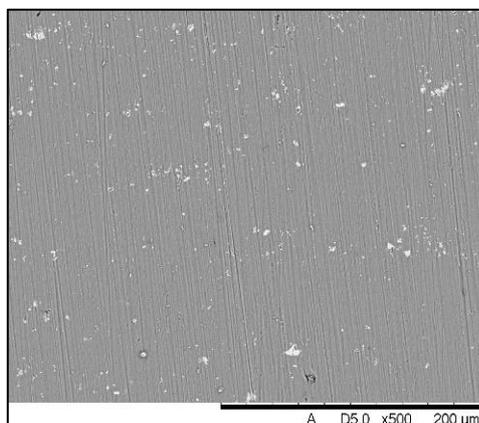
Este capítulo consiste na apresentação e discussão dos resultados obtidos correspondentes à formação e avaliação da superfície SHF fabricadas a partir das condições metodológicas anteriormente citadas.

### 6.1 RUGOSIDADE OBTIDA APÓS ATAQUE ÁCIDO

#### 6.1.1 Análise Topográfica

Os corpos de prova foram inicialmente submetidos ao processo de lixamento para limpar, uniformizar e obter uma pequena rugosidade superficial. De acordo com a Figura 32 é possível observar a presença de marcas na direção vertical na morfologia da superfície da liga de alumínio 5052 decorrente do lixamento final na granulometria de #1200.

**Figura 32.** Imagens de MEV aumentada em 500x da superfície lixada da liga de alumínio 5052.

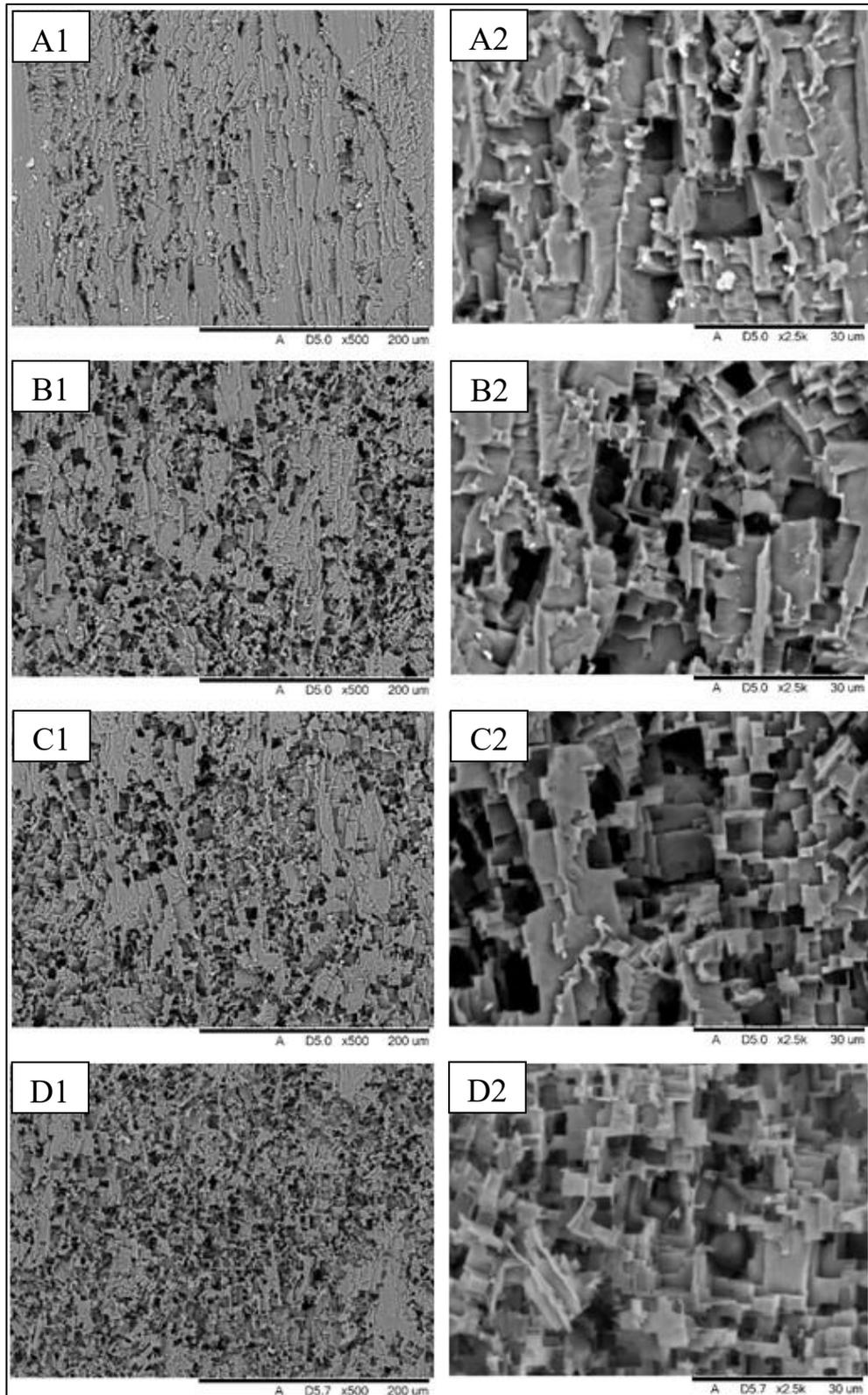


A Figura 33 apresenta imagens de MEV em diferentes magnitudes da morfologia da superfície da liga de alumínio 5052, após ataque químico em solução de HCl (2M), em diferentes tempos.

Verifica-se uma modificação da superfície após todos os tempos de ataque ácido, quando comparada à superfície apenas lixada (Figura 32). Podem ser observadas cavidades em microescala, que se tornam mais numerosas com o tempo de ataque. Como encontrado por XIANG *et al.* (2017) em substrato de aço, o aumento do tempo de imersão em meio ácido,

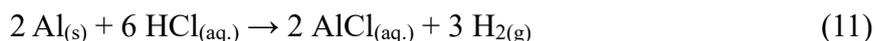
tornou mais numeroso e profundo o número de escavações causadas pela corrosão do alumínio na presença do ácido.

**Figura 33.** Imagens de MEV aumentada em 500x (1) e 2500x (2) da superfície da liga de alumínio 5052 após ataque ácido. (A) 5 min; (B) 10 min; (C) 15 min; (D) 20 min.



As imagens mostram que para tempos mais elevados, as cavidades tornam-se mais numerosas, havendo interconecção entre diversos trechos, como na Figura 33D. Para o tempo de 5 minutos tem-se escavações mais isoladas, que não configuram uma distribuição uniforme de pontos atacados na superfície.

O processo de ataque com HCl na da liga de alumínio, pode ser descrito por meio da equação 11, anteriormente apresentada na seção 4.4.1, onde há formação de gás hidrogênio com a dissolução do alumínio (Li *et al.*, 2015).



As variações que ocorreram no acabamento da superfície dos corpos de prova submetidos ao ataque ácido, também foram analisadas pelos parâmetros de rugosidade na Tabela 6 e pelas imagens da topografia obtida por microscopia confocal na Figura 34.

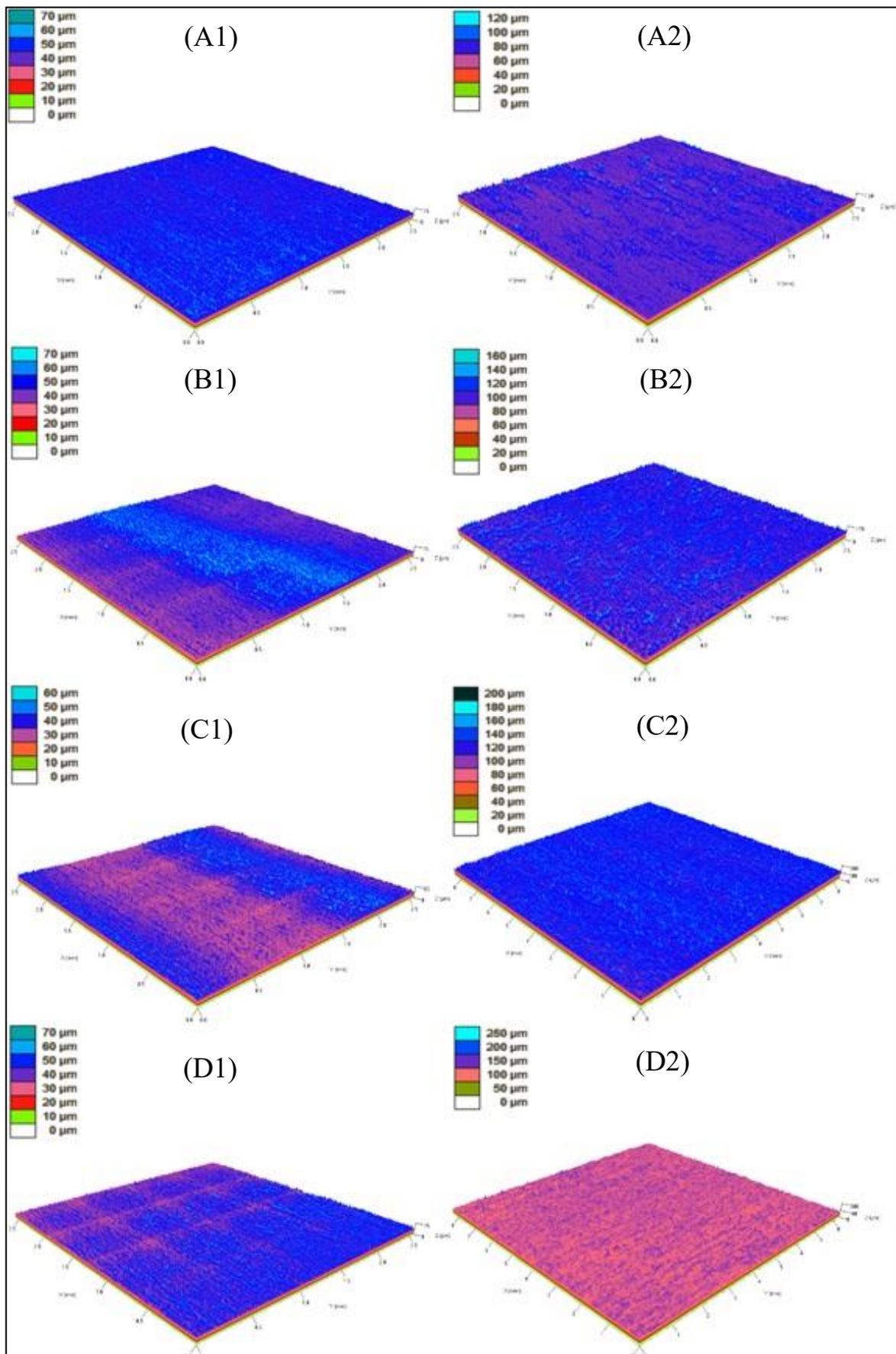
**Tabela 6.** Resultados dos parâmetros de rugosidade  $R_{sa}$ ,  $R_{st}$ ,  $R_{sz}$ ,  $R_{sk}$  e  $R_{sku}$ .

<b>Amostra</b>	<b><math>R_{sa}</math></b>	<b><math>R_{st}</math></b>	<b><math>R_{sz}</math></b>	<b><math>R_{sk}</math></b>	<b><math>R_{sku}</math></b>
Lixada	3,700	75,417	67,693	0,438	4,274
5R1	4,856	138,534	123,662	0,746	7,938
10R1	9,541	177,543	161,718	0,312	4,472
15R1	11,316	203,220	182,753	0,125	4,212
20R1	11,152	284,268	275,324	0,162	4,350

As Figuras 34 A1, B1, C1 e D1 apresenta as imagens topográficas das superfícies lixadas antes de cada respectivo tempo de ataque ácido. Com 5 minutos de imersão em HCl (2M) (Figura 34 A2) a superfície da liga de alumínio 5052 apresentou pouca variação na amplitude total (alturas dos picos somada as alturas dos vales) da rugosidade superficial, a qual poucas cavidades foram geradas e ainda foi possível observar a presença de traços provenientes do lixamento.

Pelo histograma de cor é possível observar que com o aumento do tempo de ataque ácido aumentou-se as cavidades e amplitude total da rugosidade. Uma outra maneira de avaliar o aumento da rugosidade conforme o tempo de imersão em HCl (2M) é através do aumento nos valores dos parâmetros  $R_{sa}$ ,  $R_{st}$  e  $R_{sz}$ .

**Figura 34.** Topografia da superfície da liga de alumínio 5052 antes (1) e após (2) ataque ácido. (A) 5 min; (B) 10 min; (C) 15 min; (D) 30 min.



O maior valor de  $R_{s_a}$  caracteriza um aumento na rugosidade média. A rugosidade média é dada pela média aritmética do valor absoluto das alturas de picos e vales em relação a um plano médio, para a qual a área dos picos acima e abaixo do plano é igual. Apenas para a condição de 20R1 não foi constatada o contínuo aumento na média da rugosidade conforme o tempo de exposição ao ataque ácido.

Contudo, os maiores valores de  $R_{s_t}$  e de  $R_{s_z}$  para o tempo de 20 minutos, indicam que as alturas dos picos somada as alturas dos vales aumentaram para essa condição (GADELMAWLA *et al.*, 2002).

O valor de  $R_{s_t}$  é definido como a altura do pico mais alto somado à altura do vale mais profundo. Já  $R_{s_z}$  é definido como a média entre os cinco picos mais altos e os 5 vales mais profundos ao longo do comprimento de avaliação da rugosidade superficial (GADELMAWLA *et al.*, 2002).

Entretanto, os parâmetros  $R_{s_a}$ ,  $R_{s_t}$  e  $R_{s_z}$  não apresentam distinção entre picos e vales, logo outros parâmetros de rugosidade foram usados para uma avaliação do estado da superfície.

Os parâmetros  $R_{s_k}$  e  $R_{s_{ku}}$  indicam a forma da rugosidade.  $R_{s_k}$  é usado para medir a simetria da altura em relação ao plano médio. Para uma distribuição de altura simétrica entre os picos e vales, o valor de  $R_{s_k}$  é igual a zero. Quanto mais positivo o valor de  $R_{s_k}$  ( $R_{s_k} > 0$ ), maior é a predominância de picos. Quanto mais negativo o valor de  $R_{s_k}$  ( $R_{s_k} < 0$ ), maior é a predominância de vales.

Já o valor de  $R_{s_{ku}} < 3$  indica uma distribuição de picos e vales de maior diâmetro, porém quando  $R_{s_{ku}} > 3$  tem-se a predominância de picos e vales agudos no comprimento de medição (GADELMAWLA *et al.*, 2002).

Logo, para as condições atacadas, o parâmetro de  $R_{s_k}$  apresentou valores positivos, mas próximos de zero, o que ainda assim caracteriza uma distribuição assimétrica das alturas com leve predominância de picos. Os menores valores de  $R_{s_k}$  para as amostras 15R1 e 20R1 podem estar associados a maior evidência das zonas de interconecções, como analisado na Figura 33, uma vez que afeta a predominância de picos.

Para os resultados de  $R_{s_{ku}}$ , todas as amostras apresentaram valor superior a 3, caracterizando uma distribuição com predominância de picos e vales agudos no comprimento de avaliação.

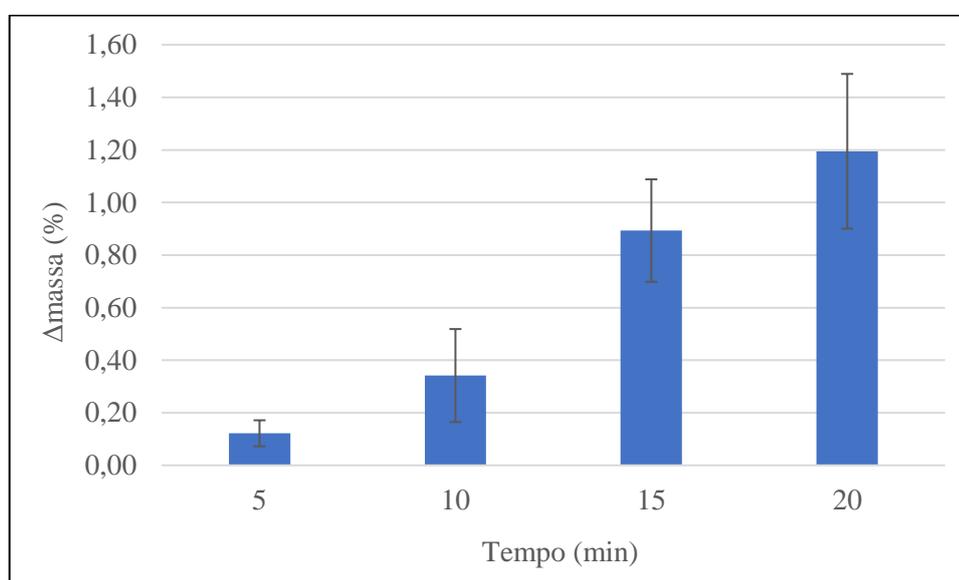
Pelas análises topográficas e de MEV (Figura 33), a melhor distribuição de rugosidade foi observada para a amostra atacada por 10 minutos, onde pode ser observado uma melhor uniformidade no tamanho dos diâmetros e ausência de zonas de interconecção. Segundo

BRUSHAN (2012) o aumento no tamanho do diâmetro e das interconecções favorece a transição entre os regimes de Cassie-Baxter para o de Wenzel.

### 6.1.2 Avaliação do Tempo de Ataque na Perda de Massa

A medição da perda de massa após ataque químico foi realizada com o intuito de analisar a viabilidade econômica do processo devido ao dano provocado sobre a superfície do substrato para obtenção da micro-rugosidade. Portanto, a Figura 35 apresenta a perda de massa percentual ( $\Delta$ massa%) dos corpos de prova em função dos tempos de ataque ácido.

**Figura 35.** Perda de massa dos corpos de prova em função do tempo de ataque ácido em HCl (2M).



A análise da Figura 35 revela uma baixa perda de massa com valores que variaram de 0,12% a 1,19% para os tempos de 5 e 20 minutos, respectivamente.

Estudo realizado por Li *et al.* (2015) evidenciou uma perda de espessura significativa nas amostras de liga de Al 5052, com o aumento do tempo de ataque ácido. Os pesquisadores relataram perda de espessura de 14%, ao realizar ataque com HCl (4M) por 10 min.

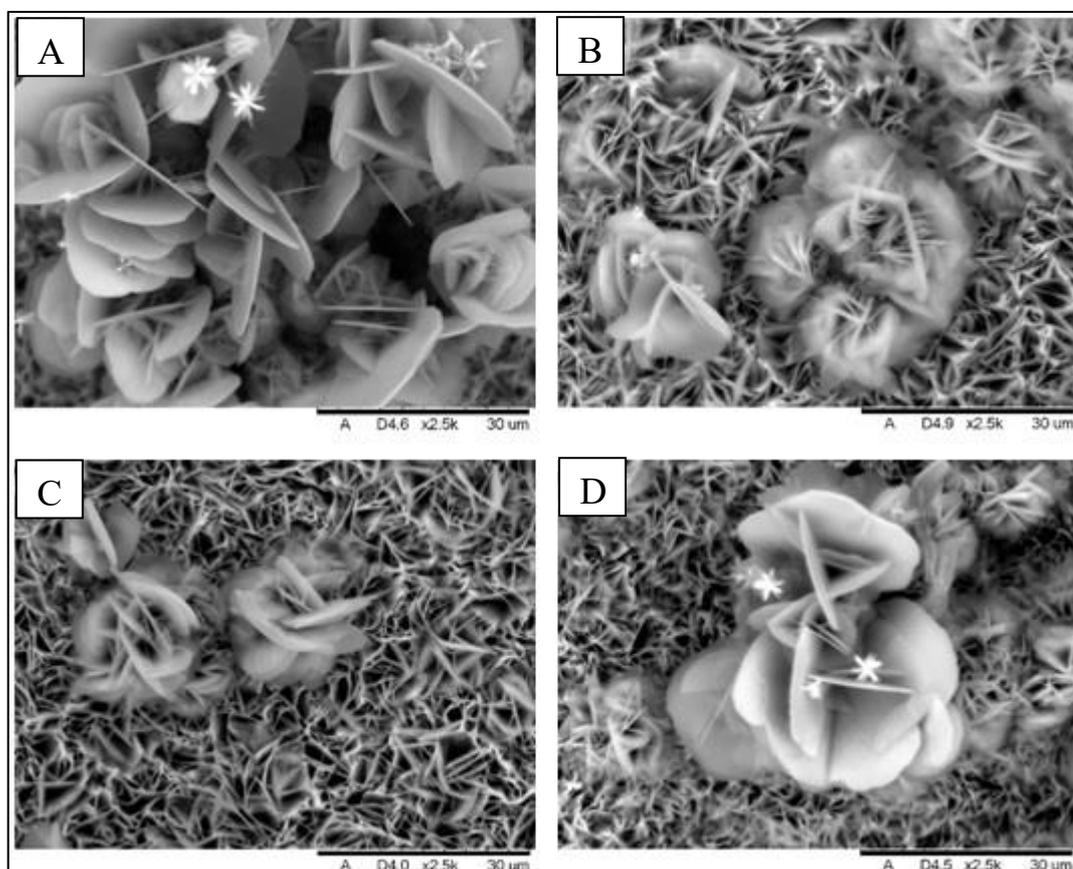
Valores elevados de perda de massa não são interessantes para aplicação industrial e demandas em engenharia, mesmo que apresentem elevados ângulos de contato (Li *et al.*, 2015), pois ocasionam perda econômica, proveniente do desperdício e perda das propriedades mecânicas do material.

## 6.2 ANÁLISE DA COMPOSIÇÃO E DA MORFOLOGIA APÓS MODIFICAÇÃO QUÍMICA

Uma vez que a rugosidade obtida pelo ataque químico é de tamanho micrométrico, seguiu-se para a etapa de obtenção da nano-rugosidade através da deposição de sais precursores, visando alcançar uma estrutura binária hierárquica micro-nanométrica.

A Figura 36 apresenta as imagens de MEV com aumento de 2500x da superfície após procedimento de modificação química com nitrato de zinco em meio alcalino para todas as amostras estudadas.

**Figura 36.** Imagens de MEV com magnificação de 2500x da superfície após procedimento com hidróxido de amônio. (A) 5-HCl; (B) 10-HCl; (C) 15-HCl; (D) 20-HCl.



Como pode ser observado, em todos os substratos houve deposição de uma camada de revestimento poroso com morfologia de flores de tamanho micrométrico e pétalas distribuídas ao longo da superfície, com espessura de parede nanométrica. Esses depósitos estão associados à formação de óxido de zinco e camadas lamelares de hidrotalcita, formados a partir da reação do nitrato de zinco na presença de hidróxido de amônio, cuja estrutura pode ser representada

por  $Zn_{1-x}Al_x(OH)_2 \cdot (NO_3)_x \cdot yH_2O$ . Morfologia semelhante foi obtida por WANG, ZHANG e LU (2015), ZHANG *et al.* (2012) e GUO, WANG e WANG (2011).

A composição elementar da superfície obtida após cada etapa de modificação química (ataque ácido, tratamento com nitrato de zinco em solução alcalina e aplicação de agente redutor de energia de superfície) é apresentada nas Tabelas 7, 8 e 9.

A Tabela 7 apresenta os elementos Al e Mg característicos da liga de alumínio 5052 após ataque ácido nos tempos estudados. Na Tabela 8 é possível observar a redução percentual de alumínio na superfície em todos os substratos e a presença dos elementos zinco, oxigênio e nitrogênio referentes à precipitação do óxido de zinco e do HDL.

**Tabela 7.** Resultados de EDS das amostras após ataque ácido (massa percentual).

<b>Amostra</b>	<b>Al</b>	<b>Mg</b>
5-HCl	97,3%	2,7%
10-HCl	97,4%	2,6%
15-HCl	96,2%	3,8%
20-HCl	97,8%	2,2%

**Tabela 8.** Resultados de EDS das amostras após depósito do filme de hidrotalcita (massa percentual)

<b>Amostra</b>	<b>Zn</b>	<b>O</b>	<b>Al</b>	<b>N</b>
5-HCl	61,2%	30,7%	7,6%	0,5%
10-HCl	49,9%	38,8%	10%	1,3%
15-HCl	46,5%	42,1%	9,1%	2,3%
20-HCl	57,6%	32,3%	9,4%	0,7%

Diferentemente das Tabelas 7 e 8, a Tabela 9 consta a presença do elemento carbono após imersão em ácido esteárico. A presença do carbono, antes não encontrado, pode estar relacionada à adsorção do ácido esteárico e à formação de estearato na superfície do substrato. A hidrotalcita por apresentar o grupo hidroxila ( $OH^-$ ) em sua estrutura, reage com o grupo carboxila do ácido esteárico por meio de uma reação ácido-base, formando estearato de alumínio (sal) e água (HUANG; SARVAR; CHEN, 2015).

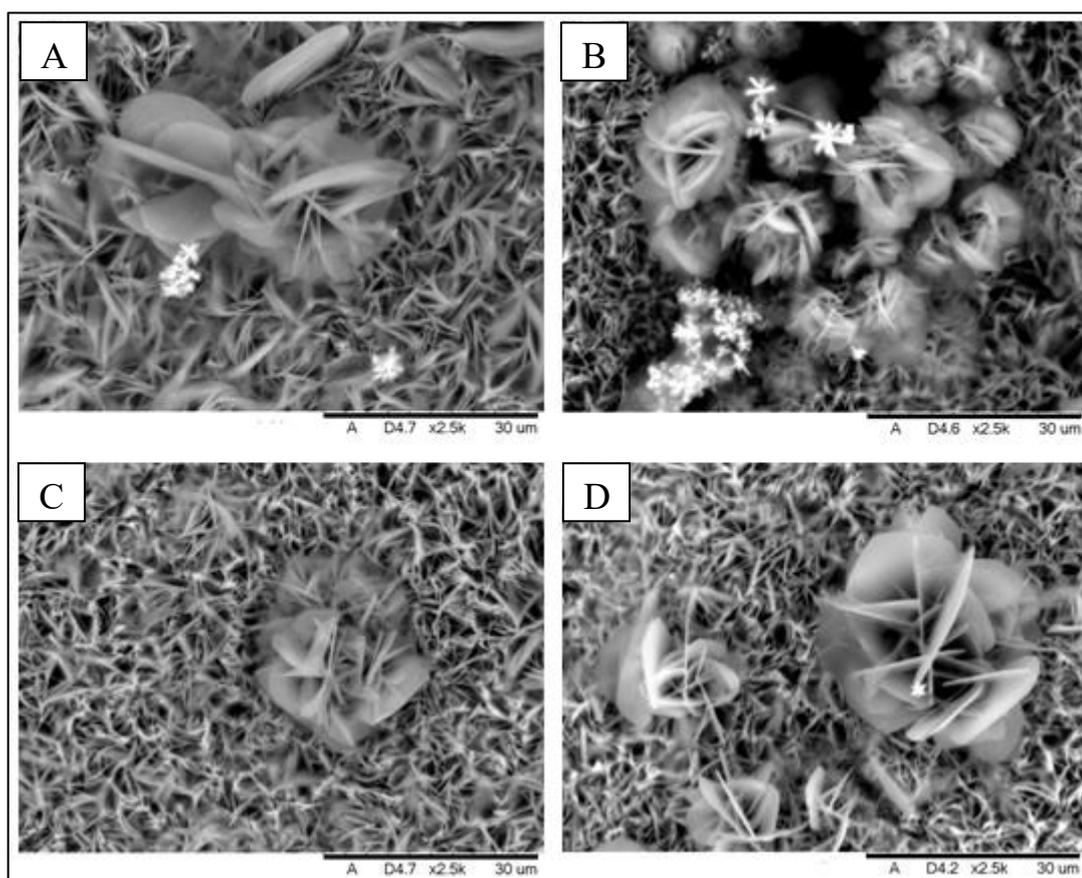
**Tabela 9.** Resultados de EDS das amostras após modificação química com ácido esteárico (massa percentual)

Amostra	Zn	O	C	Al	N
5-HCl	61,3%	17%	12,4%	8,2%	1,1%
10-HCl	44,6%	34%	11,9%	7,4%	2,1%
15-HCl	42,9%	36,6%	11,8%	7,6%	1,1%
20-HCl	39,8%	33%	17,9%	8,2%	1,1%

HUANG, SARVAR e CHEN (2015) relatam que ao tratar a superfície da liga de alumínio com NaOH, grupos hidroxilas ligam-se ao substrato, conferindo um caráter básico à superfície e conseqüentemente, propiciando uma reação ácido-base na presença do ácido esteárico, formando estearato de alumínio conforme obtido nesse trabalho.

A Figura 37 mostra as imagens de MEV com aumento de 2500x da superfície dos corpos de prova após imersão em ácido esteárico.

**Figura 37.** Imagens de MEV com magnificação de 2500x da superfície após tratamento com ácido esteárico (A) 5-HCl; (B) 10-HCl; (C) 15-HCl; (D) 20-HCl.



Na Figura 37, é possível observar que, com a reação de formação do estearato, as morfologias de flores ficaram menos evidentes, contudo as pétalas com espessura de parede nanométrica continuaram distribuídas ao longo da superfície. A maior função do ácido esteárico não é realmente de modificar fisicamente a superfície por demais e sim, de modificar quimicamente, repelindo a água.

Essa repelência à água acontece pelo fato de o grupo carboxila reagir com o substrato modificado e a cadeia carbônica longa, distribuir-se no sentido oposto, ou seja, as cadeias ficam direcionadas para fora da superfície, criando um caráter hidrofóbico.

O caráter hidrofóbico da cadeia do estearato formado, associado a uma rugosidade adequada pode conferir uma característica SHF ao material, que foi avaliada por meio da análise de ângulo de contato ( $\Theta$ ) e ângulo de inclinação (AI) descritos a seguir.

### 6.2.1 Ângulo de Contato e Ângulo de Inclinação

A Tabela 10 mostra os valores obtidos da medição do ângulo de contato para as superfícies da liga de alumínio 5052 lixadas e modificadas quimicamente. Adicionalmente, foi realizado a medição do ângulo de inclinação (AI) de cada amostra revestida definido como o ângulo de iminência da gota começar a rolar sobre a superfície, com o objetivo de avaliar a propriedade de autolimpeza das amostras.

**Tabela 10.** Resultados obtidos de ângulo de contato e ângulo de inclinação

<b>Amostras</b>	<b><math>\Theta</math> (°)</b>	<b>Desvio Padrão</b>	<b>AI (°)</b>	<b>Desvio Padrão</b>
Lixada	70,67	9,70	-	-
5-HCl	156,31	3,84	6,67	1,70
10-HCl	161,26	3,78	4,77	1,47
15-HCl	153,20	1,79	8,68	2,35
20-HCl	151,44	2,68	8,66	2,12

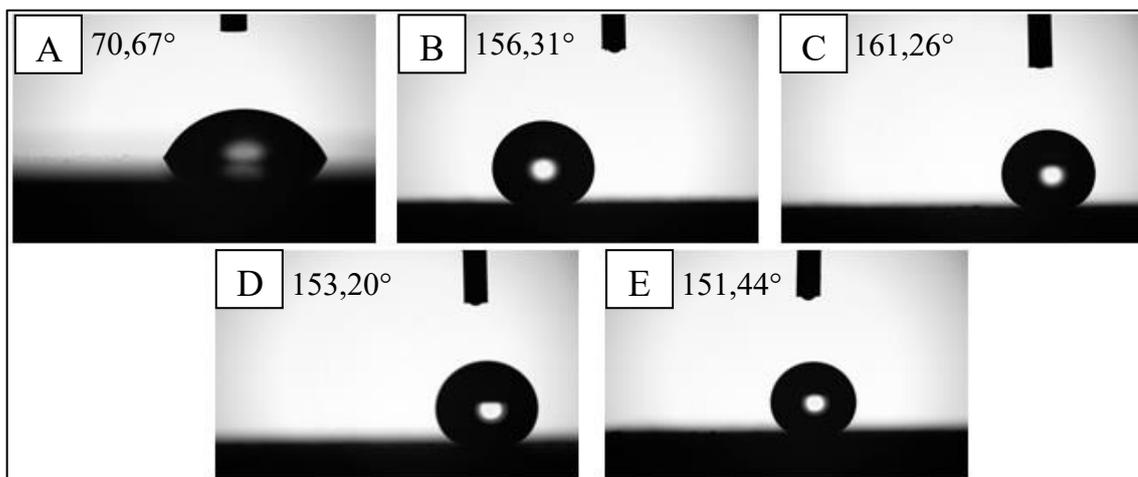
Como relatado por ZHANG *et al.* (2011), o valor do ângulo de contato médio de 70,67° caracteriza uma superfície metálica como a liga de alumínio 5052 inicialmente lixada como hidrofílica. É possível observar pelos demais resultados obtidos de ângulo de contato ( $\Theta$ ) na Tabela 10 que todas as superfícies modificadas quimicamente apresentaram valor médio superior a 150°, podendo ser classificadas como super-hidrofóbicas.

A superfície que apresentou o melhor resultado para  $\Theta$  foi a que recebeu ataque químico por 10 minutos em HCl (2M), com valor médio de  $161,26^\circ$ , seguida pelas amostras tratadas pelo mesmo ácido por 5, 15 e 20 minutos, com valores médios de  $156,31^\circ$ ,  $153,20^\circ$  e  $151,44^\circ$ , respectivamente.

A amostra 20-HCl apresentou valor médio de ângulo de contato característico de superfícies super-hidrofóbicas, contudo com base na análise de desvio padrão, essa condição demonstra que medidas inferiores a  $150^\circ$  (aproximadamente  $148,4^\circ$ ) foram obtidas.

A Figura 38 apresenta as imagens mais representativas da medição do ângulo de contato, mostrando a configuração da forma da gota d'água quando depositada diretamente sobre a liga de alumínio 5052 lixada e sobre as amostras revestidas.

**Figura 38.** Imagens mais representativas das medições dos ângulos de contato das superfícies. (A) Lixada; (B) 5-HCl; (C) 10-HCl; (D) 15-HCl; (E) 20-HCl.



De acordo com ERAL, MANNETJE e OH (2013) e ZHANG (2008), uma superfície super-hidrofóbica apresentará natureza autolimpante quando o ângulo de inclinação da superfície até a iminência de rolamento da gota for inferior a  $10^\circ$ .

Pelos resultados obtidos do ângulo de inclinação médio, constatou-se que todas as amostras SHF apresentaram propriedade autolimpante, uma vez que os valores de AI encontrados foram inferiores a  $10^\circ$ .

As amostras 15-HCl e 20-HCl apresentaram valor médio de ângulo de inclinação característico de comportamento autolimpante, contudo com base na análise do valor do desvio padrão, essa condição demonstra que medidas superiores a  $10^\circ$  (próximo a  $11,03^\circ$  e  $10,78^\circ$ , respectivamente) foram obtidas.

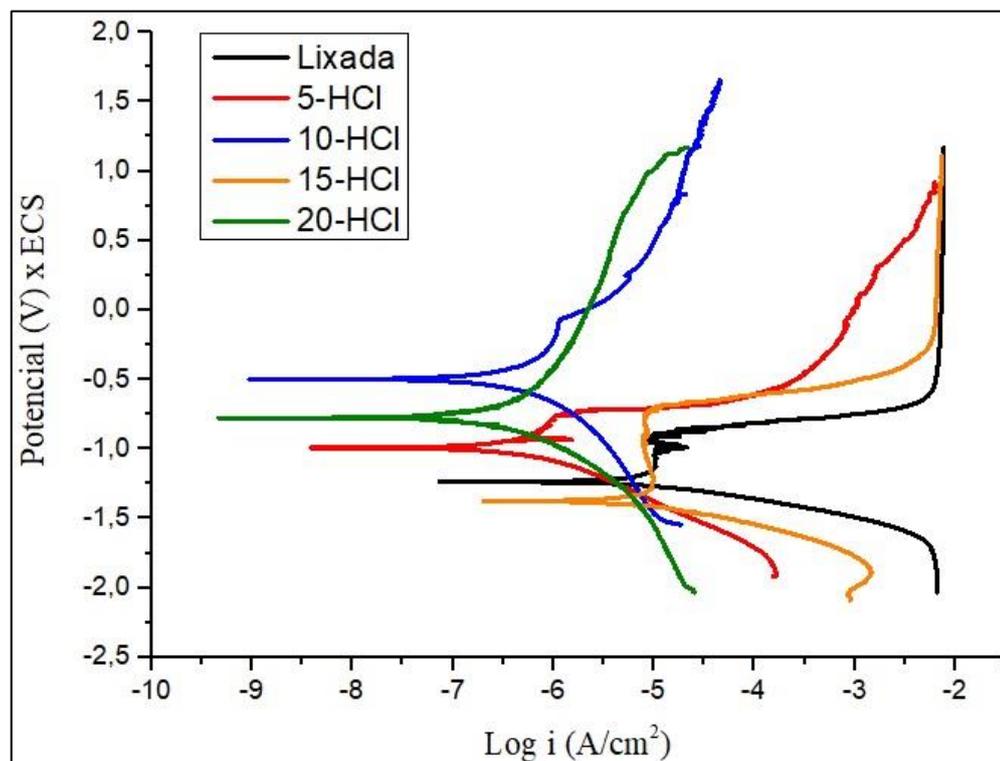
O presente trabalho obteve melhores resultados que o de Zhi *et al.* (2017), que fabricaram superfícies SHF em substratos de alumínio jateados com partículas de areia, revestidos com ácido esteárico. Os pesquisadores relataram valores médios de  $150^\circ$  e  $9^\circ$  para o ângulo de contato e ângulo de inclinação, respectivamente.

Estudos realizados por Lv *et al.* (2015) utilizaram o alumínio puro modificado por NaClO para gerar a rugosidade superficial e silano como agente redutor de energia de superfície. Os pesquisadores conseguiram obter ângulos de contato de  $165,4^\circ$ . Os silanos atuam como agentes redutores de energia de superfície de forma eficiente, contudo, o seu custo é muito superior quando comparado ao do ácido esteárico, que foi o composto investigado no presente estudo, o que reafirma a relevância dos resultados obtidos no presente trabalho.

### 6.2.2 Curvas de Polarização

Após revestir os corpos de prova e caracterizá-los como super-hidrofóbicos, foi avaliado sua propriedade anticorrosiva através da técnica de polarização linear em meio salino de NaCl (3,5% m/v). A Figura 39 mostra as curvas de polarização anódica e catódica das amostras SHF comparadas à liga de alumínio 5052, apenas lixada.

**Figura 39.** Curvas de polarização das amostras SHF e da liga de alumínio 5052 lixada.



O processo de transferência iônica da pilha galvânica formada para o ensaio eletroquímico pode ser descrito pelas reações anódicas (equação 16) e catódicas (equação 17) a seguir.



A curva de polarização obtida para o corpo de prova lixado apresentou comportamento típico do alumínio, onde se tem uma pequena zona ativa, seguida por uma zona de passivação e posterior zona de transpassivação. A transpassivação ocorre pelo alto potencial empregado associado a ocorrência de corrosão localizada devido à presença dos íons cloretos que conseguem dissolver a camada de óxido natural.

Na Tabela 11 são apresentados os valores de  $E_{\text{corr}}$  e  $i_{\text{corr}}$  para as diferentes amostras, que foram obtidos segundo intersecção das retas de Tafel, na região ativa.

**Tabela 11.** Resultados do potencial de corrosão e da corrente de corrosão através das retas de Tafel.

<b>Amostra</b>	<b><math>E_{\text{corr}}</math> (V x ECS)</b>	<b><math>i_{\text{corr}}</math> (A/cm<sup>2</sup>)</b>
Lixada	-1,246	1,50E-05
5-HCl	-0,992	1,07E-06
10-HCl	-0,497	3,47E-07
15-HCl	-1,382	1,27E-05
20-HCl	-0,773	4,18E-07

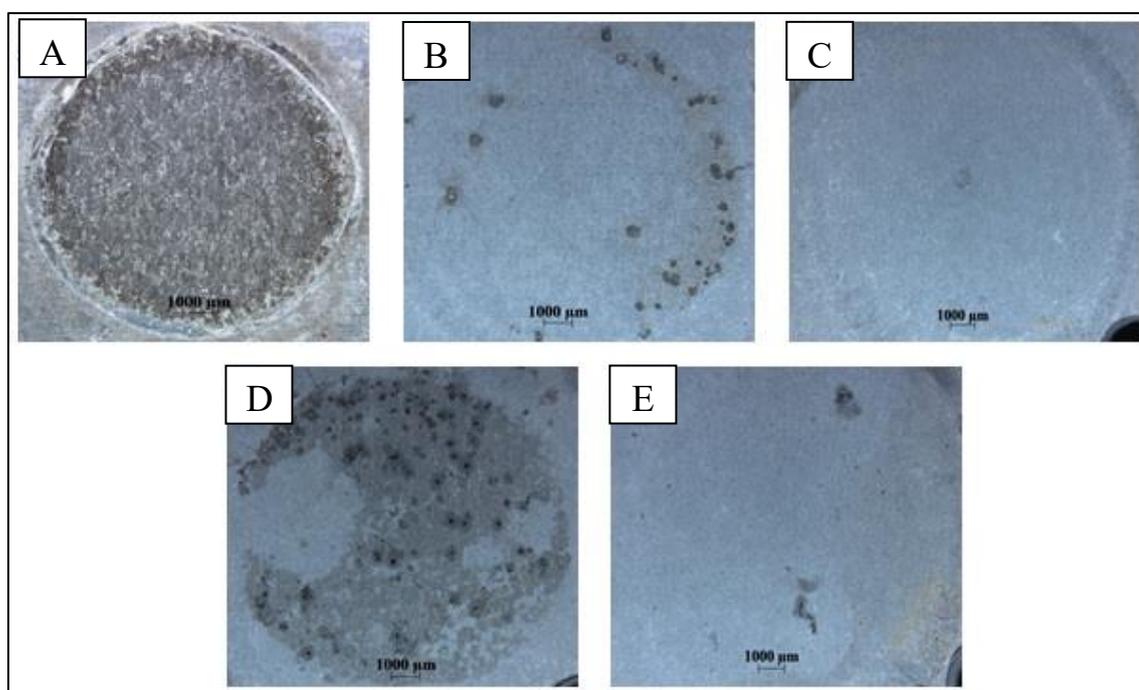
Analisando as curvas de polarização, de forma geral, observa-se que as amostras SHF apresentaram potenciais de corrosão mais positivos e menores valores de densidade de corrente, com exceção para a amostra 15-HCl. Embora tenha apresentado menor valor do potencial de corrosão que a amostra lixada, o intervalo da zona de passivação é maior. Logo, a zona de transpassivação é atingida em potencial mais positivo, configurando assim, uma maior resistência à formação de pites.

Entre as amostras SHF, a 10-HCl apresentou os melhores resultados, sendo obtido potencial de corrosão mais positivo e menor valor de densidade de corrente de corrosão. Esse comportamento está associado ao fato de o revestimento ter repellido a água com maior eficiência, dificultando assim, a completa formação da pilha eletroquímica pela redução da área de contato entre eletrólito e o metal de base e, dessa forma, retardando o processo corrosivo.

Em estudo realizado por Li *et al.* (2015), os autores também evidenciaram que o tempo de ataque químico pode influenciar tanto no ângulo de contato, quanto nas propriedades anticorrosivas do revestimento. Os pesquisadores encontraram para o tempo de 5 minutos de imersão em HCl (4M), o melhor valor de ângulo de contato ( $153^\circ$ ) e de resistência à corrosão em solução de 3,2% de água do mar estéril.

A Figura 40 apresenta as imagens obtidas em microscopia óptica com aumento de 11,2x da região submetida ao ensaio eletroquímico.

**Figura 40.** Imagens de microscopia óptica após realização de ensaio eletroquímico em solução de NaCl (3,5% m/v) (A) Liga de Al 5052 lixada; (B) 5-HCl; (C) 10-HCl; (D) 15-HCl; (E) 20-HCl.



As imagens ajudam a respaldar os resultados obtidos nas curvas de polarização. Na Figura 40A, é mostrado o efeito corrosivo agressivo representado pelas escavações na liga de alumínio 5052 em solução de NaCl (3,5% m/v) após o ensaio de polarização. As amostras 10-HCl e 20-HCl, que apresentaram os menores valores de densidade de corrente de corrosão, mostraram maior resistência à ação corrosiva do meio salino, confirmada por uma menor susceptibilidade à corrosão por pite.

Na amostra 5-HCl percebeu-se a formação de pontos de corrosão localizada, enquanto na 15-HCl, além do aumento da quantidade de pontos de corrosão localizada, houve também a dissolução de parte do revestimento.

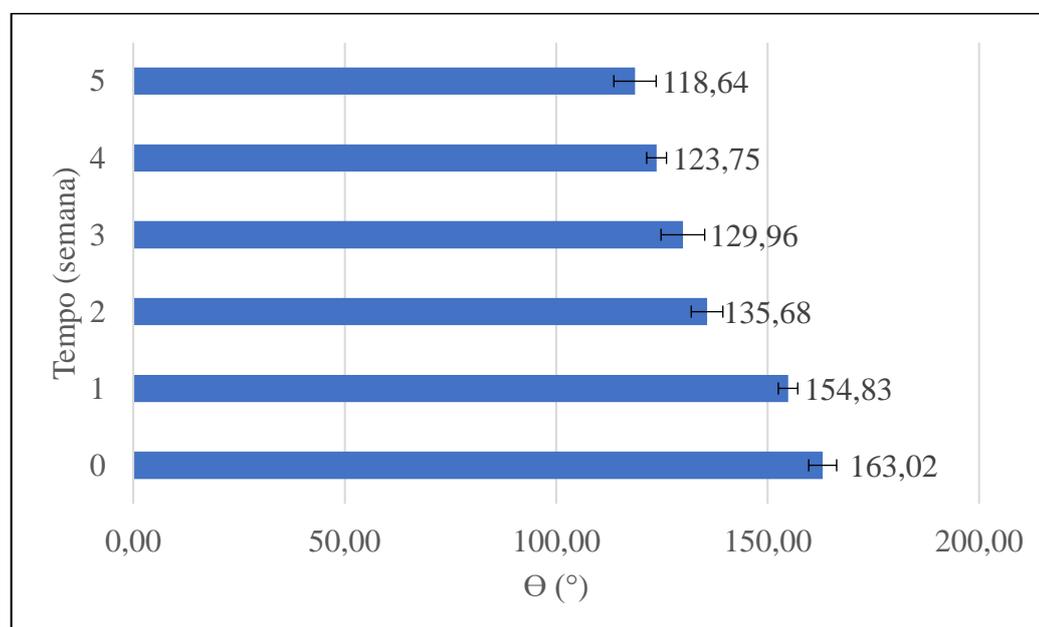
Conforme os ensaios realizados de ângulo de contato, ângulo de inclinação e de polarização linear, o melhor resultado foi sempre referente às amostras tratadas quimicamente por 10 minutos em HCl (2M), possivelmente por apresentar a melhor combinação entre rugosidade em micro-nanoescala e ação do agente redutor de energia de superfície. Apenas estas amostras foram selecionadas para avaliação do revestimento SHF quanto a propriedade de *anti-biofouling* na presença de *Pseudomonas aeruginosa* e de estabilidade em água destilada e solução aquosa salina de NaCl (3,5%).

### 6.3 ENSAIO DE ESTABILIDADE POR IMERSÃO

#### 6.3.1 Imersão em Água Destilada

A Figura 41 apresenta o monitoramento semanal do ângulo de contato médio dos corpos de prova revestidos, referentes a imersão em água destilada por 5 semanas.

**Figura 41.** Monitoramento do ângulo de contato médio das amostras revestidas expostas a água destilada durante 5 semanas.



Para o instante de tempo inicial, antes de começar o ensaio de imersão em água destilada, as superfícies foram caracterizadas como super-hidrofóbicas, com valor de ângulo de contato médio de 163,02° e desvio padrão de 3,31.

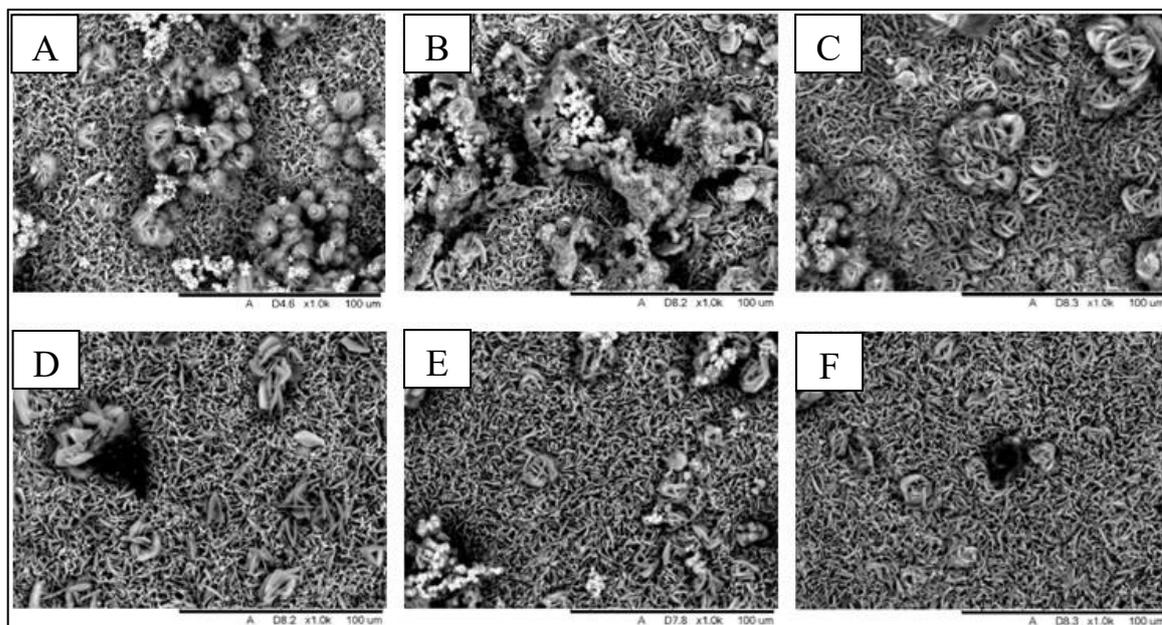
Percebe-se ao longo das semanas a queda gradual do ângulo de contato médio com a exposição das amostras à água destilada, com valores de desvio padrão que não variaram muito em relação ao valor inicial, indicando resultados uniformes entre as amostras.

Na primeira semana de experimento, a condição de super-hidrofobicidade é mantida, com valor de  $\Theta$  igual a  $154,83^\circ$ . Após a segunda semana, as superfícies revestidas dos corpos de prova perdem o caráter super-hidrofóbico, mas não a condição de hidrofobicidade, uma vez que o valor de  $\Theta$  de  $135,68^\circ$  pertence ao intervalo  $150^\circ < \Theta < 90^\circ$ .

Até o fim do experimento, nota-se que o comportamento das superfícies das amostras permanece hidrofóbico, com valor de  $\Theta$  igual a  $129,96^\circ$ ,  $123,75^\circ$  e  $118,64^\circ$  após a terceira, quarta e quinta semana, respectivamente.

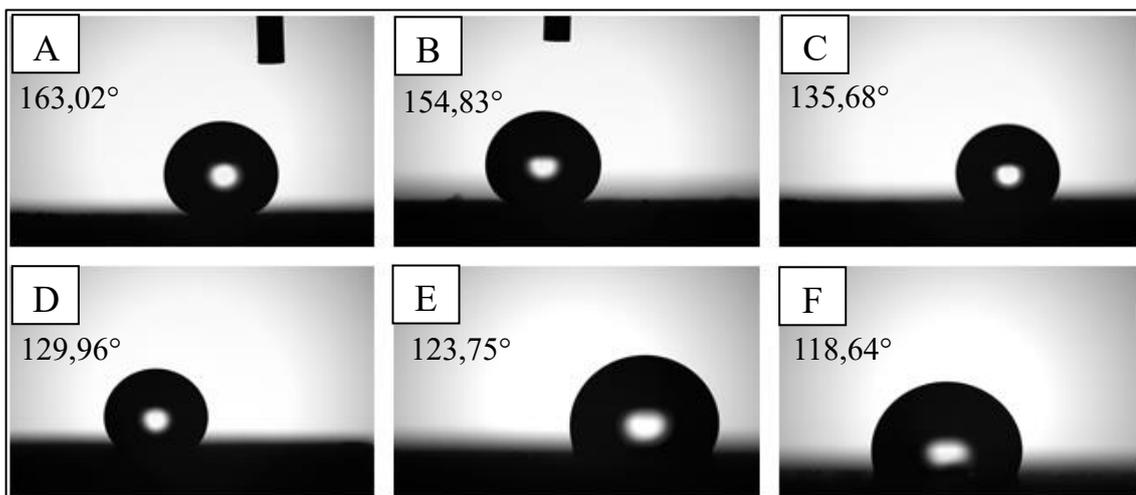
A Figura 42 mostra as imagens de MEV aumentada em 1000x da morfologia da superfície dos corpos de prova revestidos conforme o tempo de exposição a água destilada. É possível observar semanalmente que, de forma geral, houve uma conservação da característica morfológica inicial, mesmo com a presença de alguns pontos sugestivos de escavações (Figura 42 D e F), o que justifica a manutenção do comportamento hidrofóbico mesmo após a quinta semana de experimento.

**Figura 42.** Imagens de MEV aumentada em 1000x da morfologia da superfície das amostras revestidas conforme o tempo de exposição em água destilada (A) Tempo inicial; (B) 1<sup>a</sup> semana; (C) 2<sup>a</sup> semana; (D) 3<sup>a</sup> semana; (E) 4<sup>a</sup> semana; (F) 5<sup>a</sup> semana.



A Figura 43 apresenta as imagens mais representativas da medição do ângulo de contato de acordo com o tempo de exposição em água destilada. É possível observar a perda gradual do formato esférico inicial da gota conforme alteração do valor de  $\Theta$ .

**Figura 43.** Evolução do ângulo de contato de acordo com o tempo de exposição em água destilada (A) Tempo inicial; (B) 1<sup>a</sup> semana; (C) 2<sup>a</sup> semana; (D) 3<sup>a</sup> semana; (E) 4<sup>a</sup> semana; (F) 5<sup>a</sup> semana.



### 6.3.2 Imersão em Solução de NaCl (3,5%)

A Figura 44 apresenta o monitoramento semanal do ângulo de contato médio dos corpos de prova revestidos, imersos em solução de NaCl (3,5%) durante 5 semanas.

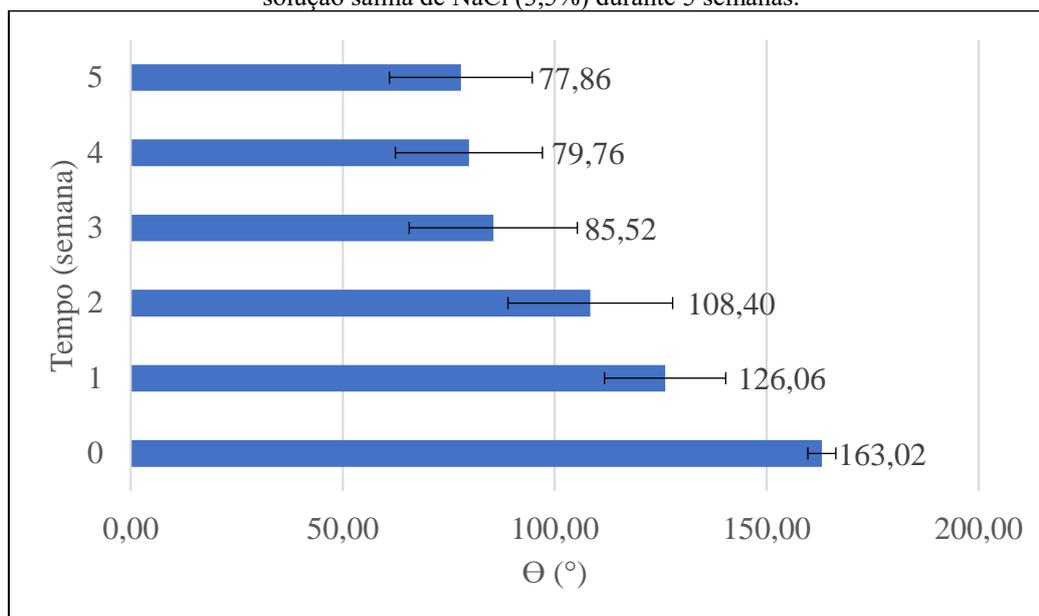
Percebe-se ao longo das semanas que o decaimento no valor de  $\Theta$  foi maior que o observado na Figura 41, com resultado de desvio padrão superior ao valor inicial, provavelmente devido a degradação do revestimento das amostras ter acontecido de forma localizada e não de maneira uniforme durante a exposição ao meio salino.

Já na primeira semana de imersão o revestimento perde o comportamento super-hidrofóbico, mas não o caráter hidrofóbico com o ângulo de contato de 126,06°.

Na segunda semana, a condição de hidrofobicidade é mantida, mesmo com a queda do ângulo de contato médio para 108,40°. A partir da terceira semana de experimento, as superfícies das amostras revestidas passaram a apresentar comportamento hidrofílico ( $90^\circ < \Theta < 10^\circ$ ), apresentando valor de ângulo de 85,52°.

Na quarta e quinta semana, a condição de hidrofilicidade é mantida, com pouca variação no valor do ângulo de contato médio, de 79,76° e 77,86°, respectivamente.

**Figura 44.** Monitoramento do ângulo de contato médio das amostras revestidas expostas a solução salina de NaCl (3,5%) durante 5 semanas.

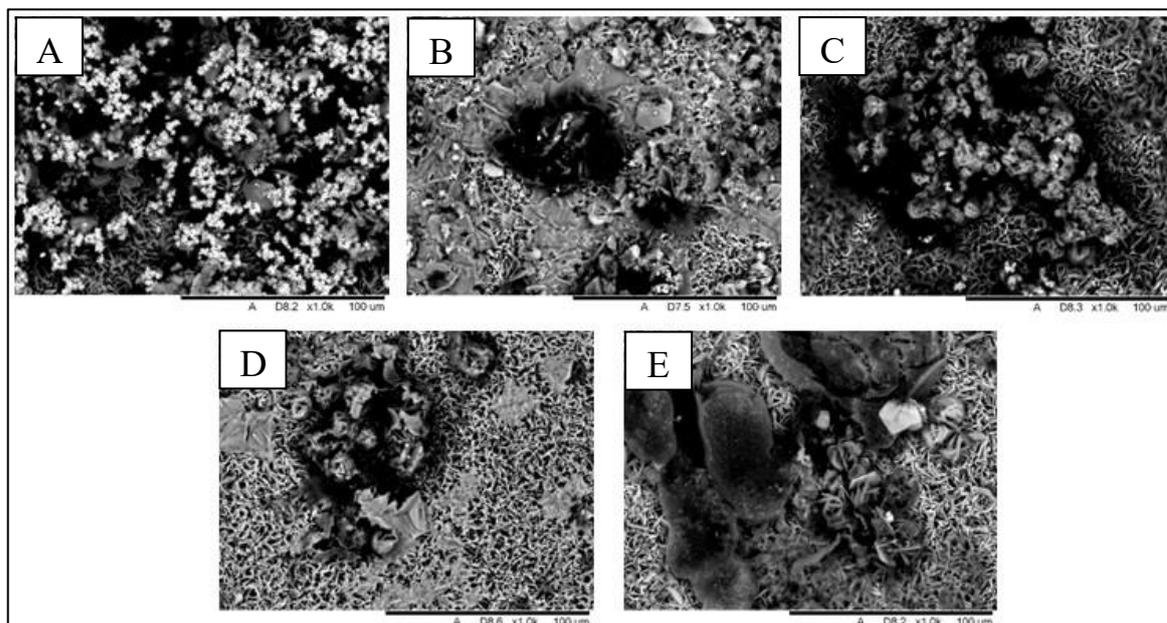


Associado ao decaimento do ângulo de contato médio, a Figura 45 mostra as imagens de MEV aumentada em 1000x da morfologia da superfície dos corpos de prova revestidos conforme o tempo de exposição a solução de NaCl (3,5%).

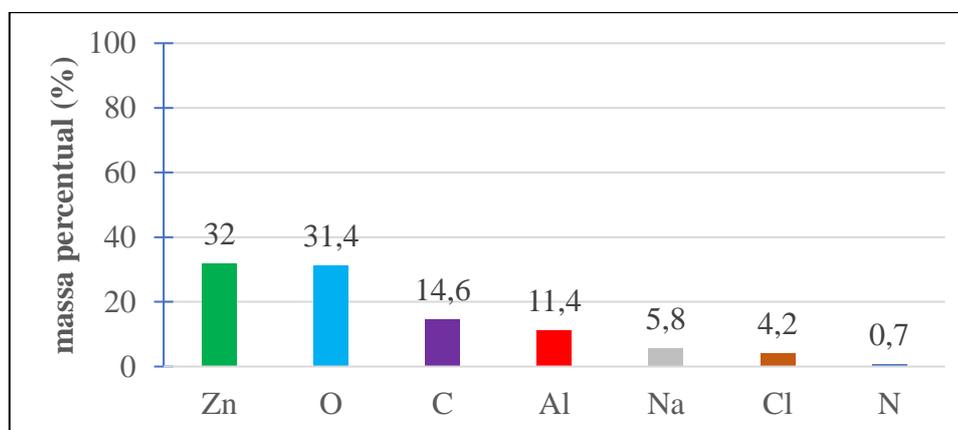
Diferentemente do que visto na Figura 42, é possível observar na Figura 45 a degradação semanal do revestimento representado, principalmente, pela presença de escavações. Apenas na Figura 46A ainda foi possível observar uma pequena conservação da morfologia inicial, o que justificou a manutenção do caráter hidrofóbico da superfície até a primeira semana. A partir da Figura 46B notou-se maior perda da característica morfológica de flores e plaquetas distribuídas ao longo da superfície e consequente perda do estearato, justificando a redução do valor ângulo de contato até chegar a condição de hidrofilicidade.

A Figura 46 apresenta o resultado de composição elementar da superfície ( em massa percentual) após a quinta semana de ensaio de imersão.

**Figura 45.** Imagens de MEV aumentada em 1000x da morfologia da superfície das amostras revestidas conforme o tempo de exposição a solução de NaCl (3,5%) (A) 1ª semana; (B) 2ª semana; (C) 3ª semana; (E) 4ª semana; (D) 5ª semana.



**Figura 46.** Resultado de EDS (massa percentual) após quinta semana de imersão em solução de NaCl (3,5% m/v).

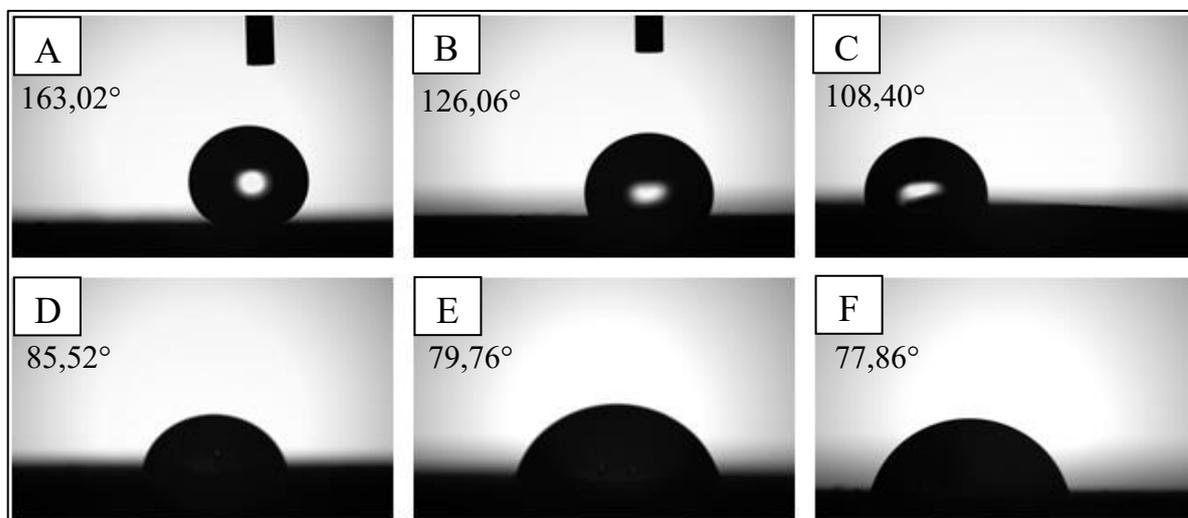


Os resultados de EDS, mesmo que de forma semi-quantitativa, permitiram identificar alterações na composição elementar da superfície antes (Tabela 9) e após a 5ª semana de imersão em NaCl (Figura 46). Houve um decaimento na massa percentual de zinco e um aumento na de alumínio, sugerindo que houve degradação do revestimento e consequentemente exposição do substrato. Além disso, foram identificados picos de sódio e cloro, que configuram que houve adsorção e ataque de sal nas superfícies do material.

A Figura 47 apresenta as imagens mais representativas da medição do ângulo de contato de acordo com o tempo de exposição a solução de NaCl (3,5%). É possível observar a perda do

formato esférico inicial da gota conforme o decaimento do valor de  $\Theta$ , já que a molhabilidade do líquido sobre a superfície do substrato torna-se cada vez maior.

**Figura 47.** Evolução do ângulo de contato de acordo com o tempo de exposição a solução de NaCl (3,5%) (A) Tempo inicial; (B) 1ª semana; (C) 2ª semana; (D) 3ª semana; (E) 4ª semana; (F) 5ª semana.



A gradativa degradação do revestimento inicialmente SHF até condições hidrofílicas no meio salino de NaCl (3,5%) pode prejudicar o desempenho protetivo do revestimento, pois em trechos onde o revestimento apresentar falhas, o eletrólito pode permear e atingir o substrato, formando uma pilha ativo-passiva e conseqüentemente, ocasionar a corrosão localizada da liga (DARBAND *et al.*, 2018, ZHU, 2018).

A Tabela 12 apresenta o resumo dos resultados de ângulo de contato e da respectiva classificação de molhabilidade da superfície de acordo com cada análise semanal, após o final dos experimentos de imersão em solução de NaCl (3,5%) e em água destilada.

**Tabela 12.** Valores de  $\Theta$  e as respectivas classificações durante as semanas de imersão em solução de NaCl (3,5%) e em água destilada

Semana	Solução de NaCl (3,5%)		Água destilada	
	$\Theta$	Classificação	$\Theta$	Classificação
0	163,02	SHF	163,02	SHF
1	126,06	Hidrofóbico	154,83	SHF
2	108,40	Hidrofóbico	135,68	Hidrofóbico
3	85,52	Hidrofílico	129,96	Hidrofóbico
4	79,76	Hidrofílico	123,75	Hidrofóbico
5	77,86	Hidrofílico	118,64	Hidrofóbico

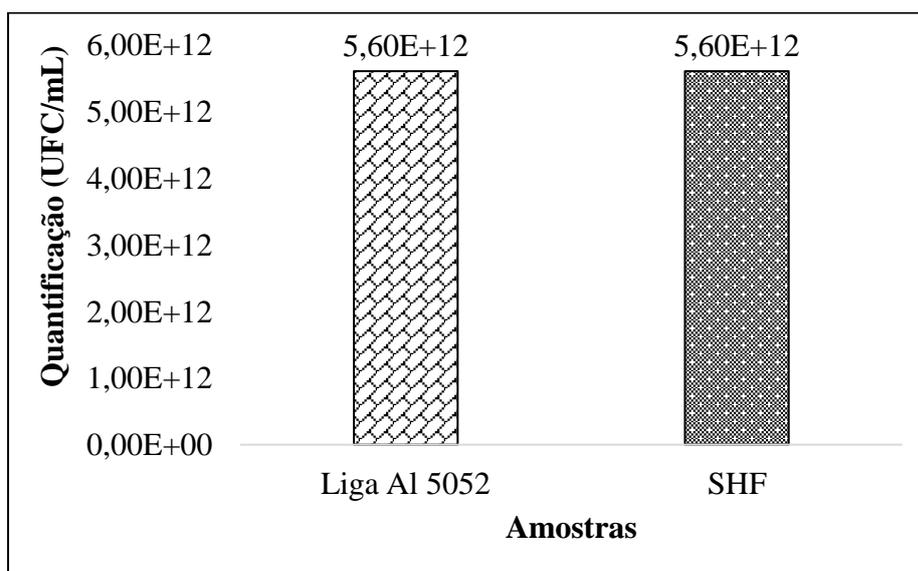
#### 6.4 AVALIAÇÃO DA PROPRIEDADE *ANTI-BIOFOULING* NA PRESENÇA DE *PSEUDOMONAS AERUGINOSA*

Inicialmente foi realizada a quantificação, em cada sistema, das *Pseudomonas aeruginosa* planctônicas, que representa a quantidade de bactérias presente na solução após introdução do inóculo na água do mar sintética, como mostra a Figura 48. Em ambos os sistemas de imersão foi identificado, mesmo na última diluição da quantificação celular (UFC/mL), um número de células incontáveis por placa. Segundo SILVA (2005), quando o número de unidade formadora de colônias (UFC)/mL na placa de Petri supera 300 unidades, esta placa é classificada como incontáveis e a concentração celular deve ser expressa pela razão 5600/última diluição.

Logo, o valor da quantificação (N) foi representado por:

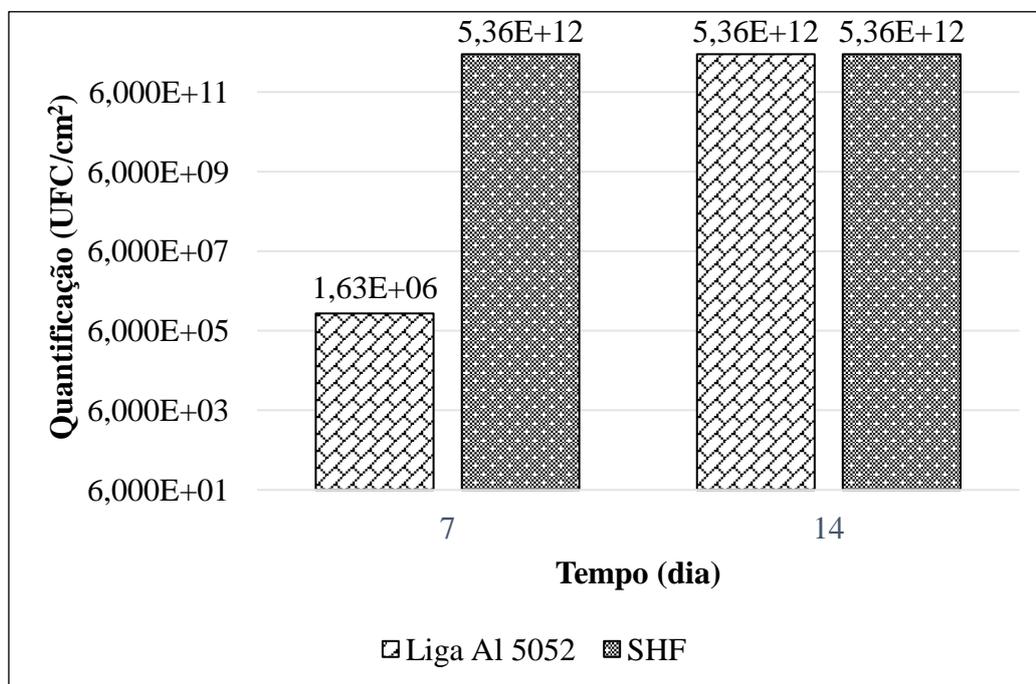
$$N = 5600/(10^{-9}) = 5,6 \times 10^{12} \text{ UFC/mL}$$

**Figura 48.** Quantificação das bactérias *Pseudomonas* planctônicas dos sistemas de imersão para (A) Liga Al 5052; (B) amostras SHF.



Confirmado a presença de grande quantidade de *Pseudomonas aeruginosa* no meio, os corpos de prova que ficaram imersos, nos respectivos sistemas, para monitoramento da aderência microbiana exibiram as concentrações sesses (bactérias presentes nas superfícies das amostras) apresentadas na Figura 49, no período de 7 e 14 dias.

**Figura 49.** Quantificação das bactérias *Pseudomonas* sésseis nos sistemas de imersão contendo (A) Liga Al 5052; (B) amostras SHF.



Pela Figura 49 é possível observar que após 7 dias de imersão quantificou-se o valor de  $1,63 \times 10^6$  UFC/cm<sup>2</sup> para as amostras lixadas da liga de Al 5052. Já para as amostras SHF foi encontrado  $5,36 \times 10^{12}$  UFC/cm<sup>2</sup>, valor que representou a quantificação máxima de células/cm<sup>2</sup> para as diluições empregadas. Após os 14 dias de imersão, a contagem para as amostras da liga de Al 5052 aumentou para  $5,36 \times 10^{12}$  UFC/cm<sup>2</sup> e para as amostras SHF permaneceu com a mesma concentração de valores máximos para as diluições empregadas.

Como esperado, foi constatado a presença e o aumento da concentração das *Pseudomonas aeruginosa* na superfície da liga de alumínio no decorrer do tempo estudado, assim como relatado por VILLANUEVA *et al.* (2014).

Contudo, nota-se que o resultado da avaliação da propriedade de *anti-biofouling* das amostras SHF para *Pseudomonas aeruginosa* não foi satisfatório, uma vez que a contagem das *Pseudomonas aeruginosa* sésseis foi maior logo na primeira semana. Este comportamento pode estar relacionado à estabilidade do revestimento no meio salino, que como foi apresentado anteriormente (seção 6.3.2.), nos testes de imersão em solução de NaCl (3,5% m/v), o revestimento perdeu as características super-hidrofóbicas, passando a apresentar caráter hidrofílico, após três semanas de experimento.

A água do mar é considerada um meio salino mais agressivo que somente a solução salina estudada anteriormente (seção 6.3.2.), devido a maior variedade e quantidade de sais presentes no meio. Logo o comportamento hidrofílico pode ter sido atingido mais rapidamente, o que pode ter facilitado/aumentado o contato do eletrólito com o substrato.

Associado a isto, o ácido esteárico, presente na superfície das amostras SHF, pode ter sido utilizado como fonte de carbono para o metabolismo das *Pseudomonas aeruginosa*, já que é uma molécula orgânica contendo hidrocarbonetos com o grupo carboxila no final da cadeia. Trabalhos como os de Logeshwaran *et al.* (2018), Farag, Soliman e Abdel-Fattah (2018) e Varjani e Upasani (2016) relatam que as *Pseudomonas aeruginosa* são fortes decompositoras de moléculas orgânicas aromáticas ou alifáticas presentes no petróleo.

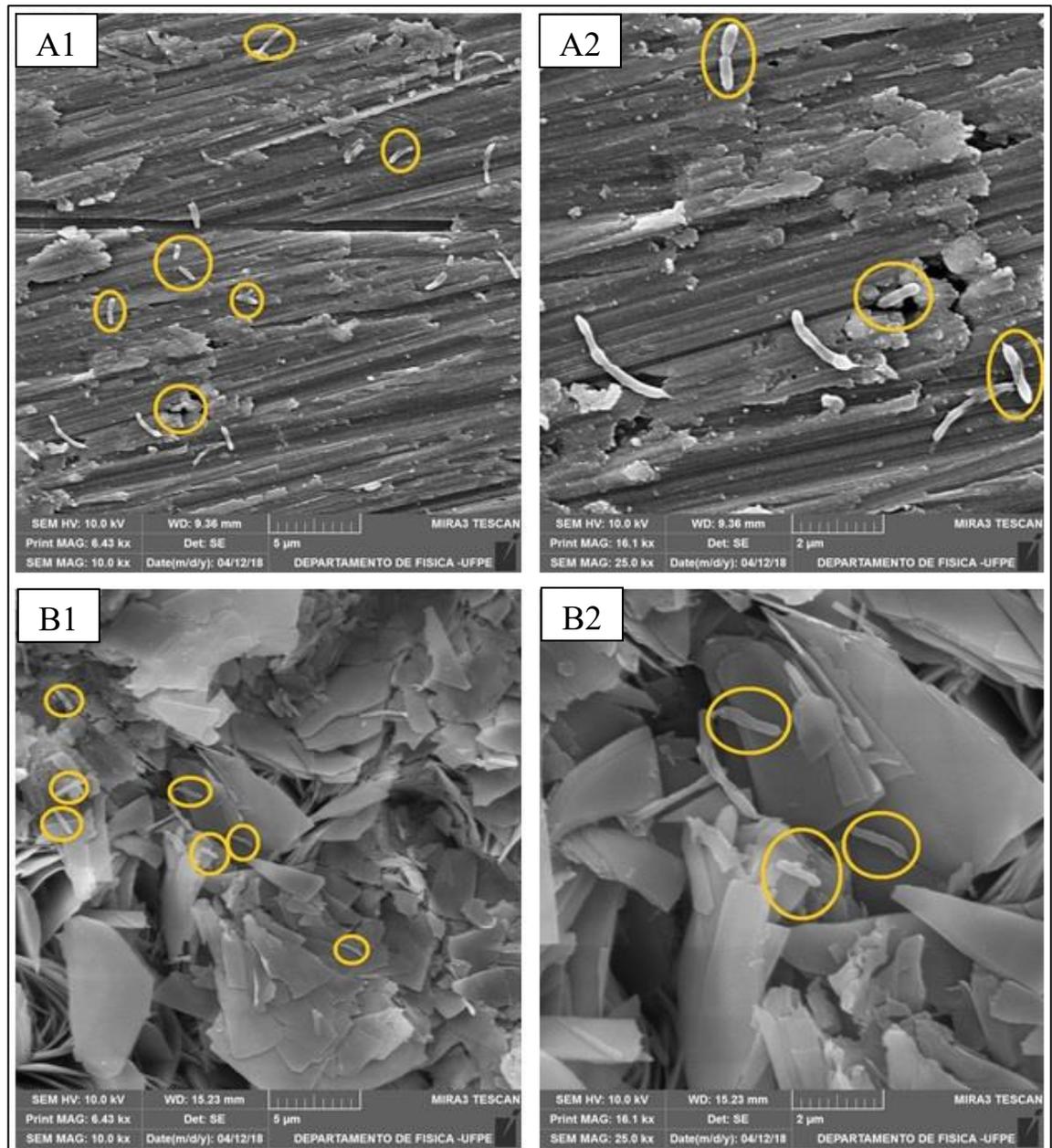
Feng *et al.* (2018) também afirmaram em seus estudos sobre a degradação de revestimentos poliméricos por *Pseudomonas aeruginosa*, que estas bactérias podem degradar mais de 90 tipos de compostos orgânicos, como polietileno, poliuretano, hidrocarbonetos aromáticos policíclicos e todos os hidrocarbonetos de petróleo.

Portanto, possivelmente a presença do estearato formado na superfície, criou uma condição favorável para o crescimento e aderência das *Pseudomonas aeruginosa* nas superfícies das amostras inicialmente SHF, já que a condição de super-hidrofobicidade não foi mantida. A Figura 50 mostra imagens de MEV após os 14 dias de experimento, destacando a aderência de micro-organismos na superfície das amostras da liga de Al 5052 apenas lixadas (A) e SHF (B).

Devido a estrutura morfológica típica de baciliforme, como relatado nos trabalhos de Liu *et al.* (2018b) e Li *et al.* (2017), é possível observar nas Figuras 50 (A1) e (A2) prováveis células de *Pseudomonas aeruginosa* aderidas à superfície da liga de Al 5052 lixada, nas magnificações de 10.000x e 25.000x, respectivamente.

Nas Figuras 50 (B1) e (B2), pode ser observada a aderência de células características de *Pseudomonas aeruginosa* sobre o revestimento, confirmando que o revestimento não apresentou a propriedade de *anti-biofouling* para esse tipo de grupo microbiano, nas condições investigadas.

**Figura 50.** Imagens de MEV aumentada em 10.000x(1) e 25.000x(2) após 14 dias de experimento das amostras (A) liga de Al 5052; (B) SHF.



## 7 CONCLUSÕES

Após o desenvolvimento de superfícies super-hidrofóbicas em liga de alumínio 5052 foi possível concluir que:

- Através da metodologia aplicada foi possível obter revestimentos super-hidrofóbicos em todas as amostras da liga de alumínio 5052;
- Os melhores resultados de ângulo de contato e do ângulo de inclinação foram obtidos para as amostras que permaneceram 10 minutos em HCl à 2M (10-HCl), com valores médios de 161,26° e 4,77°, respectivamente.
- A amostra de 10-HCl, que apresentou maior repelência à água, também obteve os melhores resultados de resistência à corrosão no meio estudado;
- Entretanto, a estabilidade química do revestimento foi afetada ao longo do tempo tanto no ensaio de imersão em água destilada, quanto em NaCl (3,5%);
- O efeito do NaCl (3,5%) foi bem mais agressivo quando comparado à água destilada, visto que a perda do comportamento hidrofóbico foi apresentada somente nas amostras imersas em solução de NaCl (3,5%);
- A redução do ângulo de contato foi acompanhada por alterações morfológicas na superfície do revestimento, caracterizada pela dissolução do material, aumento do número de cavidades e corrosão localizada;
- A perda da propriedade super-hidrofóbica em meio salino, associado à presença do ácido esteárico na superfície das amostras, possivelmente acabou criando uma condição favorável para o crescimento e aderência das *Pseudomonas aeruginosa* na superfície das amostras inicialmente SHF, tendo apresentado já nos primeiros 7 dias maior quantificação das bactérias estudadas que nas amostras da liga de Al 5052 lixada.

## 8 PERSPECTIVAS

Como perspectivas para trabalhos futuros:

- Analisar os parâmetros de rugosidade da superfície após depósito de hidrotalcita e reação com ácido esteárico;
- Monitoramento do ângulo de contato das superfícies super-hidrofóbicas expostas as condições atmosféricas;
- Realização de um estudo sobre a viabilidade econômica do processo de criação do revestimento super-hidrofóbico em uma escala industrial;
- Avaliar a propriedade de *anti-biofouling* para outros micro-organismos, como *Staphylococcus aureus*, *Escherichia coli* e para o grupo de Bactérias Redutoras de Sulfato (BRS), que não possuem a mesma forte característica de decomposição de compostos orgânicos como as *Pseudomonas aeruginosa*;
- Avaliação do comportamento da resistência à corrosão das amostras através da técnica de espectroscopia de impedância eletroquímica (EIE), principalmente nos ensaios de imersão, para avaliação da cinética de deterioração do revestimento;
- Realização de estudos para o desenvolvimento de superfícies super-hidrofóbicas por meio de outra metodologia (eletrodeposição, deposição química, anodização, etc), seguida de avaliação contínua da durabilidade e estabilidade, visando aplicação prática e industrial.

**REFERÊNCIAS**

ALBUQUERQUE, A.C.; ANDRADE, C.; NEVES, B. Biocorrosão - da integridade do biofilme à integridade do material. *Corros. Prot. Mater.*, vol. 33, p. 18-23, 2014.

BOTAN, R.; GONÇALVES, N.A.; DE MORAES, S.B.; LONA, L.M.F. Preparação e avaliação de nanocompósitos de poliestireno - hidróxido duplo lamelar HDL de ZnAl – organofuncionalizado com laurato/palmitato. *Polímeros*, vol. 25, n. 1, p. 117-124, 2015.

BRUSHAN, B. Bioinspired Structured Surfaces. *Langmuir*, vol. 28, p. 1698-1714, 2012.

CELIA, E.; DARMANIN, T.; DE GIVENCHY, E.T.; AMIGONI, S.; GUITTARD, F. Recent Advances in designing superhydrophobic surfaces. *Journal of Colloid and Interface Science*, vol. 402, p. 1-18, 2013.

CHI, Y.; GU, G.; YU, H.; CHEN, C.; Laser surface alloying on aluminum and its alloys: A review. *Optics and Lasers in Engineering*, vol. 100, p. 23-37, 2018.

CUNHA, V.R.R.; FERREIRA, A.M.C.; CONSTANTINO, V.R.L.; TRONTO, J.; VALIM, J.B. Hidróxidos duplos lamelares: nanopartículas inorgânicas para armazenamento e liberação de espécies de interesse biológico e terapêutico. *Química Nova*, vol. 33, n. 1, p. 159-171, 2010.

DA CONCEIÇÃO, L.; PERGHER, S.B.C.; MORO, C.C.; OLIVEIRA, L.C.A. Compósitos magnéticos baseados em hidrotalcitas para a remoção de contaminantes aniônicos em água. *Química Nova*, vol. 30, n. 5, p. 1077-1081, 2007.

DARBAND, G.B.; ALIOFKHAZRAEI, M.; KHORSAND, S.; SOKHANVAR, S.; KABOLI, A. Science and Engineering of Superhydrophobic Surfaces: Review of Corrosion Resistance, Chemical and Mechanical Stability. *Arabian Journal of Chemistry*, 2018.

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

DE JESUS, A.A. Síntese de biodiesel em meio contínuo pressurizado empregando hidrotalcitas como catalisadores heterogêneos. 2010. 88f. Dissertação (Mestrado) – Programa de Pós-graduação em Engenharia de Processos, Universidade de Tiradentes, Aracaju/SE, 2010.

ERAL, H.B.; MANNETJE, D.J.C.M.; OH, J.M. Contact angle hysteresis: a review of fundamentals and applications. *Colloid and Polymer Science*, vol. 291, p. 247-260, 2013.

FALDE, E.J.; YOHE, S.T.; COLSON, Y.L.; GRINSTAFF, M.W. Superhydrophobic Materials for Biomedical Applications. *Biomaterials*, vol. 104, p. 87-103, 2016.

FARAG, S.; SOLIMAN, N.A.; ABDEL-FATTAH, Y.R. Statistical optimization of crude oil biodegradation by a local marine bacterium isolate *Pseudomonas* sp. sp48. *Journal of Genetic Engineering and Biotechnology*, 2018.

FENG, R.; MOU, X.; CHEN, A. Tests of aluminium alloy CHS columns with circular openings. *Thin-Walled Structures*, vol. 109, p. 113-131, 2016.

FENG, T.; WU, J.; CHAI, K.; LIU, F. Effect of *Pseudomonas* sp. on the degradation of aluminum/epoxy coating in seawater. *Journal of Molecular Liquids*, vol. 263, p. 248-254, 2018.

FERRARI, M.; BENEDETTI, A. Superhydrophobic surfaces for applications in seawater. *Advances in Colloid and Interface Science*, vol. 222, p. 291-304, 2015.

GADELMAWLA, E.S.; KOURA, M.M.; MAKSOUD, T.M.A.; ELEWA, I.M.; SOLIMAN, H.H. Roughness parameters. *Journal of Materials Processing Technology*, vol. 123, p. 133-145, 2002.

GENTIL, V. *Corrosão*. 6. ed. Rio de Janeiro: Livros técnicos e científicos, 2011.

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

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*, vol. 356, p. 1012-1024, 2015.

ISIMJAN, T.T.; WANG, T.; ROHANI, S. A novel method to prepare superhydrophobic, UV resistance and anti-corrosion steel surface. *Chemical Engineering Journal*, vol. 210, p. 182-187, 2012.

JAVED, M.A.; NEIL, W.C.; MCADAM, G.; WADE, S.A. Effect of sulphate-reducing bacteria on the microbiologically influenced corrosion of ten different metals using constant test conditions. *International Biodeterioration & Biodegradation*, vol. 125, p. 73-85, 2017.

JIA, R.; YANG, D.; XU, J.; XU, D.; GU, T. Microbiologically influenced corrosion of C1018 carbon steel by nitrate reducing *Pseudomonas aeruginosa* biofilm under organic carbon starvation. *Corrosion Science*, vol. 127, p. 1-9, 2017.

JIANG, S.; XIONG, Z.; GUO, X.; HE, Z. Buckling behaviour of aluminium alloy columns under fire conditions. *Thin-Walled Structures*, vol. 124, p. 523-537, 2018.

JIE, H.; XU, Q; WEI, L.; MIN, Y. Etching and heating treatment combined approach for superhydrophobic surface on brass substrates and the consequent corrosion resistance. *Corrosion Science*, vol. 102, p. 251-258, 2016.

LI, H.; YANG, C.; ZHOU, E.; YANG, C.; FENG, H.; JIANG, Z.; XU, D.; GU, T.; YANG, K. Microbiologically Influenced Corrosion Behavior of S32654 Super Austenitic Stainless Steel in the Presence of Marine *Pseudomonas aeruginosa* Biofilm. *Journal of Materials Science & Technology*, vol. 33, p. 1596-1603, 2017.

LI, L.; BREEDVELD, V.; HESS, D.W. Creation of Superhydrophobic Stainless Steel Surfaces by Acid Treatments and Hydrophobic Film Deposition. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, vol. 4, p.4549-4556, 2012.

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

LIU, H.; SHARMA, M.; WANG, J.; CHENG, Y.F.; LIU, H. Microbiologically influenced corrosion of 316L stainless steel in the presence of *Chlorella vulgaris*. *International Biodeterioration & Biodegradation*, vol. 129, p. 209-216, 2018a.

LIU, J.; JIA, R.; ZHAO, Y.; DOU, W.; XU, D.; YANG, K.; GU, T. Antimicrobial Cu-bearing 2205 duplex stainless steel against MIC by nitrate reducing *Pseudomonas aeruginosa* biofilm. *International Biodeterioration & Biodegradation*, vol. 132, p. 132-138, 2018b.

LOGESHWARAN, P.; MEGHARAJ, M.; CHADALAVADA, S.; BOWMAN, M., NAIDU, R. Petroleum hydrocarbons (PH) in groundwater aquifers: An overview of environmental fate, toxicity, microbial degradation and risk-based remediation approaches. *Environmental Technology & Innovation*, vol. 10, p. 175-193, 2018.

LV, D.; OU, J.; XUE, M.; WANG, F. Stability and corrosion resistance of superhydrophobic surface on oxidized aluminum in NaCl aqueous solution. *Applied Surface Science*, vol. 333, p. 163-169, 2015.

KANG, Z.; LI, W. Facile and fast fabrication of superhydrophobic surface on magnesium alloy by one-step electrodeposition method. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, vol. 50, p.50-56, 2017.

KONG, L.H.; CHEN, X.H.; YANG, G.B.; YU, L.G. Zhang PY. Preparation and characterization of slice-like  $\text{Cu}_2(\text{OH})_3\text{NO}_3$  superhydrophobic structure on copper foil. *Applied Surface Science*, vol. 254, p. 7255-7258, 2008.

MAMUR, A. Superhydrophobic and superhydrophobic surfaces—from understanding non-wettability to design considerations. *Soft Matter*, vol. 33, p. 7900-7904, 2013.

MEHMOOD, U.; AL-SULAIMAN, F.A.; YILBAS, B.S.; SALHI, B.; AHMED, S.H.A.; HOSSAIN, M.K. Superhydrophobic surfaces with antireflection properties for solar applications: A critical review. *Solar Energy Materials & Solar Cells*, vol. 157, p. 604-623, 2016.

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

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

MORTAZAVI, V.; KHONSARI, M.M. On the degradation of superhydrophobic surfaces: a review. *Wear*, vol. 372-373, p. 145-157, 2017.

NING, T.; XU, W.; LU, S. Fabrication of superhydrophobic surfaces on zinc substrates and their application as effective corrosion barriers. *Applied Surface Science*, vol. 258, p. 1359-1365, 2011.

OBERLI, L.; CARUSO, D.; HALL, C.; FABRETTO, M.; MURPHY, P.J.; EVANS, D. Condensation and freezing of droplets on superhydrophobic surfaces. *Advances in Colloid and Interface Science*, vol. 210, p. 47-57, 2014.

OLAKAMI, E.O.; COCHRANE, R.F.; DALGARNO, K.W. A review on selective laser sintering/melting (SLS/SLM) of aluminium alloy powders: Processing, microstructure, and properties. *Progress in Materials Science*, vol. 74, 401-477, 2015.

OLIVEIRA, M.R.S. Superfícies super-hidrofóbicas obtidas através de microestruturas litografadas. 2011. 125 f. Tese (Doutorado) – Programa de Pós-Graduação em Engenharia Elétrica, Universidade de São Paulo, São Paulo/SP, 2011.

OLIVEIRA, S.; VINHAS, G.; FRANÇA, F.; URTIGA FILHO, S.; LIMA, M.A.G.A. Influence of *Pseudomonas aeruginosa* bacterium in the corrosion rate of carbon steel SAE 1010. *Corros. Prot. Mater*, vol. 30, p. 124-132, 2011.

OTITOJU, T.A.; AHMAD, A.L.; OOI, B.S. Superhydrophilic (Superwetting) surfaces: A Review on Fabrication and Application. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, vol. 45, p. 19-40, 2017.

OZKAN, E.; CRICK, C.C.; TAYLOR, A.; ALLAN, E.; PARKIN, I.P. Copper-based water repellent and antibacterial coating by aerosol assisted chemical vapour deposition. *Chemical Science*, vol. 7, p. 5126-5131, 2016.

PENG, S.; TIAN, D.; YANG, X.; DENG, W. Highly efficient and large-scale fabrication of superhydrophobic alumina surface with strong stability based on self-congregated alumina nanowires. *ACS Applied Materials Interfaces*, vol. 6, p. 4831-4841, 2014.

PENNA, M. O.; BAPTISTA, W.; BRITO, R. F.; SILVA, E. D.; NASCIMENTO, J. R.; COUTINHO, C. M. L. M. Sistema dinâmico para avaliação de técnicas de monitoração e controle da CIM. *Boletim Técnico da Petrobrás*, vol.45, n.1, p.26-33, 2002.

RIBEIRO, D. V.; SALES, A.; SOUZA, C. A. C.; ALMEIDA, F. C. R.; CUNHA, M.; LOURENÇO, M. Z.; HELENE, P. *Corrosão em Estruturas de Concreto Armado: Teoria, Controle e Métodos de Análise*. 1ªed. Rio de Janeiro. Elsevier, 2014.

RODRIGUES, T.; DE OLIVEIRA, A.; COUTINHO, D.; GUERREIRO, L.; GALVÃO, M.; SOUZA, P.; CHARRET, S.; DE OLIVEIRA, V.; LUTTERBACH, M. Diversidade de micro-organismos relacionados com a biocorrosão no sistema óleo e gás. *Corros. Prot. Mater.*, vol. 32, p. 100-104, 2013.

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

RUIZ-CABELLO, F.J.M.; IBÁÑEZ-IBÁÑEZ, P.F.; GÓMEZ-LOPERA, J.F.; MARTÍNEZ-AROZA, J.; CABRERIZO-VILCHEZ, M.; RODRÍGUEZ-VALVERDE, M.A. Testing the performance of superhydrophobic aluminum surfaces. *Journal of Colloid and Interface Science*, vol. 508, p. 129-136, 2017.

SAMUEL, O.; IFEANYI, O.; MICHAEL, O.; FREDERICK, O. Microbial Contaminants in the Commercial Aviation Fuel Obtained from Benin City Airport, Nigeria. *Universal Journal of Microbiology Research*, vol. 3, n. 3, p. 31-35, 2015.

SCHULTZ, M.P.; BENDICK, J.A.; HOLM, E.R.; HERTEL, W.M. Economic impact of biofouling on a naval surface ship. *Biofouling*, vol. 27, p. 87-98, 2011.

SHAH, S.M.; ZULFIQAR, U.; HUSSAIN, S.Z.; AHMAD, I.; REHMAN, H.; HUSSAIN, I.; SUBHANI, T. A durable superhydrophobic coating for the protection of wood materials. *Materials Letters*, vol. 203, p. 17-20, 2017.

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

SIMPSON, J.T.; HUNTER, S.R.; AYTUG, T. Superhydrophobic materials and coatings: a review. *Reports on Progress in Physics*, vol. 78, 2015.

SILVA, N.; NETO, R. C; JUNQUEIRA, V. C. A.; SILVEIRA, N. F. A. Manual de métodos de análise microbiológica da água. São Paulo: Varela Editora e Livraria Ltda, 2005.

SMIRNOV, V.F.; BELOV, D.V.; SOKOLOVA, T.N.; KUZINA, O.V.; KARTASHOV, V.R. Microbiological Corrosion of Aluminum Alloys. *Applied Biochemistry and Microbiology*, vol. 44, p. 192-196, 2008.

SONG, J.; HUANG, W.; LIU, J.; HUANG, L.; LU, Y. Electrochemical machining of superhydrophobic surfaces on mold steel substrates. *Surface and Coatings Technology*, vol. 344, p. 499-506, 2018.

SU, M.N.; YOUNG, B. GARDNER, L. The continuous strength method for the design of aluminium alloy structural elements. *Engineering Structures*, vol. 122, p. 338-348, 2016.

TA, V.D.; DUNN, A.; WASLEY, T.J.; LI, J.; KAY, R.W.; STRINGER, J.; SMITH, P.J.; ESENTURK, E.; CONNAUGHTON, C.; SHEPHARD, J.D. Laser textured

superhydrophobic surfaces and their applications for homogeneous spot deposition. *Applied Surface Science*, vol. 365, p. 153-159, 2016.

VARJANI, S.J.; UPASANI, V.N. Biodegradation of petroleum hydrocarbons by oleophilic strain of *Pseudomonas aeruginosa* NCIM 5514. *Bioresource Technology*, vol. 222, p. 195-201, 2016.

VASCONCELOS, E. S. L. Corrosão microbiologicamente induzida por consórcio de bactérias redutoras de sulfato e *Vibrio alginolyticus* em juntas de solda do aço API 5L X80. 2016. 101 f. Tese (doutorado) – Departamento de Engenharia Mecânica, Programa de Pós-graduação em Engenharia Mecânica, Universidade Federal de Pernambuco, Recife/PE, 2016.

VEYS-RENAUX, D.; CHAHBOUN, N.; ROCCA, E. Anodizing of multiphase aluminium alloys in sulfuric acid: in-situ electrochemical behaviour and oxide properties. *Electrochimica Acta*, vol. 211, p. 1056-1065, 2016.

VILLANUEVA, M.E.; SALINAS, A.; COPELLO, G.J.; DÍAZ, L.E. Point of zero charge as a fator to control biofilm formation of *Pseudomonas aeruginosa* in sol-gel derivatized aluminum alloy plates. *Surface & Coatings Technology*, vol. 254, p. 145-150, 2014.

WANG, Y.; ZHANG, D.; LU, Z. Hydrophobic Mg–Al layered double hydroxide film on aluminum: Fabrication and microbiologically influenced corrosion resistance properties. *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects*, vol. 474, p.44-51, 2015.

WOLYNEC, S. *Técnicas Eletroquímicas em Corrosão*. São Paulo: Editora da Universidade de São Paulo, 2003.

XHANARI, K.; FINSGAR, M. Organic corrosion inhibitors for aluminum and its alloys in chloride and alkaline solutions: A review. *Arabian Journal of Chemistry*, 2016.

XIANG, T.; ZHANG, M.; LI, C.; ZHENG, S.; DING, S.; WANG, J.; DONG, C.; YANG, L. A facile method for fabrication of superhydrophobic surface with controllable water adhesion and its applications. *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 704, p. 170-179, 2017.

YAN, H.; YUANHAO, W.; HONGXING, Y. TEOS/Silane-Coupling Agent Composed Double Layers Structure: A Novel Super-hydrophilic Surface. *Energy Procedia*, vol. 75, p. 349-354, 2015.

YIN, Y.; HUANG, R.; ZHANG, W.; ZHANG, M.; WANG, C. Superhydrophobic–superhydrophilic switchable wettability via TiO<sub>2</sub> photoinduction electrochemical deposition on cellulose substrate. *Chemical Engineering Journal*, vol. 289, p. 99-105, 2016.

YU, T.; LU, S.; XU, W.; HE, G. Fabrication of bismuth superhydrophobic surface on zinc substrate. *Journal of Solid State Chemistry*, vol. 262, p. 26-37, 2018.

ZHANG, F.; CHEN, S.; DONG, L.; LEI, Y.; LIU, T.; YIN, Y. Preparation of superhydrophobic films on titanium as effective corrosion barriers. *Applied Surface Science*, vol. 257, p. 2587-2591, 2011.

ZHANG, B.; FENG, H.; LIN, F.; WANG, Y.; DONG, Y.; LI, W. Superhydrophobic surface fabricated on iron substrate by black chromium electrodeposition and its corrosion resistance property. *Applied Surface Science*, vol. 378, p. 388-396, 2016b.

ZHANG, M.; FENG, S.; WANG, L.; ZHENG, Y. Lotus effect in wetting and self-cleaning. *Biotribology*, vol. 5, p. 31-43, 2016a.

ZHANG, P.; LV, F.Y. A review of the recent advances in superhydrophobic surfaces and the emerging energy-related applications. *Energy*, vol. 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.*, vol. 18, p. 621-633, 2008.

ZHANG, X.; ZHANG, P.; WU, Z.; ZHANG, Z. Facile fabrication of stable superhydrophobic films on aluminum substrates. *Journal of Materials Science*, vol. 47, p. 2757-2762, 2012.

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 & Design*, vol. 93, 261-270, 2016.

ZHI, J-H.; ZHANG, L-Z.; YAN, Y.; ZHU, J. Mechanical durability of superhydrophobic surfaces: the role of surface modification Technologies. *Applied Surface Science*, vol. 392, p. 289-296, 2017.

ZHU, J. A novel fabrication of superhydrophobic surfaces on aluminum substrate. *Applied Surface Science*, vol. 447, p. 363-367, 2018.