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

GIULIANA TAISSA FARIAS SALGUEIRO

DESENVOLVIMENTO E CARACTERIZAÇÃO DE REVESTIMENTOS SUPER-HIDROFÓBICOS DE NÍQUEL ASSOCIADOS A DIFERENTES AGENTES REDUTORES DE ENERGIA DE SUPERFÍCIE APLICADOS SOBRE AÇO ASTM A36 VIA PRODESSO DE ELETRODEPOSIÇÃO

RECIFE
2024

GIULIANA TAISSA FARIAS SALGUEIRO

DESENVOLVIMENTO E CARACTERIZAÇÃO DE REVESTIMENTOS SUPER-HIDROFÓBICOS DE NÍQUEL ASSOCIADOS A DIFERENTES AGENTES REDUTORES DE ENERGIA DE SUPERFÍCIE APLICADOS SOBRE AÇO ASTM A36 VIA PRODESSO DE ELETRODEPOSIÇÃO

Trabalho de conclusão de curso submetido à Universidade Federal de Pernambuco, como parte dos requisitos necessários à obtenção do grau de Bacharel em Engenharia de Materiais.

Área de concentração: Corrosão e Métodos Protetivos

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

Coorientador: Eng.º Msc. Walter Leandro Cordeiro da Silva Filho

RECIFE

2024

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

Salgueiro, Giuliana Taissa Farias.
Desenvolvimento e caracterização de revestimentos super-hidrofóbicos de níquel associados a diferentes agentes redutores de energia de superfície aplicados sobre aço ASTM A36 via processo de eletrodeposição / Giuliana Taissa Farias Salgueiro. - Recife, 2024.
70 p. : il., tab.

Orientador(a): Magda Rosângela Santos Vieira
Cooorientador(a): Walter Leandro Cordeiro da Silva Filho
Trabalho de Conclusão de Curso (Graduação) - Universidade Federal de Pernambuco, Centro de Tecnologia e Geociências, Engenharia de Materiais - Bacharelado, 2024.
Inclui referências, apêndices, anexos.

1. Super-hidrofobicidade. 2. Ácido Graxo. 3. Aço. 4. Corrosão. 5. Eletrodeposição. I. Vieira, Magda Rosângela Santos. (Orientação). II. Silva Filho, Walter Leandro Cordeiro da . (Coorientação). IV. Título.

620 CDD (22.ed.)

GIULIANA TAISSA FARIAS SALGUEIRO

Trabalho de conclusão de curso submetido à Universidade Federal de Pernambuco, como parte dos requisitos necessários à obtenção do grau de Bacharel em Engenharia de Materiais.

Aprovado em: 21/10/ 2024

Local: RECIFE- PERNAMBUCO

BANCA EXAMINADORA

Assinatura: _____

Prof.ª Magda Rosângela dos Santos Vieira

Assinatura: _____

Prof. Felipe Pedro da Costa Gomes

Assinatura: _____

Msc. Rafael Gleymir Casanova da Silva

À minha mãe Tatiana, guerreira que me deu apoio e incentivo nas horas difíceis e cansativas, com todo amor incondicional. Á minha irmã Jéssica, que tanto se dedicou a me ensinar e me aconselhar.
Ao meu esposo Pedro, que me deu incentivo, apoio e suporte para todos os momentos.

AGRADECIMENTOS

A toda minha família que, pelo sempre presente apoio aos meus estudos, seja psicológico ou financeiro, destacando-se: Tatiana Farias, minha mãe; Jéssica Brito, minha irmã; e Creuza Farias, minha tia.

Aos meus amigos, e meu esposo Pedro Galdino por todo incentivo e apoio emocional que me tornaram forte e persistente.

A todos os funcionários, pesquisadores e alunos do COMPOLAB-LBC, pelo apoio direto às atividades práticas da pesquisa.

Ao i-LITPEG e INTM por me propiciarem uma sólida formação prática em pesquisa ao longo do meu curso, por meio da realização de ensaios e caracterizações de materiais em suas instalações;

À Janaína, técnica do laboratório de metalografia e caracterização microestrutural, pelo total apoio às atividades de MEV e de metalografia e pela simpatia de sempre.

À Maria Isabel, que me apoiou e aconselhou inúmeras vezes, mostrando ser uma pessoa extremamente habilidosa e gentil.

Ao Rafael Gleymir que me apoiou e me auxiliou nas atividades práticas, com grandes aptidões e sabedoria.

Ao Prof. Severino Urtiga pela orientação e conselhos durante as iniciações cientificas que me motivaram e guiaram para o mundo acadêmico.

Ao Eng.º Msc. Walter Leandro, pela orientação em todas as fases do trabalho tanto no âmbito teórico quanto prático, por todos os ensinamentos, por toda a paciência e pela amizade.

À Prof. Dra. Magda Vieira, pela dedicação e por estar sempre apoiando em todo o processo, pela preocupação com o aprendizado dos alunos e proatividade na resolução dos problemas,

contribuindo de forma única na minha formação profissional e me incentivando a seguir meus sonhos e me fazer enxergar as muitas possibilidades na Engenharia de Materiais;

A todos os professores e técnicos do curso de Eng. de Materiais por contribuírem com a minha formação.

“É muito melhor lançar-se em busca de conquistas grandiosas, mesmo expondo-se ao fracasso, do que alinhar-se com os pobres de espírito, que nem gozam muito nem sofrem muito, porque vivem numa penumbra cinzenta, onde não conhecem nem vitória, nem derrota.” — Theodore Roosevelt

RESUMO

A obtenção dos revestimentos super-hidrofóbicos tem sido de grande interesse nos últimos anos, dada sua capacidade de atribuir as superfícies características de autolimpeza, resistência à corrosão e etc. Um dos materiais que mais sofre com o fenômeno da corrosão é o aço estrutural, o que gera significativa perda econômica com o reparo e reposição desses materiais. Desta forma, o presente trabalho teve como objetivo desenvolver e caracterizar revestimentos super-hidrofóbicos à base de níquel associados a diferentes agentes redutores, sobre aço carbono ASTM A36 visando obter propriedades anticorrosivas e de autolimpeza. A confecção dos revestimentos ocorreu por meio do processo de eletrodeposição em duas etapas. Foram testados diferentes agentes redutores a partir de diferentes ácidos graxos, dentre eles, o ácido esteárico, o ácido mirístico e o ácido láurico, com o objetivo de relatar e comparar por meio de distintos métodos de caracterização, a hidrofobicidade dos revestimentos e consequentemente sua eficiência na resistência contra corrosão. As morfologias dos revestimentos analisadas por MEV indicaram a formação em comum de aglomerados protuberantes, porém em diferentes quantidades, formas e dimensões. Análises topográficas e de rugosidade foram efetuadas através de microscopia confocal e revelaram o aumento da rugosidade para as amostras duplamente revestidas. A composição química analisada por DRX, EDS e FT-IR sugere que aos revestimentos foram anexados níquel e o composto de níquel associado ao respectivo agente redutor de energia superficial. A molhabilidade comprova a relação direta com o tamanho da cadeia orgânica do ácido graxo utilizado, de forma que o ângulo de contato (CA) da superfície revestida a partir da solução com ácido esteárico (E12), ácido mirístico (E11) e ácido láurico (E13) foi de 168,43º, 165,51º e 155, 69º, respectivamente. As propriedades de resistência à corrosão, revelaram que as superfícies com menor grau de molhabilidade obtiveram uma maior resistência à corrosão. As correntes de corrosão comparadas ao aço carbono diminuíram em 7, 5 e 3 ordens de grandeza, relativos às amostras E12, E11 e E13, respectivamente. Portanto, concluiu-se que todos os revestimentos analisados obtiveram caráter super-hidrofóbico e aumento na resistência à corrosão, com melhor desempenho para a amostra E12, revelando uma alta eficiência na redução do processo de corrosão destes revestimentos para o aço estrutural ASTM A36.

Palavras-chave: Super-hidrofobicidade. Ácido Graxo. Aço. Corrosão. Eletrodeposição.

ABSTRACT

The obtaining of superhydrophobic coatings has been of great interest in recent years, given their ability to confer self-cleaning and corrosion-resistant characteristics to surfaces, among other benefits. One of the materials most affected by the corrosion phenomenon is structural steel, leading to significant economic losses in the repair and replacement of these materials. Thus, the present study aimed to develop and characterize superhydrophobic coatings based on nickel associated with different reducing agents on ASTM A36 carbon steel to achieve anticorrosive and self-cleaning properties. The coatings were prepared through a two-step electrodeposition process. Various reducing agents derived from different fatty acids, including stearic acid, myristic acid, and lauric acid, were tested to report and compare the hydrophobicity of the coatings and their efficiency in corrosion resistance through different characterization methods. Morphological analysis of the coatings by SEM indicated the common formation of protruding clusters, albeit in varying quantities, shapes, and dimensions. Topographical and roughness analyses were performed using confocal microscopy, revealing an increase in roughness for doubly coated samples. Chemical composition analyzed by XRD, EDS, and FT-IR suggested the attachment of nickel and the nickel compound associated with the respective reducing agent of surface energy to the coatings. Wettability was found to have a direct correlation with the organic acid chain size, where the contact angle (CA) of the coated surface from the stearic acid solution (E12), myristic acid (E11), and lauric acid (E13) was 168.43°, 165.51°, and 155.69°, respectively. Corrosion resistance properties revealed that surfaces with lower wettability exhibited greater resistance to corrosion. Corrosion currents compared to carbon steel decreased by 7, 5, and 3 orders of magnitude for samples E12, E11, and E13, respectively. Therefore, it was concluded that all analyzed coatings exhibited superhydrophobic characteristics and increased corrosion resistance, with the best performance observed in sample E12, demonstrating high efficiency in reducing the corrosion process for ASTM A36 structural steel.

Keywords: Superhydrophobicity. Fatty Acid. Steel. Corrosion. Electrodeposition.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1- Graus de molhabilidade de uma superfície 21
Figura 2- Almofada de ar formada na superfície super-hidrofóbica imersa em água 21
Figura 3- Representação do ângulo de contato 23
Figura 4-Classificação dos ângulos de contato 24
Figura 5-Representação dos ângulos de avanço e de recuo 24
Figura 6- Representação do ângulo de deslizamento 25
Figura 7- Regime de molhabilidade de (a) Young, (b) Wenzel e (c) Cassie-Baxter 27
Figura 8- Folha de lótus (a) e sua microestrutura (b) 29
Figura 9 - Pétala de rosa (a) e sua microestrutura (b) 29
Figura 10- Configuração de um sistema de eletrodeposição 31
Figura 11- Imagem SEM de filmes de níquel galvanizados para diferentes densidades e tempos de corrente. (a) 5,0 A/dm² 30 s; (b) 5 A/dm² por 2 min; (c) 2 A/dm² por 5 min; (d) 2 A/dm² por 10 min 34
Figura 12- Fórmula e molécula do ácido esteárico 35
Figura 13- Fórmula e molécula do ácido mirístico 36
Figura 14- Fórmula e molécula do ácido mirístico 36
Figura 15- Esquema de corrosão eletroquímica 38
Figura 16- Representação de um esquema de pintura 41
Figura 17- Representação da proteção anodica 41
Figura 18- Representação da proteção catódica 42
Figura 19- Etapas de preparação dos corpos de prova 43
Figura 20- Antes (a) e após (b) o processo de lixamento do corpo de prova 44
Figura 21- Etapas de ativação da superfície das amostras 44
Figura 22- Configuração do processo (a) e (b) representação da amostra após a 1º eletrodeposição 45
Figura 23- Configuração do processo (a) e (b) representação da amostra após a 2º eletrodeposição 46
Figura 24- Microscópio Ótico 47
Figura 25- Microscópio Eletrônico de Varredura com módulo de espectroscópio de energia dispersiva de raio-X 47
Figura 26-Difratômetro de raio-X 48
Figura 27- Espectroscópio de infravermelho por transformada de Fourier 48

Figura 28- Microscópio Confocal a Laser 49
Figura 29- Tensiômetro Ótico 49
Figura 30- Potenciostato 50
Figura 31- Fluxograma dos experimentos e ensaios realizados 50
Figura 32- Microscopia Ótica das amostras: (a) E00; (b)-E11; (c) E12 e (d) E13 51
Figura 33- Microscopia Eletrônica de Varredura: (a)(b) E11; (c)(d) E12 e (e)(f) E13 52
Figura 34- Imagens AFM das superfícies: (a) E00, (b) E11, (c) E12 e (d) E13 54
Figura 35- Análise composicional elementar por EDS: (a) E00; (b) E11; (c) E12 e (d) E13 .55
Figura 36- Difratograma de raio-X: (a) E00; (b) E11; (c) E12 e (d) E13 55
Figura 37- Espectros de FT-IR das amostras duplamente revestidas. 57
Figura 38- Representação da eletrodeposição do 2º banho 58
Figura 39- Ângulo de Contato: (a) E00; (b) E11; (c) E12 e (d) E13 58
Figura 40- Demonstração do caráter autolimpante das amostras duplamente revestidas: (a) E11, (b) E12 e (c) E13 60
Figura 41- Espectroscopia de impedância eletroquímica 61
Figura 42- Polarização linear 61

LISTA DE TABELAS

Tabela 1- Composição química do aço ASTM A36 43
Tabela 2- Composição do banho eletrólito 1 45
Tabela 3- Parâmetros da 1ª eletrodeposição 45
Tabela 4- Composição do banho eletrolítico 46
Tabela 5- Parâmetros da 2ª eletrodeposição 46
Tabela 6- Porcentagem de molhamento da superfície 59
Tabela 7- Potencial de Corrosão e Corrente de Corrosão 62

LISTA DE EQUAÇÕES

Equação 1- Ângulo de deslizamento 25
Equação 2- Equação de Young 26
Equação 3- Equação de Wenzel 27
Equação 4- Equação de Cassie-Baxter 27

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO 15
2. JUSTIFICATIVA 17
3. OBJETIVOS 19
3.1. Objetivo Geral 19
3.2. Objetivos Específicos 19
4. FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA 20
4.1. Super-hidrofobicidade 20
4.1.1. Molhabilidade 20
4.1.2. Super-hidrofobicidade na natureza 28
4.1.3. Aplicações 30
4.1.4. Métodos de obtenção 30
4.2. Eletrodeposição 31
4.2.1. Etapas da Eletrodeposição 31
4.2.2. Parâmetros 32
4.3. Superfícies Super-hidrofóbicas de níquel em aço 33
4.4. Ácidos Graxos 34
4.4.1. Ácido esteárico 35
4.4.2. Ácido mirístico 35
4.4.3. Ácido Láurico 36
4.5. Corrosão 37
4.5.1. Classificação do Processo de Corrosão 37
4.5.2. Tipos de Corrosão 39
4.5.3. Métodos de Proteção 40
5. Metodologia 43
5.1. Preparação do corpo de prova 43
5.2. Eletrodeposição 44

5.3. Métodos de caracterização 46
5.3.1. Microscopia Ótica 47
5.3.2. Microscopia Eletrônica de Varredura e Espectroscopia de Energia Dispersiva de Raio-X 47
5.3.3. Difração de Raio-X 48
5.3.4. Espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier 48
5.3.5. Rugosidade e topografia 48
5.3.6. Ângulo de contato 49
5.3.7. Ensaios Eletroquímicos 49
6. RESULTADOS E DISCUSSÃO 51
6.1. Análises Microscópicas 51
6.1.1. Microscopia Ótica 51
6.1.2. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) 52
6.1.3. Analise da topografia e rugosidade 53
6.3. Análise da Composição Química 54
6.3.1. Análise por Espectroscopia de Energia Dispersiva 54
6.3.2. Difração de Raio-X 55
6.3.3. Analise de FT-IR 56
6.4. Mecanismo de Eletrodeposição 57
6.5. Molhabilidade 58
6.5.1. Ângulo de Contato 58
6.5.2. Porcentagem de molhamento 59
6.5.3. Autolimpeza 60
6.6. Ensaios Eletroquímicos 60
7. CONCLUSÃO 62
8. CRONOGRAMA DAS ATIVIDADES 63
9. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS 64

1. INTRODUÇÃO

O aço carbono é amplamente utilizado devido às suas notáveis propriedades como resistência mecânica, fácil disponibilidade, facilidade de fabricação e baixo custo de produção. No entanto, o aço sofre corrosão severa em ambiente marinho e úmido, limitando assim, o seu tempo de vida útil e aplicações. Relatórios globais de pesquisa de corrosão mostram que a perda média por corrosão do mundo é responsável por cerca de 3,4% do PIB (Hou, et al., 2017). Visando controlar e mitigar esse tipo de degradação dos materiais, técnicas de modificação de superfície convencionais e avançadas, incluindo os revestimentos super-hidrofóbicos, vêm sendo amplamente investigadas (Nayak, 2018).

A super-hidrofobicidade de superfícies sólidas tem sido estudada com atenção considerável nos últimos anos devido à sua grande importância, como sua capacidade de autolimpeza, redução de arrasto, separação de água/óleo e resistência à corrosão (Yang, 2019). Em todo o mundo, uma classe vital de revestimentos inteligentes, como revestimentos super-hidrofóbicos, criou um interesse significativo entre os pesquisadores (Kurma, 2022).

A Super-hidrofobicidade é um fenômeno de superfície que está relacionado à molhabilidade. Uma superfície super-hidrofóbica apresenta elevada repelência à água. Estudos apontam que por possuírem essa característica, essas superfícies apresentam uma melhor resistência ao processo de corrosão, uma vez que a troca de íons atreladas a esse processo acontecerá com relativa dificuldade (Vazirinazab, 2018).

O parâmetro mais utilizado para analisar a molhabilidade de uma superfície é o ângulo de contato, que é responsável por caracterizar o espalhamento de uma gota de líquido sobre uma superfície. Ao entrar em contato com uma superfície, uma gota assume uma forma influenciada pela gravidade e interações com a superfície sólida. Essa é uma medição importante a ser feita em superfícies sólidas e revestimentos e está intimamente relacionada à química e topografia da superfície (Frota, 2022).

Inspirando-se na natureza, dois elementos são preferíveis para obter super-hidrofobicidade: (1) uma textura de superfície áspera com estrutura binária hierárquica micro-nanométricas e (2) modificação da química da superfície com reagentes redutores de energia livre (Yang, 2019). Dentre esses reagentes, podem ser citados com grande destaque, os ácidos graxos (Xu, 2013).

Os ácidos graxos ou ácidos carboxílicos de cadeias longas estão entre os componentes essenciais da cera fabricada pelas plantas (Bathlott, 1997). Quando seu comprimento de cadeia aumenta, eles se tornam insolúveis em água e podem se organizar como um filme molecular na interface ar-água, ou mesmo formar micelas. Todas estas características conferem-lhes a sua propriedade de molhabilidade (Otten, 2004).

Os ácidos graxos são um tipo de tensoativo simples e barato para ser usado na construção de superfícies metálicas hidrofóbicas (Golemanov et al., 2008). Os grupos COOH nas moléculas de ácidos graxos podem reagir com íons metálicos em superfícies metálicas e as cadeias de hidrocarbonetos com baixa energia de superfície podem repelir a água (Wang, 2006).

Atualmente, as superfícies mais super-hidrofóbicas são desenvolvidas usando métodos caros e demorados, equipamentos complexos, alta energia e condições não sustentáveis. Ainda existem muitos desafios na fabricação em larga escala de superfícies super-hidrofóbicas por técnicas baratas, simples e ecológicas (Jana et. al, 2017).

A eletrodeposição é um dos métodos mais viáveis industrialmente e economicamente para a produção revestimentos metálicos (Lin et al., 2022). O método de eletrodeposição tem vantagens de baixo custo, alta eficiência, reduzidos impactos ambientais e e potencial de grande escala nas indústrias (Liu; Chen, 2015).

A eletrodeposição tem sido usada na decoração automotiva, proteção de metais e outros campos industriais há muito tempo, mas tem sido gradualmente aplicada na preparação de revestimentos super-hidrofóbicos os últimos anos. Em comparação a outras tecnologias de preparação de revestimentos super-hidrofóbicos, a deposição eletroquímica apresenta grandes vantagens (Liu et al, 2020).

Revestimentos metálicos, incluindo revestimentos de níquel, têm sido amplamente utilizados para resistência à corrosão, decoração de superfícies de produtos metálicos, aumentar o magnetismo e a resistência ao desgaste de utilitários e peças metálicas, tanto para aplicações cotidianas, quanto para aplicações e fabricação industrial (Xiang et al., 2017).

2. JUSTIFICATIVA

Os prejuízos financeiros causados pela corrosão em vários setores, principalmente nos de petróleo e gás chegam a valores muito altos. Estima-se que cerca de 5% da receita total de um país industrializado é gasto na prevenção da corrosão e na manutenção ou substituição de produtos perdidos ou contaminados pelas reações de corrosão (Ribeiro et al., 2014).

A corrosão de metais é o fenômeno de corrosão mais típico da natureza, sua corrosão causa perdas econômicas superiores às perdas totais causadas em outras condições (Ma; Li; Wang, 2009).

Devido às excelentes propriedades mecânicas e plasticidade dos materiais de aço, esses materiais têm sido amplamente utilizados em edifícios de fundação, como em estruturas de aço super altas e de grande vão, pontes de aço ou outros edifícios estruturais (Abedini; Zhang, 2021). No entanto, esse tipo de material é susceptível à corrosão, principalmente quando exposto a ambientes úmidos e na presença íon cloreto (Ma et al., 2020).

As propriedades mecânicas do aço estrutural são propensas à degradação quando sujeito ao processo corrosivo. Assim, a corrosão traz efeitos negativos na confiabilidade das estruturas metálicas (Wang et al., 2017). A possibilidade de ocorrência de fraturas frágeis aumenta significativamente, o que representa um risco à integridade estrutural e potencialmente leva a acidentes (Chen et al., 2023).

Com o acúmulo de misturas de produtos de corrosão e o consumo do substrato de materiais de aço, ocorre a degradação da integridade da estrutura, reduzindo assim a capacidade de carga dos materiais de aço. É, portanto, de grande importância detectar com precisão a corrosão precoce de materiais de aço e desenvolver métodos e materiais para o revestimento destas estruturas (Liu et al., 2020). Medidas eficazes para prevenir a corrosão podem diminuir a perda por corrosão em 25% a 40% (Bhaskaran et al., 2005).

Revestir o aço com uma superfície super-hidrofóbica é uma alternativa interessante para melhorar a característica anticorrosiva do mesmo. Uma vez que revestimentos super-hidrofóbicos, por minimizarem o contato que a água faz com o material, dificultam a troca de íons tão necessárias para que o processo de corrosão ocorra (Dalawai et al., 2020).

Ao longo dos últimos anos, diversos pesquisadores vêm fabricando superfícies super-hidrofóbicas por meio de diferentes técnicas, entretanto, muitas dessas técnicas exigem equipamentos caros e sofisticados e/ou parâmetros difíceis de controlar (Yang, 2019). A

técnica de eletrodeposição, por outro lado, apresenta-se como uma alternativa de menor custo e maior facilidade de implementação em grande escala (Khorsand; Raessi; Ashrafizadeh, 2014).

Desta forma, o presente estudo teve como objetivo a fabricação de revestimentos super-hidrofóbicos aplicados sobre a superfície do aço estrutural ASTM A36, por meio da técnica de eletrodeposição, a fim de atribuir características anticorrosivas e autolimpantes ao material por meio de uma metodologia relativamente fácil, rápida e econômica.

3. OBJETIVOS

3.1. Objetivo Geral

Desenvolver e caracterizar revestimentos super-hidrofóbicos à base de níquel e agente redutores sobre aço carbono ASTM A36 via processo de eletrodeposição, visando obter propriedades anticorrosivas e de autolimpeza.

3.2. Objetivos Específicos

- Obter revestimentos de dupla camada super-hidrofóbicos com diferentes agentes de redução de energia superficial;
- Comparar o desempenho na redução da molhabilidade e resistência à corrosão dos revestimentos obtidos;
- Analisar a morfologia dos revestimentos visando identificar as principais características das estruturas hierárquicas formadas, por meio de microscopia eletrônica de varredura;
- Avaliar o grau de rugosidade e características topográficas dos revestimentos a partir da análise confocal das superfícies;
- Avaliar a composição e a integridade dos revestimentos por meio de análises de espectroscopia dispersiva de raios X e difração de raios X;
- Constatar a presença dos compostos formados durante a segunda eletrodeposição, sendo estes o miristato de níquel, estearato de níquel e laurato de níquel, a partir da análise de espectroscopia de infravermelho;
- Avaliar o grau de hidrofobicidade dos revestimentos obtidos, através da determinação dos ângulos de contato e no desempenho da autolimpeza;
- Investigar e comparar a resistência à corrosão dos revestimentos através de ensaios eletroquímicos de polarização linear e espectroscopia de impedância eletroquímica.

4. FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

4.1. Super-hidrofobicidade

A super-hidrofobicidade é a tendência de uma superfície de repelir gotas de água. Hidrofobicidade vem do grego *"hidro"* - que significa água e *"fobos"* – que significa temer. Portanto, uma superfície hidrofóbica é aquela que repele a água. (Khan et al, 2022).

A super-hidrofobicidade têm despertado um enorme interesse na pesquisa acadêmica e em aplicações potenciais na indústria devido a propriedades tecnológicas, tais como: a capacidade de autolimpeza, redução de arrasto, separação de água/óleo, resistência à corrosão, dentre outras (Yang, 2019).

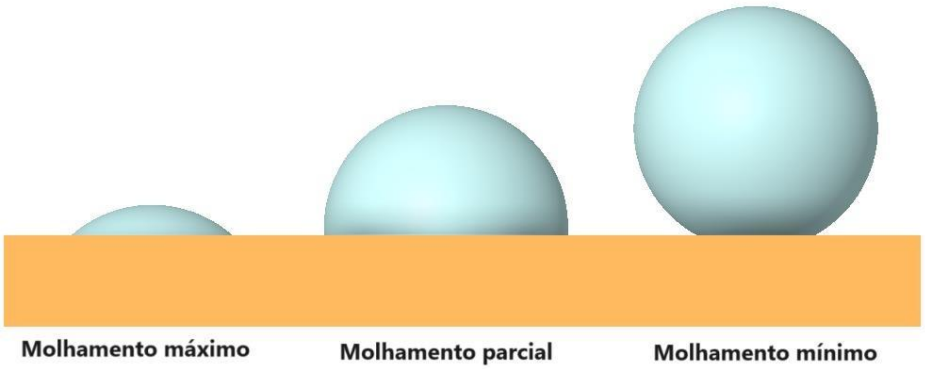
Especialmente na proteção contra corrosão atmosférica, superfícies super-hidrofóbicas apresentaram excelente desempenho de proteção em muitas pesquisas. Mesmo em comparação com outros métodos de proteção, como liga e revestimento, as superfícies super-hidrofóbicas podem bloquear meios corrosivos, como gotículas, de forma mais eficiente e abrangente, com base na repelência à água até certo ponto (Wang; Zhang; Liu, 2015).

4.1.1. Molhabilidade

A super-hidrofobicidade é um fenômeno de superfície que está relacionado à molhabilidade. Numa superfície sólida, a gota de água pode rapidamente se espalhar formando um filme sore ela, o que denota uma característica de hidrofilicidade. Por outro lado, a gota pode permanecer na forma similar a uma esfera e facilmente rolar sobre a superfície, o que denota uma característica de hidrofobicidade (Liu et al., 2020). Tais comportamentos podem ser visualizados na Figura 1.

Logo, uma superfície super-hidrofóbica é considerada como sendo uma superfície que praticamente não molha. Estudos apontam que por possuírem essa característica, elas apresentam uma melhor resistência ao processo de corrosão uma vez que a troca de íons atreladas a esse processo acontecerá com relativa dificuldade (Vazirinasab; Jafari; Momen,2018).

Figura 1- Graus de molhabilidade de uma superfície



Fonte: Autor

As superfícies super-hidrofóbicas possuem adesão superficial ultrabaixa, apresentando propriedade de autolimpeza para repelir gotículas de líquido. Na situação de impacto, a gota irá rebater na superfície super-hidrofóbica devido à pequena adesão à superfície, em vez de cobrir o substrato sólido. Na situação de imersão, uma camada protetora, uma espécie de almofada de ar será formada dentro das estruturas ásperas sobre o revestimento super-hidrofóbico como representado na Figura 2, e o meio corrosivo dificilmente entrará em contato com o substrato base (Yang, 2021).

Figura 2- Almofada de ar formada na superfície super-hidrofóbica imersa em água

Fonte: Poysti, 2016.

Com base nas espécies super-hidrofóbicas existentes na natureza como por exemplo, as folhas de lótus, as asas de borboletas e as pernas de andarilhos aquáticos, concluiu-se que a rugosidade superficial e a baixa energia superficial dos materiais são dois fatores de grande importância para obtenção de superfícies super-hidrofóbicas (Zhang; Wang, 2013).

4.1.1.1. Tensão e Energia Superficial

A molhabilidade das gotas em uma superfície sólida depende em parte da magnitude relativa da gravidade e da tensão superficial. A atração e a repulsão entre as moléculas dentro do líquido se cancelam, de modo que as moléculas estão finalmente em um estado de equilíbrio de forças e são atraídas para o interior do líquido, encolhendo para dentro. Portanto, quando a tensão superficial é dominante, as gotas permanecerão quase esféricas (Shirtcliffe et al., 2010).

A tensão superficial é definida como “forças atrativas entre moléculas vizinhas na camada superficial de um líquido, que então faz com que a camada se comporte como uma folha elástica (Kurma; Bashir; Ramesh, 2022).

Outros pesquisadores propuseram que a energia livre de superfície também é um fator importante que afeta a molhabilidade de uma superfície sólida (Yeganeh; Mohammadi, 2018).

As moléculas da superfície do líquido estão menos envolvidas nas interações intermoleculares porque estão expostas ao exterior, portanto, em comparação às moléculas de dentro do líquido, as moléculas da superfície têm maior energia potencial, o que causa a geração de energia livre de superfície (Hooda et al., 2020).

Logo, uma pequena gota de qualquer líquido pode alterar sua forma para diminuir sua energia de superfície em uma aparência esférica. Isso se deve ao fato de que a energia superficial mínima é atribuída à gota de líquido na forma esférica, ou seja, este é o estado mais estável de uma gota de líquido (Kurma; Bashir; Ramesh, 2022).

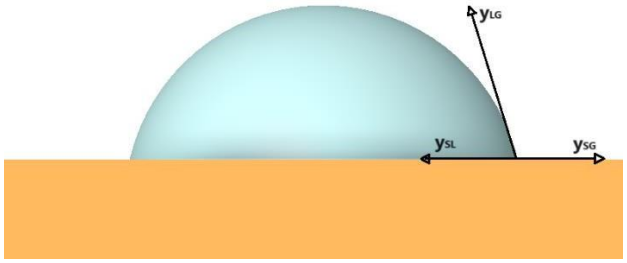
Normalmente, a superfície super-hidrofóbica possui baixa energia superficial. Além disso, a rugosidade da superfície pode alterar a energia da superfície, reduzindo-a ainda mais. Portanto, uma superfície rugosa com baixa energia superficial apresenta um ângulo de contato maior, enquanto uma superfície lisa, com maior energia superficial, geralmente apresenta um ângulo de contato menor (Blossey, 2011).

No campo da termodinâmica, tensão superficial e energia superficial são dois conceitos diferentes, mas estão intimamente relacionados (Orowan, 1970). O primeiro representa a força que atua na fronteira, e o último representa a variação da energia livre de Gibbs com o aumento da área superficial (Erbil; Katrina; Ruth, 2006), ambos têm a mesma dimensão e descrevem as propriedades da interface sob a perspectiva de "força" e "energia", respectivamente.

4.1.1.2 Ângulo de contato

O ângulo de contato é um parâmetro que caracteriza a molhabilidade de uma superfície. Ao entrar em contato com uma superfície, uma gota assume uma forma influenciada pela gravidade e por interações com a superfície sólida. Essa é uma medição importante a ser feita em superfícies sólidas e revestimentos, e está intimamente relacionada à química e topografia da superfície (Frota et al., 2022).

Figura 3- Representação do ângulo de contato



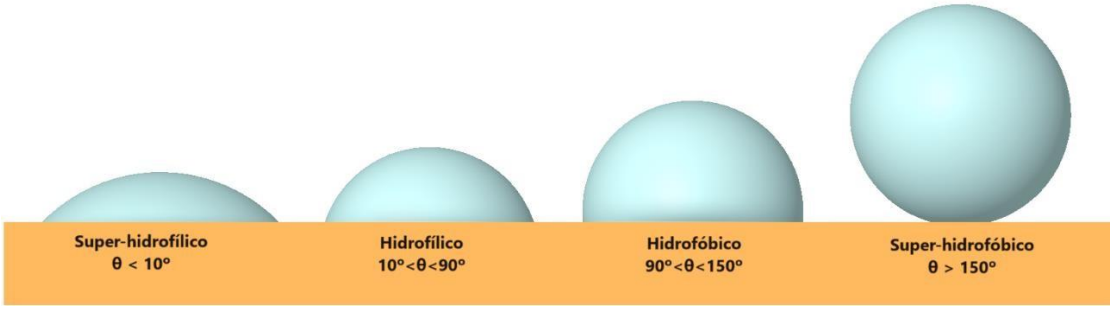
Fonte: Autor

O ângulo de contato estático (CA) que uma gotícula apresenta quando está sobre uma superfície sólida é tomado como uma relação do equilíbrio entre as tensões interfaciais apresentadas na Figura 3, sendo elas, sólido-líquido (γSL), sólido-gasoso (γSV) e líquido-gasoso (γLV) (Kwok; Neumann, 1999).

A molhabilidade da superfície é classificada qualitativamente em duas classes devido ao valor do ângulo de contato da água: hidrofilicidade e hidrofobicidade e é geralmente considerado o ângulo de contato limite entre as superfícies hidrofílicas e hidrofóbicas (Yang, 2019).

Na Figura 4, observa-se que quando o ângulo de contato está entre 10° e 90°, ou seja, quando o $\gamma SV < \gamma SL$, a superfície é dita hidrofílica e quando abaixo de 10º é dita super-hidrofílica (Y. YUAN, T. LEE, 2013). Por sua vez, quando o ângulo de contato está entre 90° e 150°, *o* $\gamma SV > \gamma SL$, a superfície é denominada hidrofóbica. Para ângulos superiores a 150°, fala-se em super-hidrofobicidade (Zheng et al., 2006).

Figura 4-Classificação dos ângulos de contato



Fonte: Autor

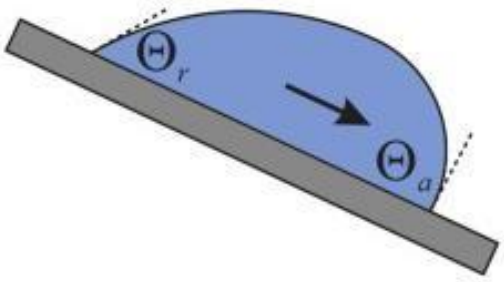
Geralmente, as superfícies super-hidrofóbicas apresentam um ângulo de contato com a água (WCA) acima de 150 ° com o efeito de lótus (ângulo de rolamento (AC) abaixo de 10 °) ou com efeito de fixação (sem RA ou RA acima de 10°) (Yang, 2019).

4.1.1.3. Histerese do ângulo de contato

A histerese do ângulo de contato é uma medida da viscosidade da gota d'água com a superfície sólida, correspondendo à diferença entre o ângulo de avanço e o ângulo de recuo. Para que as gotas de água rolem com extrema facilidade, a menor histerese é um dos fatores essenciais para as superfícies super-hidrofóbicas (Roach; Shirtcliffe; Newton, 2007).

A gota de líquido quando é disposta sobre uma superfície sólida inclinada, está sujeita à tensão superficial e a gravidade e assume uma forma assimétrica não deslizando até atingir um volume mínimo (Lam et al., 2006).

Figura 5-Representação dos ângulos de avanço e de recuo



Fonte: Hans-Jürgen et al., 2022

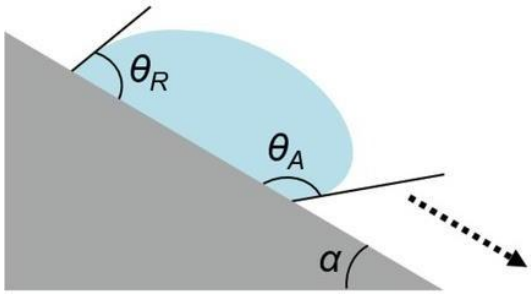
Na Figura 5, o ângulo de contato no lado inferior é chamado de ângulo de contato de avanço (θ_a), e o ângulo de contato no lado superior é chamado de ângulo de contato de

recuo (θ_r). O ângulo de contato de avanço é geralmente maior que o ângulo de contato de recuo. Se a diferença for maior, é provável que a gota molhe mais facilmente; se a diferença for menor, é provável que a gota seja fortemente repelida. A diferença entre esses dois ângulos é conhecida como histerese do ângulo de contato (θ_h) (Gao; Mccarthy, 2006).

4.1.1.4. Ângulo de deslizamento

Um método de bastante relevância na avaliação da molhabilidade de uma determinada superfície é do ângulo de deslizamento (Zhang et al., 2008). O ângulo de deslizamento é o ângulo crítico no qual a gota de líquido começa a deslizar para baixo em um plano inclinado. Este ângulo deve ser o menor possível para obtenção da propriedade autolimpeza (Miwa et al., 2000). Quando a força gravitacional se torna maior que a tensão superficial, a gota começa a deslizar sobre a superfície inclinada (Pierce; Carmona; Amirfazli, 2008).

Figura 6- Representação do ângulo de deslizamento



Fonte: Liu et al., 2021.

O ângulo de deslizamento da superfície dado por α representado na Figura 6, é medido na iminência de rolamento da gota. A aceleração da gravitacional é dada por g, a massa da gota por m e o diâmetro da gota por w, enquanto γ_{LG} é a tensão superficial do líquido-gasoso. A equação (1) fornece o ângulo de deslizamento (Yuan; Lee, 2013).

Equação 1- Ângulo de deslizamento

$$\sin\alpha = \frac{w\gamma_{LG}}{mg}(\cos\theta_a - \cos\theta_r) \qquad (1)$$

4.1.1.5. Modelos

Para obter uma maior compreensão sobre as propriedades de molhabilidade de uma superfície sólida, existem três modelos teóricos bem conhecidos.

4.1.1.5.1. Modelo de Young

De acordo com a análise das tensões superficiais, pode-se concluir que para se atingir o equilíbrio, onde as superfícies são lisas, uniformes, sem deformações e perfeitamente inelásticas e passivas, é necessário conhecer o modelo de Young que determina ângulos de contato inferiores a 120º, mesmo em condições de baixa energia superficial (Xu et al., 2021).

Para produzir uma relação matemática que corresponda à equação de Young, uma linha de contato é traçada pelas três interfaces para diminuir a área de superfície em cada caso, sistematizando assim, a tensão superficial do movimento da gota. Caracterizado pelo ângulo de contato (CA), o grau de molhabilidade pode ser definido a partir de equação de Young que é dada pela equação (2) (Nguyen-Tri et al., 2019).

Equação 2- Equação de Young

$$cos\ \theta\ = \frac{(\gamma SG - \gamma SL)}{\gamma LG} \qquad (2)$$

4.1.1.5.2. Modelo de Wenzel

Quando um líquido molha uma superfície rugosa (Wang et al., 2011) e hidrofóbica (Shirtcliffe et al., 2010), dois tipos de estados de molhabilidade estáveis podem acontecer: o estado homogêneo e o estado heterogêneo (Gao; Yan, 2012).

O estado homogêneo é aquele em que o líquido preenche completamente o espaço entre as estruturas rugosas da superfície, no qual a interface sólido-líquido aumenta e intensifica as propriedades de molhabilidade, ou seja, as superfícies hidrofílicas tornam-se mais hidrofílicas e as superfícies hidrofóbicas tornam-se mais hidrofóbicas. O caso homogêneo foi descrito por Wenzel, cujo ângulo de contato é descrito pela equação (3), em que r é o fator de rugosidade; θ_w é o ângulo de contato de Wenzel e θ é o ângulo de Young (Koch et al, 2008).

Equação 3- Equação de Wenzel

$$cos\ \theta_w\ =\ r\ \cdot\ cos\ \theta \qquad (3)$$

4.1.1.5.3. Modelo de Cassie e Baxter

O estado heterogêneo é aquele em que o líquido se posiciona acima das estruturas rugosas, tocando apenas o topo das rugosidades, dado pela combinação de rugosidade e baixa energia superficial. Cassie e Baxter formularam uma equação para o ângulo de contato para o caso em que as gotículas molham apenas o topo das protuberâncias superficiais em uma fração de área denotada por fS (Yang et al., 2011). A gota de líquido não faz um contato completo com a superfície devido à presença de bolsas de ar nas trincheiras (Kurma; Bashir; Ramesh, 2022) formando assim, uma interface composta sólido-líquido-ar no qual as gotas de líquido repousam (Choi et al., 2009).

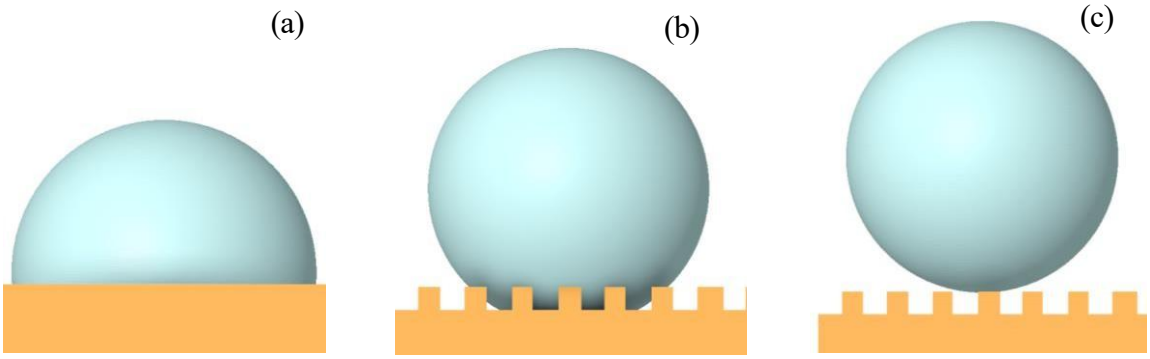
Na equação (4), θ_{CB} é o ângulo de Cassie-Baxter, θ é o ângulo de Young e f_S é a área fracionada em que o líquido toca a superfície (Song; Zheng, 2014).

Equação 4- Equação de Cassie-Baxter

$$cos\ \theta_{CB}\ =\ f_S\ cos\ \theta\ -\ (1\ -\ f_S) \qquad (4)$$

O modelo Cassie-Baxter dado na equação pode ser usado para estimar a fração de área da gota de água (f_S) em contato com a superfície, ou seja, fração sólida molhada. A super-hidrofobicidade de uma superfície está relacionada à rugosidade, de forma que quando a rugosidade da superfície aumenta, o valor de f_S diminui (Khan et al., 2022).

Figura 7- Regime de molhabilidade de (a) Young, (b) Wenzel e (c) Cassie-Baxter



Fonte: Autor

Desde o estabelecimento dos três modelos apresentados na Figura 7, eles têm sido amplamente aceitos e se tornam a base teórica para estudar o comportamento de molhamento de gotas (Ji, 2017).

4.1.1.6. Relação entre Molhabilidade e Rugosidade

Além do ângulo de contato, da histerese do ângulo de contato e do ângulo de deslizamento, existe outro parâmetro importante, a morfologia da superfície ou texturas da superfície. A morfologia da superfície pode ter texturas em microescala e/ou nanoescala (Kim, 2011).

A textura da superfície contém saliências na superfície rugosa. O ar fica preso nos espaços vazios dessas saliências e pode induzir uma diferença negativa de pressão de Laplace, aumentando o ângulo de contato para mais de 160°. Devido ao maior ângulo de contato, a gota d'água torna-se quase esférica e rola pela superfície (Darmanin et al., 2013).

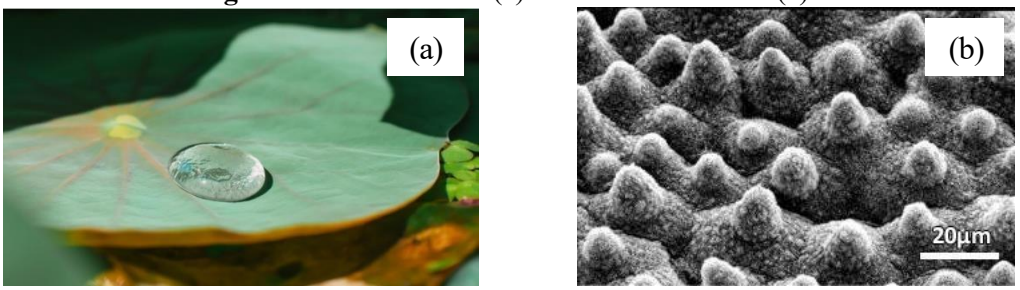
4.1.2. Super-hidrofobicidade na natureza

A super-hidrofobicidade é uma propriedade estrutural de superfícies inspiradas na natureza com estruturas naturais, com escala dupla em micro ou nanoestruturas hierárquicas, que ocorrem por exemplo em folhas de lótus, borboletas, insetos e pássaros (Ghasemi; Niakousari, 2020).

Equipada com efeitos super-hidrofóbicos e autolimpantes naturalmente obtidos, a folha de lótus ilustrada na Figura 8 (a) atraiu um interesse notável entre os pesquisadores (Przybylak et al., 2016). Isso se deu graças a seu potencial biomimético em revestimentos para anti-umectação, anti-gelo, anti-incrustação, autolimpante e anti-embaçamento, dentre outras (Chang et al., 2012).

Os cientistas observaram cuidadosamente a estrutura presente na folha de lótus, uma nanoestrutura semelhante a um ramo no topo das micropapilas como apresentado na Figura 8 (b). Observou-se que com baixos ângulos de deslizamento e grandes ângulos de contato, essas microestruturas podem induzir superfícies super-hidrofóbicas (Kurma; Bashir; Ramesh, 2022).

Figura 8- Folha de lótus (a) e sua microestrutura (b)



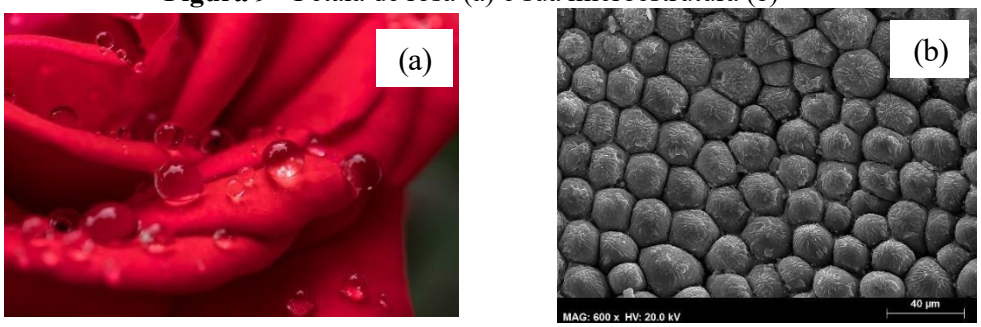
Fonte: Costa et al., 2014.

Além disso, acredita-se que essa propriedade única de autolimpeza seja baseada em uma camada de papilas cerosas com diâmetro de 5 a 9 µm distribuídas em sua superfície, e essas papilas são densamente cobertas por vilosidades com diâmetro de cerca de 120 nm (Cebeci et al., 2006).

A biomimetização de folhas de lótus tem-se baseado fundamentalmente na produção de texturas em micro e nano escalas sobre a superfície, que gera uma ampliação da área superficial e aumenta o aprisionamento de ar, consequentemente, diminuindo a área de contato entre a gota de água e a superfície do material. A técnica usada para criar a superfície super-hidrofóbica poderá ser empregada em inúmeras aplicações, de roupas ultra impermeáveis a turbinas de aviões que não congelam em baixas temperaturas (Bird et al., 2013).

Outro exemplo natural de hidrofobicidade é apresentado nas pétalas das rosas, conforme ilustrado na Figura 9 (a). Essas pétalas possuem (Figura 9 (b)) que proporcionam maior rugosidade para super-hidrofobicidade, mas também fornecem alta força de adesão com água. Devido a isso, as gotas de água na superfície das pétalas têm formato esférico, mas não rolam mesmo que a pétala esteja inclinada de cabeça para baixo. Este efeito é chamado de efeito pétala, onde um ângulo de contato alto não pode ser usado para rolar as gotas de líquido (Feng et al., 2008).

Figura 9 - Pétala de rosa (a) e sua microestrutura (b)



Fonte: Jin et al., 2020.

4.1.3. Aplicações

Esforços têm sido feitos para imitar o comportamento super-hidrofóbico de tais plantas e animais, de modo que superfícies super-hidrofóbicas artificiais possam ser preparadas e obtidas para uma variedade de aplicações, por exemplo, superfícies super secas, espelhos e telas antiembaçantes, janelas e painéis autolimpantes, tecidos resistentes à água, anti- formação de gelo, antirreflexo, superfícies resistentes à corrosão, redução de arrasto, concreto e paredes resistentes à água, etc. Como existe um grande número de métodos de fabricação, produzir uma superfície super-hidrofóbica não é um problema (Barthlott; Neinhuis, 1997).

Li et al desenvolveram uma superfície que poderia separar óleo e água de forma eficiente e pode ser estendida para muitas aplicações práticas, como equipamentos de filtração (Li et al., 2015).

4.1.4. Métodos de obtenção

Para ser produzida artificialmente, a superfície super-hidrofóbica precisa ser baseada em dois tipos de tratamento: 1) criação de microestruturas e nanoestruturas hierárquicas, e 2) modificação química de uma superfície hierarquicamente estruturada com um reagente de baixa energia (Rezayi et al., 2017).

A super-hidrofobicidade é uma propriedade intrínseca da estrutura hierárquica. Essas estruturas afetam a rugosidade e são capazes de aumentar a super-hidrofobicidade, reduzindo o contato entre a gota de água e a superfície. Essa rugosidade pode ser dividida em dois tipos: rugosidade unitária que pode ser a micro ou a nano rugosidade e rugosidade hierárquica (dupla escala) que é a micro rugosidade associada à nano rugosidade (Koch; Bhushan; Barthlott, 2008).

Até o momento, um elevado número de métodos foi desenvolvido com sucesso para produzir superfícies super-hidrofóbicas artificiais, incluindo gravação de plasma, anodização, deposição de vapor químico, método sol-gel, separação de fase, e eletrodeposição (Khorsand; Raeissi; Ashrafizadeh, 2014). A maioria desses métodos envolve condições severas ou materiais caros, limitando suas aplicações práticas (Forooshani; Aliofkhazraei; Rouhaghadam, 2017).

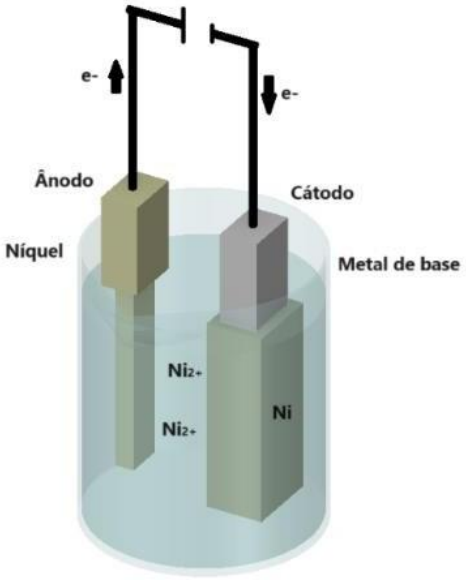
Atualmente, as superfícies mais super-hidrofóbicas são desenvolvidas usando métodos caros e demorados, equipamentos delicados e sofisticados, alta energia e condições menos ecológicas. Ainda existem muitos desafios na fabricação em larga escala

de superfícies super-hidrofóbicas por técnicas baratas, simples e ecológicas (Jana et al., 2017).

4.2. Eletrodeposição

A eletrodeposição corresponde ao processo no qual os íons metálicos (ou íons complexos) se movem direcionalmente no eletrólito e são reduzidos na superfície do catodo sob a condição de uma fonte de alimentação externa, assim como representado na Figura 10 (Vourdas et al., 2008).

Figura 10- Configuração de um sistema de eletrodeposição



Fonte: Autor

4.2.1. Etapas da Eletrodeposição

A eletrodeposição de um metal pode ser dividida em duas etapas. O primeiro estágio é o transporte de íons do eletrólito para a superfície do eletrodo e descarga, e o segundo estágio é o crescimento do cristal (Bouyelfane; Zerga, 2014).

O primeiro está em conformidade com a lei básica da redução catódica em soluções aquosas em geral, mas a lei cinética da redução catódica é mais complicada devido às mudanças contínuas no estado da superfície do eletrodo. O segundo está de acordo com a lei fundamental do processo de cristalização, enquanto também é afetado pelo campo elétrico na interface do cátodo (Allongue; Maroun, 2006). Portanto, os dois processos influenciam um ao outro, resultando na complexidade do processo de eletrodeposição do metal (Huang, 2020).

Com a aplicação da tecnologia de eletrodeposição para cada vez mais campos, os sistemas eletroquímicos construídos estão se tornando cada vez mais complexos. Usando uma variedade de meios técnicos, podemos estudar melhor as semelhanças e diferenças dos processos de eletrodeposição em diferentes sistemas (Liu et al., 2020).

A eletrodeposição é bem conhecida por depositar metais e ligas metálicas em nível industrial, com uma ampla gama de aplicações, desde tratamentos de superfície de grandes áreas (ou seja, galvanoplastia de zinco) até as indústrias eletrônicas mais avançadas (deposição de cobre em chips, cabeças magnéticas, etc.) (Lincot, 2005).

4.2.2. Parâmetros

A eletrodeposição é uma abordagem adequada para fabricação de superfícies SHF em metais, ligas e materiais compósitos sem restrições de tamanho e forma. É também um processo de baixa temperatura e muitas vezes etapa única para produzir nanoestruturas densas. As irregularidades morfológicas obtidas durante a eletrodeposição dependem dos parâmetros do processo, como a densidade de corrente, concentração e natureza do eletrólito, agitação e temperatura do banho, além da inserção de aditivos com fins específicos (Lins; Cecconello, 2006).

A morfologia da superfície do revestimento pode ser facilmente controlada ajustando parâmetros como composição de solução eletrolítica, tensão, corrente e tempo de deposição (Liu et al., 2020).

As condições da eletrólise, como a velocidade de renovação dos íons na interface catodo-eletrólito, a presença de outros componentes (de natureza eletrolítica ou coloidal) na solução e a polarização catódica, podem ser alteradas (Yang, 2019).

Com o método de eletrodeposição, é fácil controlar a morfologia superficial de diferentes materiais, simplesmente alterando fatores experimentais, através dos quais superfícies super-hidrofóbicas podem ser preparadas. Por exemplo, alterando a voltagem de eletrodeposição, o tempo de duração e concentração de reagentes (Zhang; Chen; Hu, 2016).

Para o caso da composição, a solução eletrolítica utilizada no processo de eletrodeposição é geralmente composta pelos seguintes componentes: o sal principal, que fornece íons do metal a ser depositado no cátodo; o sal condutor, que aumenta a condutividade da solução; o tampão, utilizado para estabilizar o pH da solução, principalmente o pH próximo ao cátodo; o ativador de ânodo, para eliminar ou reduzir a

polarização anódica e garantir a dissolução normal do ânodo; aditivos, cuja pequenas adições têm um efeito significativo no revestimento, como branqueador, agente de nivelamento, agente umectante, e entre outros (Yang, 2019).

Alguns reagentes podem regular o processo de crescimento do cristal e induzir a formação de micro-nano estruturas de dupla escala, regulando assim a morfologia dos revestimentos. É benéfico para a realização da super-hidrofobicidade, e essas substâncias são chamadas de modificadores de cristal (Grubač; Metikoš-Huković, 2013).

Muitos pesquisadores estudaram também o efeito da densidade de corrente na morfologia e molhabilidade do revestimento. Verificou-se que o tamanho do cristal depositado na superfície do revestimento aumenta em processo com menor densidade de corrente, e o tamanho do cristal diminuiu com o aumento da densidade de corrente (Xiang et al., 2017).

Em relação ao efeito do tempo de eletrodeposição no desempenho hidrofóbico do revestimento, há um valor ótimo de tempo de deposição. Antes deste ponto crítico, a hidrofobicidade aumenta com o aumento do tempo de deposição, enquanto além do ponto crítico, o aumento do tempo de deposição levará à diminuição do efeito hidrofóbico (Liu et al., 2020).

4.3. Superfícies Super-hidrofóbicas de níquel em aço

O aço carbono de alta resistência é amplamente utilizado na engenharia naval, porém, a corrosão do mesmo pode diminuir a capacidade de carga, geralmente reduzindo seu tamanho, e pode levar a enormes perdas econômicas e acidentes. Relatórios globais de pesquisa de corrosão mostram que a perda média por corrosão mundialmente é responsável por cerca de 3,4% do PIB (Hou et al., 2017).

A fim de melhorar a vida útil e a resistência à corrosão do aço carbono, técnicas de modificação de superfície convencionais e avançadas, que incluem revestimentos super-hidrofóbicos, são continuamente utilizadas e investigadas (Nayak; Mohana, 2018).

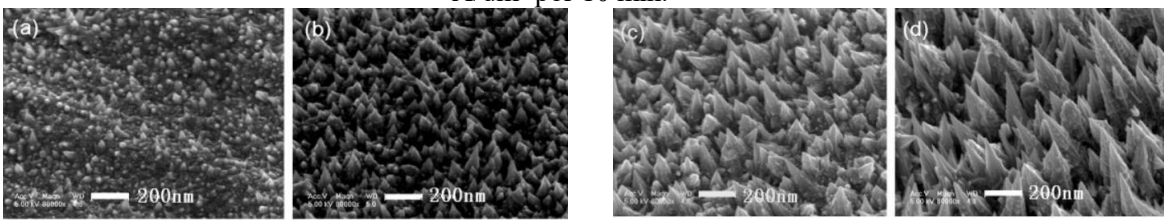
Revestimentos metálicos, incluindo revestimentos de níquel, têm sido amplamente utilizados como forma de promover resistência à corrosão a substratos metálicos, decorar superfícies de produtos metálicos, aumentar o magnetismo e aumentar a resistência ao desgaste na vida cotidiana e na fabricação industrial (Xiang et al., 2017).

O níquel é um metal hidrofílico, no entanto, muitos pesquisadores prepararam com sucesso revestimentos de níquel super-hidrofóbicos em diferentes matrizes por vários

métodos (Rahimi et al., 2018). Os resultados demonstram que o revestimento de níquel super-hidrofóbico apresenta excelente inibição à corrosão em solução simulada de água do mar (Yang, 2019).

Por exemplo, Hang et al. prepararam uma superfície apresentada na Figura 11, com arranjo de micro-nano cone de níquel por duas etapas de eletrodeposição, que exibiu natureza super-hidrofílica assim que preparado, porém eles relataram a transição da super-hidrofilia para a super-hidrofobia após a exposição da superfície ao ar por 15 dias. Esta transição é atribuída à mudança da composição química da superfície, por meio da formação de NiO e captura dos bolsões de ar nas cavidades da estrutura (Hang et al., 2010).

Figura 11- Imagem SEM de filmes de níquel galvanizados para diferentes densidades e tempos de corrente. (a) 5,0 A/dm² 30 s; (b) 5 A/dm² por 2 min; (c) 2 A/dm² por 5 min; (d) 2 A/dm² por 10 min.



Fonte: Yang, 2019.

4.4. Ácidos Graxos

Os ácidos graxos estão entre os componentes essenciais da cera fabricada pelas plantas (Barthlott; Neinhuis, 1997). Quando seu comprimento de cadeia aumenta, elas se tornam insolúveis em água e podem se organizar como um filme molecular na interface ar-água, ou mesmo formar micelas (Otten; Herminghaus, 2004).

Os ácidos graxos são um tipo de tensoativo simples e barato para ser usado na construção de superfícies metálicas hidrofóbicas (Golemanov et al., 2008). Os grupos carboxílicos COOH das moléculas de ácidos graxos podem reagir com os íons metálicos das superfícies metálicas, incorporando as cadeias de hidrocarbonetos de baixa energia na superfície, tornando capaz de repelir a água (Wang; Feng; Jiang, 2006).

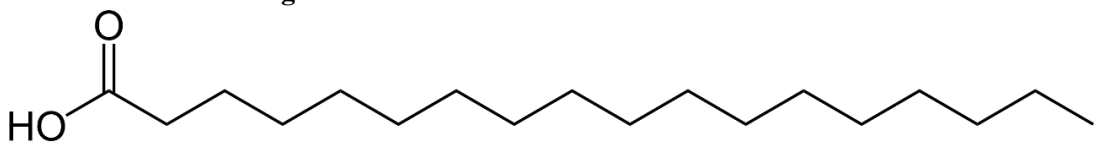
Dado o fato de que os ácidos graxos possuem uma baixa solubilidade em água (Xu et al., 2017) torna-se bastante difícil fabricar as superfícies metálicas super-hidrofóbicas com esse reagente em solução aquosa. (Xu et al., 2013) Jiang et al. dissolveram ácidos graxos em etanol e perceberam que a super-hidrofobicidade da superfície foi obtida com sucesso e de maneira rápida por eletrodeposição. (Xi; Feng; Jiang, 2008).

Ácidos graxos com cadeias longas apresentam baixa solubilidade em água, mas podem se dissolver facilmente em álcalis para formar sabões de ácidos graxos (Xu et al., 2013).

4.4.1. Ácido esteárico

A super-hidrofobicidade pode ser apresentada em estruturas hierárquicas apropriadas após a simples modificação química com ácido esteárico, cuja molécula é apresentada na Figura 12 (Hu et al., 2019). Por exemplo, superfícies de aço já apresentaram propriedade super-hidrofóbica por meio de uma simples deposição química com ácido esteárico (Wang et al., 2008).

Figura 12- Fórmula e molécula do ácido esteárico



$CH_3(CH_2)_{16}COOOH$

Fonte: Autor

Filmes com baixa energia superficial têm interações fracas com a água, de modo que as gotas de água tendem a assumir formas esféricas na superfície do filme. Portanto, a propriedade super-hidrofóbica dos filmes está relacionada aos efeitos sinérgicos da estrutura micro-nano e à baixa energia superficial do ácido esteárico (Cheng et al., 2017).

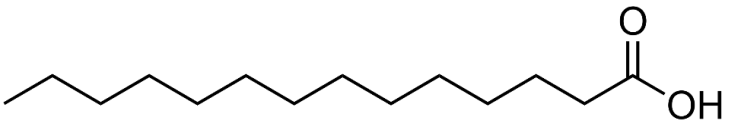
Kang e Li utilizaram o método de eletrodeposição em um estudo sobre super-hidrofobicidade na liga de magnésio AZ31, no qual a morfologia da superfície passou de lixada para porosa, com ângulo de contato médio de 150,2° (Kang et al., 2017).

M. Frank et al. usaram ácido esteárico, por ser de baixo custo, ecológico e com baixa energia superficial, para modificar a superfície da microestrutura do revestimento, melhorando ainda mais sua hidrofobicidade (Frank, 2017).

4.4.2. Ácido mirístico

O ácido mirístico é uma espécie de ácido graxo saturado e está representado na Figura 13. Este ácido tem sido bastante utilizado devido às suas características de estabilidade, baixa toxicidade, biodegradável, antibacteriano e baixa energia superficial (Múrcia et al., 2004).

Figura 13- Fórmula e molécula do ácido mirístico



$CH_3(CH_2)_{12}COOH$

Fonte: Autor

Razavi et al. demonstraram em seu estudo que com o aumento da concentração de ácido mirístico para fabricação de filmes compósitos, o espaço de ar aprisionado entre as saliências aumenta, resultando no aumento do ângulo de contato, desta forma a hidrofobicidade foi orientada pelo efeito sinérgico da baixa energia superficial e da estrutura binária micro-nanométrica (Razavi et al., 2017).

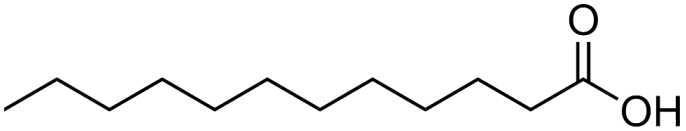
O estudo de Jena et al desenvolveu uma superfície com desempenho de autolimpeza feito com partículas de ácido mirístico, revelando que quimicamente nenhuma interação é viável entre o grupo de CH_3 das moléculas de ácido mirístico com a água (Jena et al., 2020).

Com base em diversos estudos como o de Barrau et al. e Shamsheera et al. o ácido mirístico contribuiu para dificultar a absorção da solução aquosa de NaCl pelo revestimento devido à sua natureza hidrofóbica (Shamsheera, 2019).

4.4.3. Ácido Láurico

O ácido láurico ($CH_3 (CH_2)_{10} COOH$) apresentado na Figura 14, é frequentemente usado como um material hidrofóbico modificado por ser uma estrutura de cadeia longa que atua para reduzir a energia de superfície do material (S. XU, et al., 2021).

Figura 14- Fórmula e molécula do ácido mirístico



$CH_3(CH_2)_{10}COOH$

Fonte: Autor

Chaitanya et al. desenvolveram um revestimento super-hidrofóbico em placas de cobre utilizando uma combinação de deposição eletroquímica e funcionalização de ácido

láurico para obter a rugosidade necessária, com excelentes propriedades de autolimpeza e anticongelamento (Chaitanya et al., 2022).

O ácido láurico apresenta excelentes resultados de característica hidrofóbica quando selecionado como reagente de modificação hidrofóbica, reduzindo a energia superficial dos materiais, tornando as gotas de água incapazes de molhar a superfície (Huang et al., 2021).

4.5. Corrosão

Num aspecto muito difundido, pode-se definir corrosão como a deterioração de um material, geralmente metálico, pela ação química ou eletroquímica do meio ambiente, aliada ou não a esforços mecânicos. Sendo a corrosão, em geral, um processo espontâneo, está constantemente transformando os materiais metálicos de modo que a durabilidade e desempenho dos mesmos deixam de satisfazer os fins a que se destinam (Gentil, 2022).

Do ponto de vista econômico, os prejuízos causados atingem custos extremamente altos, resultando em consideráveis desperdícios de investimento; isto sem falar dos acidentes e perdas de vidas humanas provocados por contaminações, poluição e falta de segurança dos equipamentos. Estima-se que uma parcela superior a 30% do aço produzido no mundo seja usada para reposição de peças e partes de equipamentos e instalações deterioradas pela corrosão (Nunes; Lobo, 1990).

Dentre os diversos materiais que podem sofrer a corrosão, o aço carbono é o mais usado na indústria de maneira geral e, cerca de 20% do aço produzido destina-se à reposição de partes de equipamentos, peças ou instalações corroídas. As indústrias de petróleo e petroquímicas são as que mais sofrem ataque de agentes corrosivos que causam prejuízos em toda a cadeia produtiva, desde sua extração até o refino (Reis et al., 2011).

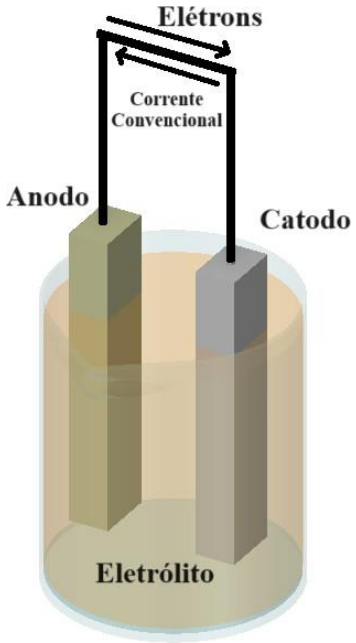
As formas que podem levar à ocorrência de corrosão em aço carbono podem ser: uniforme, galvânica, por frestas e por pite, menos comum, mas não menos importante, estas formas variam com a aparência da corrosão no metal. A corrosão pode ser classificada em eletroquímica, química e eletrolítica (Pannoni; Gaspar; Vicentin, 2007).

4.5.1. Classificação do Processo de Corrosão

4.5.1.1. Corrosão Eletroquímica

A corrosão eletroquímica é um processo espontâneo, passível de ocorrer quando o metal está em contato com um eletrólito, onde acontecem, simultaneamente, reações anódicas e catódicas como ilustrado na Figura 15. É mais frequente na natureza e se caracteriza por realizar-se necessariamente na presença de água, na maioria das vezes a temperatura ambiente e com a formação de uma pilha de corrosão. A intensidade do processo de corrosão é avaliada pela carga ou quantidade de íons que se descarregam no catodo ou pelo número de elétrons que migram do anodo para o catodo (Gentil, 2022).

Figura 15- Esquema de corrosão eletroquímica



Fonte: Autor

No estudo da corrosão, as pilhas eletroquímicas são de grande importância e apresentam os seguintes componentes (Gentil, 2022):

- Anodo: eletrodo em que há oxidação, e onde a corrente elétrica, na forma de íons metálicos positivos, entram no eletrólito;
- Catodo: eletrodo onde a corrente elétrica sai do eletrólito ou o eletrodo no qual as cargas negativas (elétrons) provocam reações de redução de espécies presentes no eletrólito;
- Eletrólito: condutor (usualmente um líquido) contendo íons que transportam a corrente elétrica do anodo para o catodo;
- Circuito metálico: ligação metálica entre o anodo e o catodo por onde escoam os elétrons, no sentido anodo-catodo.

Retirando-se um desses componentes elimina-se a pilha e, consequentemente, diminui a possibilidade de corrosão. Evidentemente, pode-se retirar o catodo, a ligação metálica ou o eletrólito. O anodo, sendo a própria estrutura metálica que se deseja proteger, não pode ser retirado, então, pode ser utilizado revestimento protetor e/ou proteção catódica.

4.5.1.2. Corrosão Química

A corrosão química também conhecida como seca, por não precisar de água, acontece quando há ataque de um agente químico diretamente sobre o material. No mecanismo de corrosão química não se tem a transferência de cargas ou elétrons, não havendo a formação, portanto, de uma corrente elétrica, ocorrendo o ataque de um agente químico diretamente sobre o material (Nunes; Lobo, 1990).

Este processo consiste na reação química entre o meio corrosivo e o material exposto a ele, resultando na formação de um produto de corrosão sobre a superfície do material. Esse mecanismo de corrosão, normalmente, ocorre em altas temperaturas, como em fornos, caldeiras e unidades de processo (Moura, 2009).

4.5.1.3. Corrosão Eletrolítica

A corrosão eletrolítica caracteriza-se por ser um processo eletroquímico, que ocorre por meio da aplicação de corrente elétrica externa, ou seja, trata-se de uma corrosão não-espontânea. Esse fenômeno pode ser provocado por correntes de fuga, também chamadas de parasitas ou estranhas, e ocorre com frequência em tubulações de petróleo e de água potável, em cabos telefônicos enterrados, em tanques de postos de gasolina etc. Geralmente, essas correntes são ocasionadas por deficiência de isolamento ou de aterramento, fora de especificações técnicas. Normalmente, acontecem furos isolados nas instalações, onde a corrente escapa para o solo (Nunes; Dutra, 1987).

4.5.2. Tipos de Corrosão

As formas (ou tipos) de corrosão podem ser apresentadas considerando-se a aparência ou forma de ataque e as diferentes causas da corrosão e seus mecanismos. Assim, pode-se ter corrosão segundo (GENTIL, 2022):

- A morfologia: uniforme, por placas, alveolar, puntiforme ou por pite, intergranular (ou intercristalina), intragranular (ou transgranular ou transcristalina), filiforme, por esfoliação, grafítica, dezincificação, em torno de cordão de solda e empolamento pelo hidrogênio;
- Causas ou mecanismos: por aeração diferencial, eletrolítica ou por corrente de fuga, galvânica, associada a solicitações mecânicas (corrosão sob tensão fraturante), em torno de cordão de solda, seletiva (grafítica e denzicificação);
- Fatores mecânicos: sob tensão, sob fadiga, por atrito, associada à erosão;
- Meio corrosivo: atmosférica, pelo solo, induzida por microrganismos, pela água do mar, por sair fundidos e etc.;
- Localização do ataque: por pites, uniforme, intergranular, transgranular, etc.

4.5.3. Métodos de Proteção

As técnicas ou métodos de proteção anticorrosiva, usadas em alguns materiais de extensivo uso industrial envolvem, de maneira geral, a passivação ou a polarização do material, incluem os revestimentos, os inibidores de corrosão, as técnicas de modificação do meio, a proteção catódica e anódica (Martins, 2012).

4.5.3.1. Revestimentos

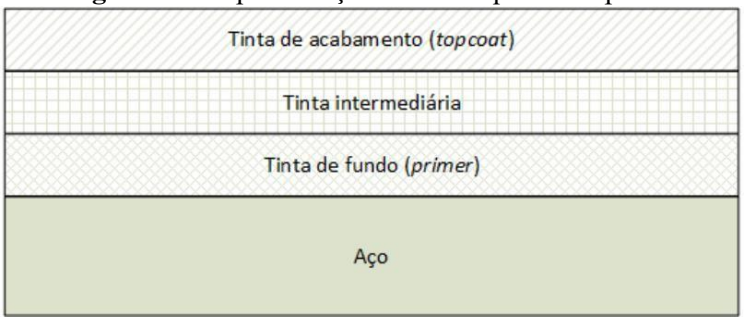
As ações protetoras dos revestimentos anticorrosivos podem ser explicadas devido à formação de películas de óxidos, hidróxidos e outros compostos pela reação de metais como alumínio, cromo, níquel e zinco com os oxidantes do meio corrosivo. Além disso, os metais também podem ser usados como revestimentos e os mais adequados apresentam valores elevados de sobretensão ou sobre voltagem, sendo por isso mais resistentes ao ataque dos ácidos em meios não aerados como, por exemplo, o estanho, chumbo, zinco e cádmio (Gentil, 2022).

Os revestimentos não metálicos inorgânicos, constituídos de compostos inorgânicos, são depositados diretamente na superfície metálica ou formados sobre essa superfície. Os mais usados na proteção contra corrosão são: esmaltes vitrosos, vidros, porcelanas, cimentos, óxidos, carbetos, nitretos, boretos e siliciletos (Mohd; Paik, 2013).

Os revestimentos não metálicos orgânicos (ou tintas) correspondem ao método de controle da corrosão mais utilizado, cujas camadas aplicadas estão ilustradas na Figura 16. Aproximadamente 90% de todas as superfícies metálicas são revestidas por tintas, e

a multiplicidade dos tipos de pintura, as cores disponíveis, os processos de aplicação e a possibilidade de combinação das tintas com revestimentos metálicos têm aumentado a importância deste tipo de proteção anticorrosiva (Verges, 2005).

Figura 16- Representação de um esquema de pintura



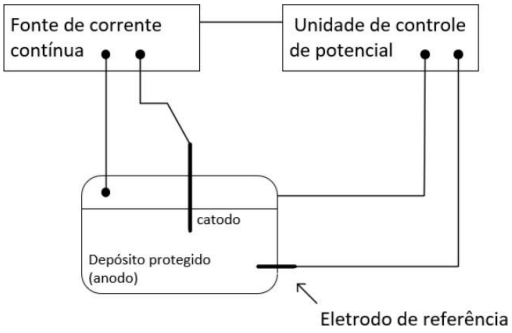
Fonte: Cardoso, 2013.

Os principais requisitos de um revestimento são: baixa permeabilidade, resistência química ao meio agressivo, dilatação térmica compatível com o substrato, propriedades físicas adequadas às ações abrasivas, impacto, flexão etc. (Bayer, 2001).

4.5.3.2. Proteção Anódica

A proteção anódica baseia-se na formação de uma película protetora, nos materiais metálicos, por aplicação de corrente anódica externa. Essa corrente ocasiona polarização anódica, que possibilita a passivação do material metálico como ilustrado na Figura 17 (Gentil, 2022).

Figura 17- Representação da proteção anódica



Fonte: Frauches-Santos et al., 2013

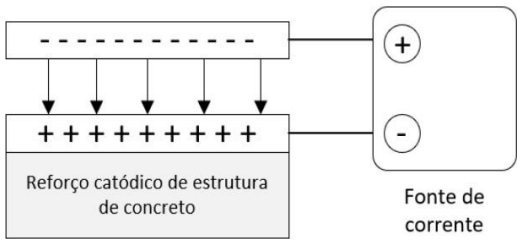
A proteção anódica atua causando passivação da superfície anódica na presença de oxigênio dissolvido. Este tipo de proteção promove a reação do produto de corrosão

inicialmente formado, dando origem a um filme aderente e extremamente insolúvel em sua superfície, resultando em sua proteção (Medeiros; Monteiro, 2002).

4.5.3.3. Proteção Catódica

A proteção catódica promove a proteção através do deslocamento do potencial de corrosão para valores negativos. A proteção catódica é empregada para estruturas enterradas ou submersas. Não pode ser usado em estruturas aéreas em face da necessidade de um eletrólito contínuo, o que não se consegue na atmosfera. A proteção catódica transforma a estrutura metálica em um cátodo, um eletrodo com carga positiva, criando uma célula eletroquímica usando um metal mais eletropositivo como ânodo, para que a estrutura não perca elétrons para o ambiente, esse processo é ilustrado no esquema da Figura 18 (Mainier, 2006).

Figura 18- Representação da proteção catódica



Fonte: Frauches-Santos et al., 2013.

4.5.3.4 Inibidores de Corrosão

Um dos principais métodos adotados pela indústria para prevenir ou minimizar a corrosão é o uso de inibidores de corrosão específicos. Tais inibidores são substâncias orgânicas ou inorgânicas, que quando adicionadas ao meio corrosivo, evitam ou diminuem o desenvolvimento das reações de corrosão, sejam elas na fase gasosa, aquosa ou oleosa (Nunes; Dutra, 1987).

Esses inibidores normalmente são adsorvidos, fazendo um filme muito fino e persistente, o qual leva a uma diminuição na taxa de corrosão, devido ao abrandamento das reações anódicas, catódicas ou ambas. Além disso, os inibidores de corrosão podem atuar reprimindo reações anódicas (inibidores anódicos), reprimindo reações catódicas (inibidores catódicos) ou ambas (inibidores mistos) (Safak, 2012).

5. Metodologia

5.1. Preparação do corpo de prova

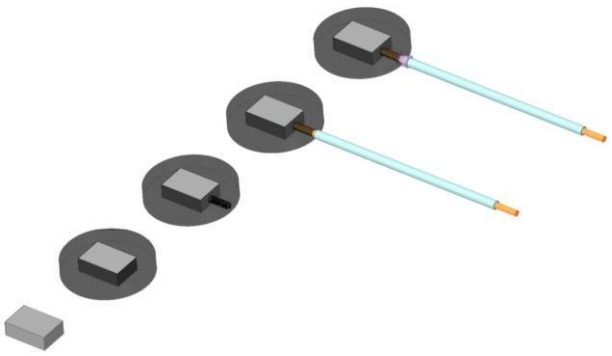
Foi utilizado um substrato de aço ASTM A36, cuja composição é apresentada na Tabela 1. Foram confeccionados corpos de prova via processo de eletroerosão a fio nas dimensões 10 mm X 15mm X 3mm. Os corpos de prova foram embutidos em resina baquelite de modo a expor apenas a área de 10 mm X 15 mm. Na amostra embutida foi feito um furo até que o substrato de aço fosse atingido, e posteriormente foi realizado o encaixe do fio de cobre com auxílio de uma solda de estanho para estabelecer o contato elétrico durante o processo de eletrodeposição e realização dos ensaios eletroquímicos, isolando em seguida, a região de encaixe do fio com resina epóxi. Todas as etapas do processo de confecção dos corpos de prova são representadas na Figura 19.

Tabela 1- Composição química do aço ASTM A36

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

Fonte: Autor

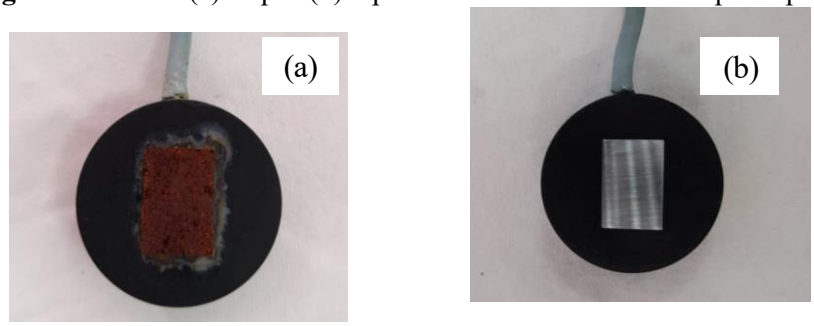
Figura 19- Etapas de preparação dos corpos de prova



Fonte: Autor

Posteriormente, os corpos de prova foram submetidos a lixamento como mostra a Figura 20 em lixas d'água de granulometria #220, # 320, #400, # 600, #800 e # 1000.

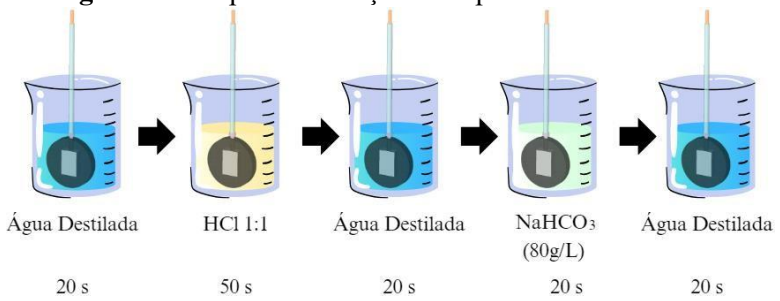
Figura 20- Antes (a) e após (b) o processo de lixamento do corpo de prova



Fonte: Autor

Em seguida, submetidos à limpeza em banho ultrassônico em álcool isopropílico e acetona por 5 minutos cada, e logo após, foi realizado o processo de ativação da superfície, ilustrado na Figura 21, imergindo na sequência de banhos: de água destilada (20s); HCl 1:1 (50s); água destilada (20s); $NaHCO_3$ 80g/L (20s) e água destilada (20s). Após todo o procedimento de preparação, foi realizado o processo de eletrodeposição.

Figura 21- Etapas de ativação da superfície das amostras



Fonte: Autor

5.2. Eletrodeposição

Os corpos de prova após a ativação, foram submetidos ao processo de eletrodeposição em duas etapas. A primeira eletrodeposição foi realizada galvanostaticamente como mostra a Figura 22, com a finalidade da formação do filme de níquel micro-nanoestruturado, cuja composição do banho eletrolítico está representada na Tabela 2 e as condições do processo representadas na Tabela 3.

A segunda eletrodeposição foi realizada potenciostaticamente como mostra a Figura 23, para a deposição do composto gerado pela reação do níquel com o agente redutor de energia superficial. A composição do banho eletrolítico consistiu na variável do processo, sendo testados diferentes agentes redutores a partir de diferentes ácidos graxos, dentre eles, o ácido esteárico, o ácido mirístico e o ácido láurico, (com 0,1 mol/L de concentração do ácido graxo) cujos revestimentos obtidos a partir de suas soluções

foram nomeados de E11, E12 e E13, respectivamente. As composições dos banhos eletrolíticos da segunda eletrodeposição estão apresentadas na Tabela 4 e os parâmetros do processo na Tabela 5.

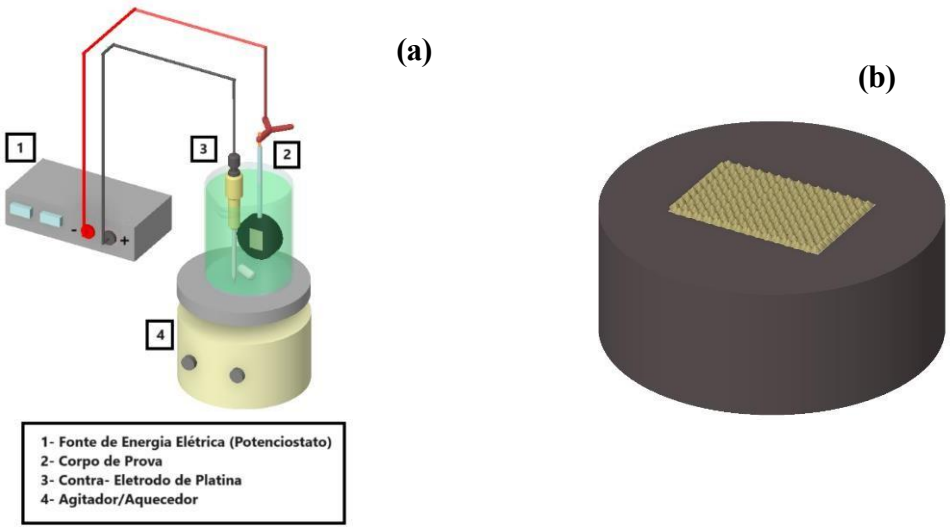
Tabela 2- Composição do banho eletrólito 1

Reagentes (solvente- água)	**Concentração**
Lauril Sulfato de Sódio	0,1 g/L
Ácido Bórico	30 g/L
Cloreto de Potássio	30 g/L
Cloreto de Níquel	200 g/L

Tabela 3- Parâmetros da 1ª eletrodeposição

Parâmetros	**Valores**
Corrente	6 A/dm²
Agitação	300 rpm
Temperatura	60ºC
Tempo	10 min
Distância entre os eletrodos	2 cm

Figura 22- Configuração do processo (a) e (b) representação da amostra após a 1º eletrodeposição



Fonte: Autor

Tabela 4- Composição do banho eletrolítico

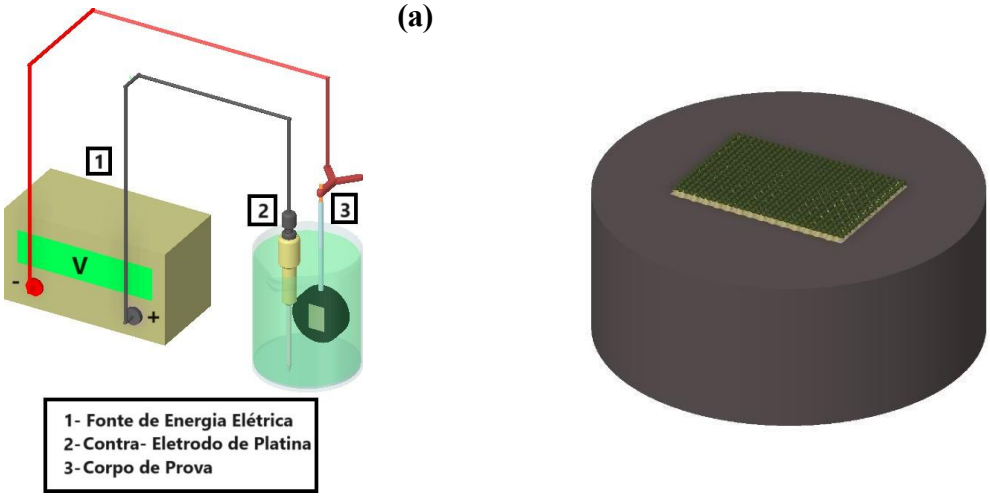
Amostra	Reagentes (solvente- etanol)	Concentração
E11	Cloreto de Níquel	19 g/L
	Ácido Mirístico	22,8 g/L
E12	Cloreto de Níquel	19 g/L
	Ácido Esteárico	28,4 g/L
E13	Cloreto de Níquel	19 g/L
	Ácido Láurico	20,03 g/L

Tabela 5- Parâmetros da 2ª eletrodeposição

Parâmetros	Valores
Tensão	30 V
Tempo	10 min
Distância entre os eletrodos	2 cm

Figura 23- Configuração do processo (a) e (b) representação da amostra após a 2º eletrodeposição

(a) **(b)**



Fonte: Autor

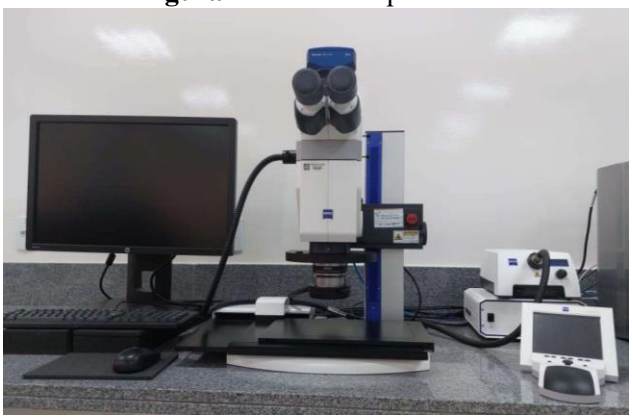
5.3. Métodos de caracterização

As amostras produzidas foram caracterizadas por diversas técnicas apresentadas a seguir.

5.3.1. Microscopia Ótica

As micrografias ópticas das superfícies das amostras com diferentes revestimentos foram obtidas através de um microscópio AXIO ZOOM.V16, da marca ZEISS, mostrado na Figura 24, com auxílio do software AXIO Vision.

Figura 24- Microscópio Ótico



Fonte: Autor

5.3.2. Microscopia Eletrônica de Varredura e Espectroscopia de Energia Dispersiva de Raio-X

A análise da morfologia dos revestimentos e superfícies obtidas foi realizada através da análise de microscopia eletrônica de varredura (TESCAN- MIRA 3) e a composição qualitativa elementar, por meio da técnica de Espectroscopia de Energia Dispersiva de Raios-X (EDS), utilizando um microscópio eletrônico de varredura apresentado na Figura 25 com módulo de EDS (Xact- Oxford).

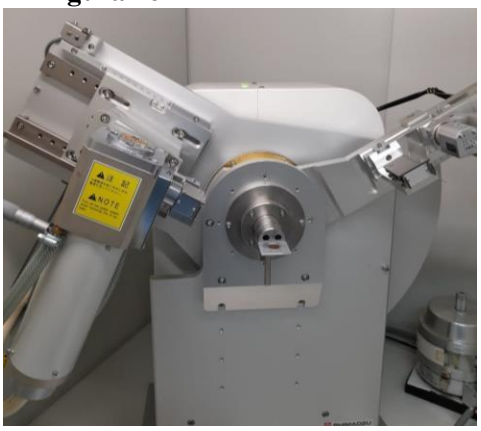
Figura 25- Microscópio Eletrônico de Varredura com módulo de espectroscópio de energia dispersiva de raio-X

Fonte: Autor

5.3.3. Difração de Raio-X

Para determinar a estrutura cristalina e a sua orientação cristalográfica foi realizado o ensaio de difração de raios-X (DRX), utilizando um Difratômetro SHIMADZU XRD-7000 (radiação CuKα) apresentado na Figura 26.

Figura 26-Difratômetro de raio-X



Fonte: Autor

5.3.4. Espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier

Para identificar a deposição do agente redutor de energia superficial foram analisados os grupos orgânicos presentes na superfície por meio da técnica de espectroscopia de infravermelho FT-IR (Jasco FT/IR 4600) apresentado na Figura 27.

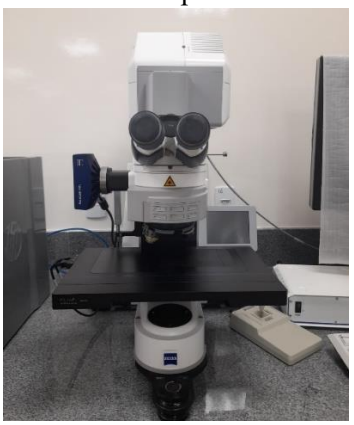
Figura 27- Espectroscópio de infravermelho por transformada de Fourier

Fonte: Autor

5.3.5. Rugosidade e topografia

De modo a analisar quantitativamente a topografia das superfícies, parâmetros de rugosidade foram extraídos das imagens obtidas através de microscopia confocal a laser (Zeiss Axiom Imager Z2m) apresentado na Figura 28.

Figura 28- Microscópio Confocal a Laser

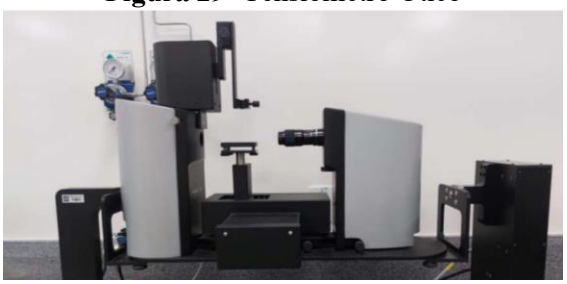


Fonte: Autor

5.3.6. Ângulo de contato

Os ângulos de contato das amostras foram determinados por meio do tensiômetro ótico (Biolin scientific attension) apresentado na Figura 29, através das imagens obtidas pelo software OneAttension 3.0. Na obtenção das imagens, foi utilizada uma gota de água destilada de 10µl de volume aplicada sobre a superfície do substrato. Foram realizadas 4 medidas para cada amostra.

Figura 29- Tensiômetro Ótico



Fonte: Autor

5.3.7. Ensaios Eletroquímicos

Para realizar os ensaios de resistência à corrosão utilizou-se um potenciostato (AUTOLAB PGSTAT 302N) apresentado na Figura 30, integrado à interface NOVA 2.0. Foram realizados sequencialmente, ensaios de espectroscopia de impedância eletroquímica e polarização linear, utilizando-se uma célula eletroquímica de 3 eletrodos, constituída de contra-eletrodo de platina, eletrodo de referência de calomelano saturado e o eletrodo de trabalho, correspondente às amostras.

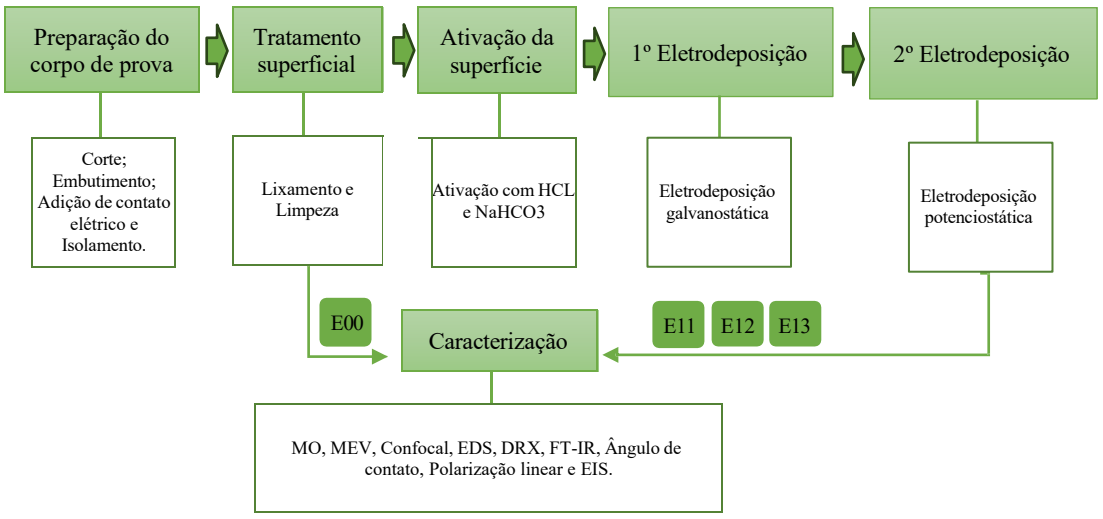
Como eletrólito foi utilizada uma solução de NaCl 3,5% m/V, simulando à concentração deste sal em água do mar. Os ensaios de espectroscopia de impedância eletroquímica (EIE) foram realizados numa faixa de frequência entre 10 mHz e 100kHz com amplitude de 10mV, em regime de potencial estável, após 30 min de estabilização do potencial de circuito aberto. Logo após, foram realizados ensaios de polarização linear, com varredura na faixa de potencial de -0,5 a 0,5 V, em relação ao potencial de corrosão, e taxa de varredura de 10 mV/s.

Figura 30- Potenciostato

Fonte: Autor

Visando ilustrar as etapas conduzida ao logo da pesquisa, é apresentado na Figura 31, um fluxograma que sintetiza os experimentos e ensaios realizados.

Figura 31- Fluxograma dos experimentos e ensaios realizados



Fonte: Autor

6. RESULTADOS E DISCUSSÃO

A seguir são apresentados os resultados dos ensaios de caracterização das diferentes amostras obtidas.

6.1. Análises Microscópicas

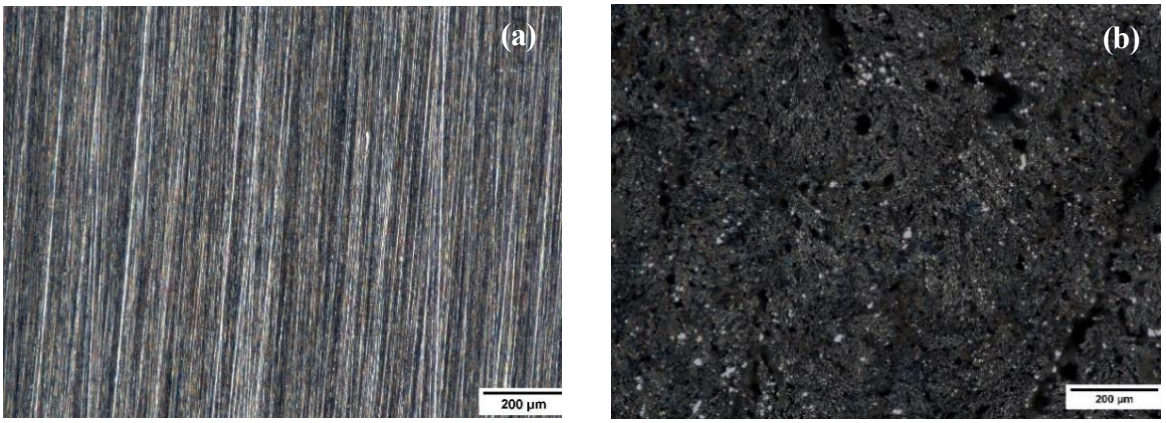
As superfícies das amostras foram avaliadas por meio de microscopia óptica, microscopia eletrônica de varredura e microscopia confocal a laser, e os resultados são apresentados abaixo.

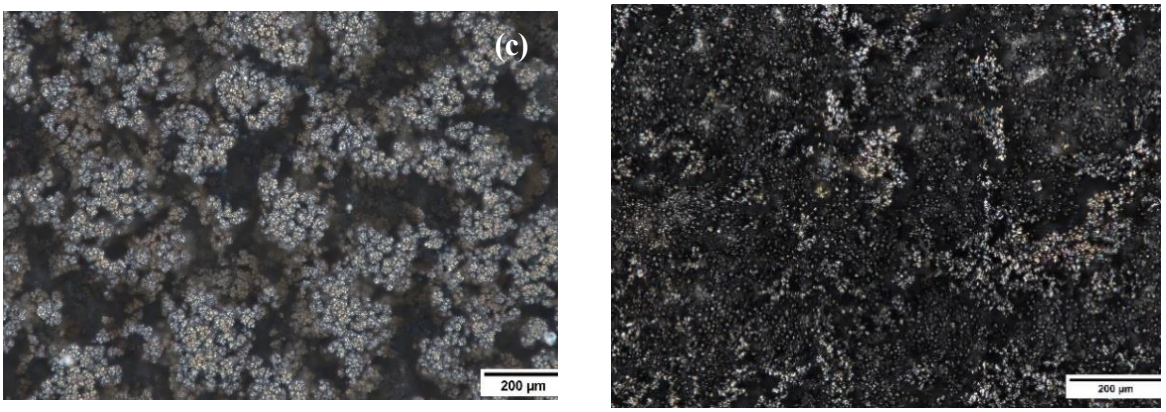
6.1.1. Microscopia Ótica

A Figura 32 apresenta as micrografias das superfícies das amostras estudadas. Na Figura 32 (a) é mostrada a superfície do aço carbono ASTM A36 lixada até a granulometria de #1200 (condição E00). Na Figura 32 (b), (c) e (d) são apresentadas superfícies das amostras duplamente revestidas E11, E12 e E13, respectivamente. Pode-se observar que todas as amostras duplamente revestidas apresentam cavidades e protuberâncias em toda a sua extensão referente ao revestimento formado na segunda eletrodeposição, porém cada uma com características morfológicas distintas, ou seja, com distribuição, dimensão e formas singulares.

Embora esteja constatada a presença de cavidades no revestimento fabricado durante a segunda eletrodeposição, a camada de níquel previamente formada pela primeira eletrodeposição supõe a possível proteção do substrato de aço de modo a evitar sua exposição à atmosfera.

Figura 32- Microscopia Ótica das amostras: (a) E00; (b) E11; (c) E12 e (d) E13



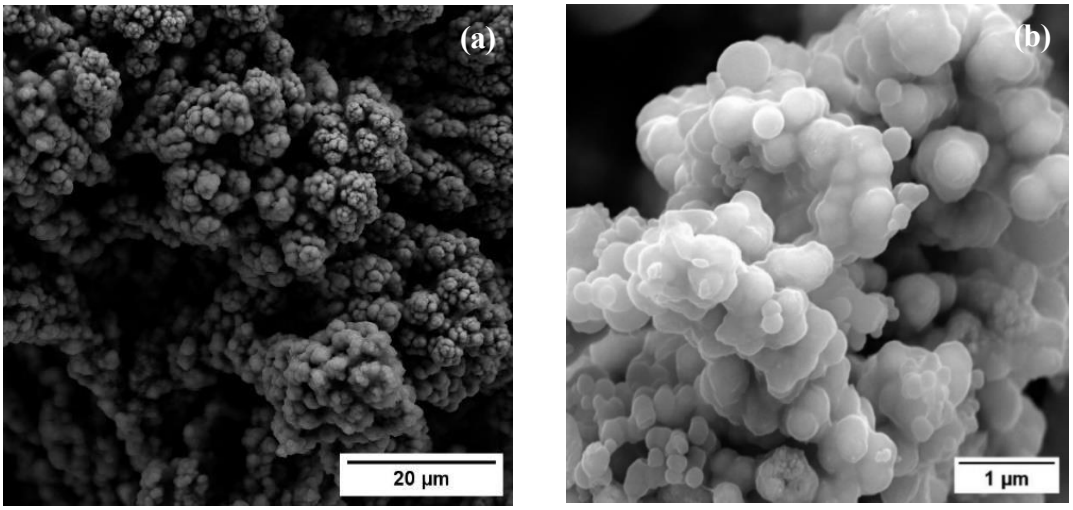


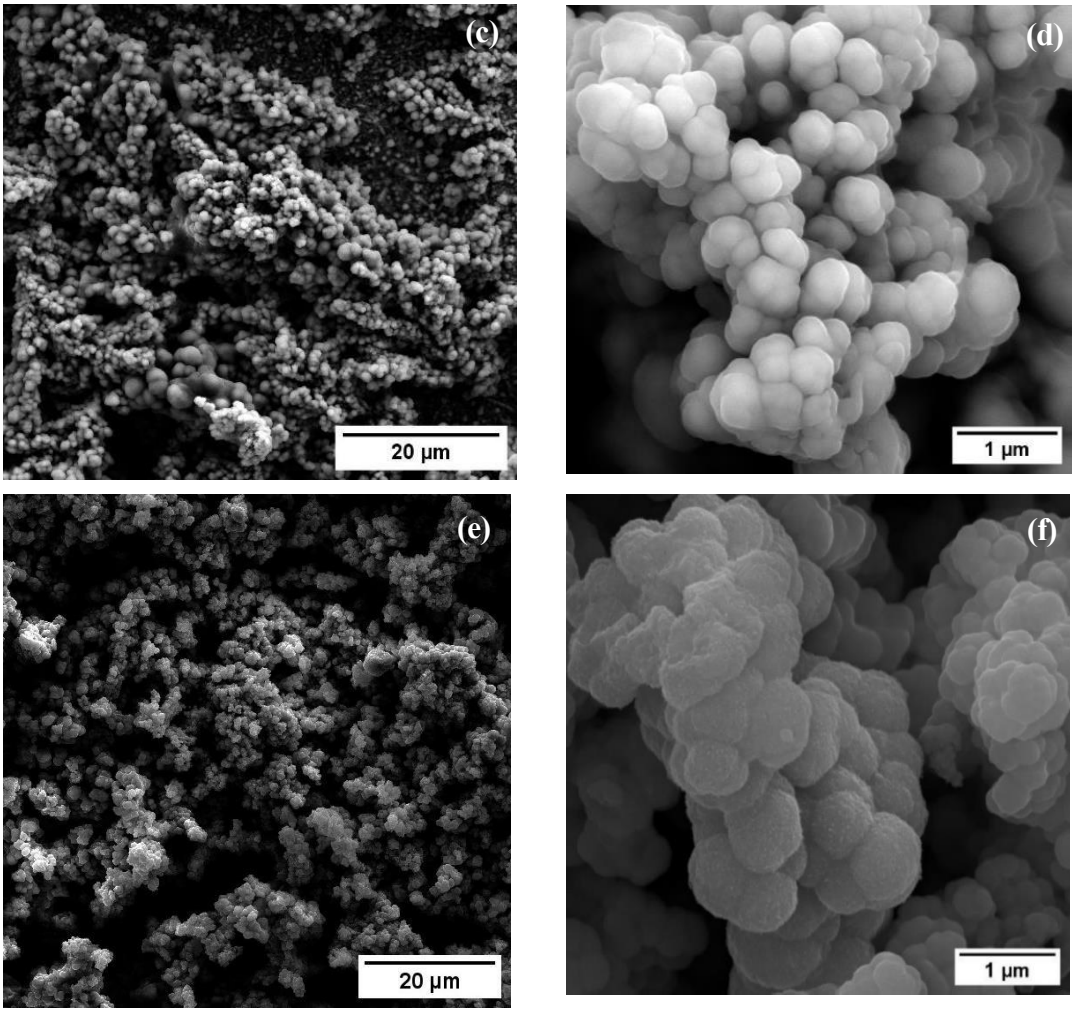
6.1.2. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

A Figura 33 apresenta as micrografias obtidas através de MEV das amostras duplamente revestidas, onde, (a) e (b) correspondem à amostra E11; (c) e (d) são relativas à amostra E12; e por fim, (e) e (f) à amostra E13, em diferentes magnificações. Pode ser observado que em todas as amostras houve o recobrimento e a formação de aglomerados.

Todas as amostras apresentaram um tamanho de protuberâncias similar, porém com diferentes formas e definições, no qual, para a amostra E12 nota-se um aspecto morfológico uniforme de aglomerados mais bem definidos de forma esférica. Os grãos que arquitetam constituem a matriz da amostra E13 se apresentam ligeiramente maiores que os das amostras E11 e E12.

Figura 33- Microscopia Eletrônica de Varredura: (a)(b) E11; (c)(d) E12 e (e)(f) E13





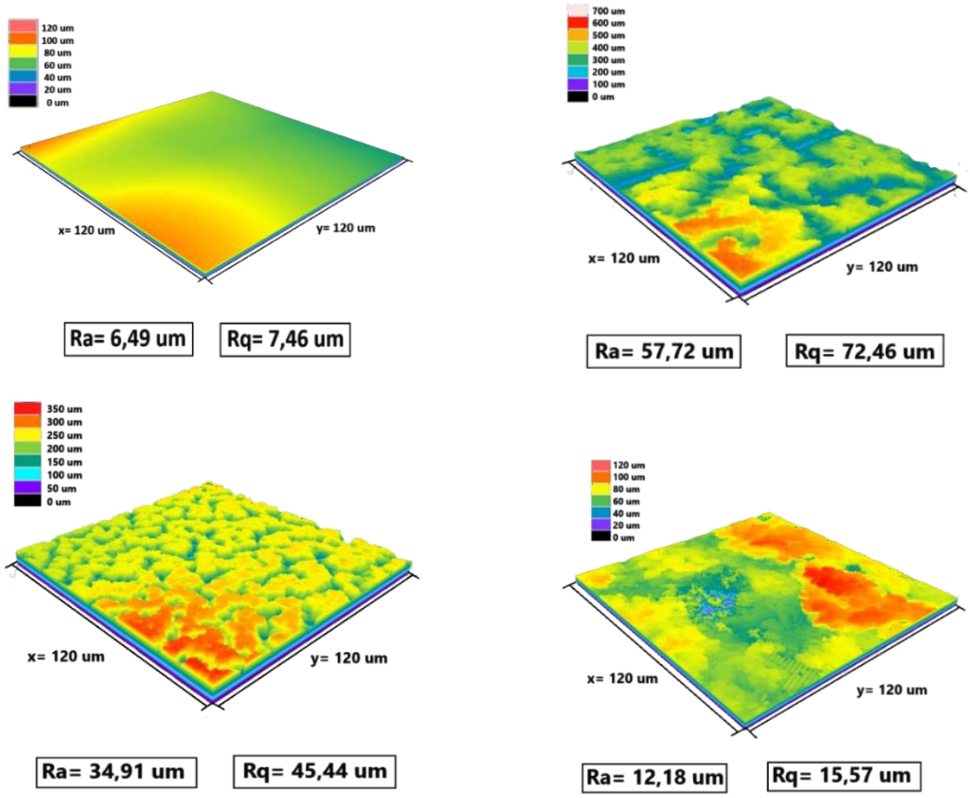
Todas as amostras apresentaram em maior ou menor quantidade e dimensões a presença de aglomerados semelhantes ao “couve-flor”. Esse tipo de morfologia é responsável por conferir à superfície do substrato repelência à água através dos bolsões de ar aprisionados nesses aglomerados (Yang, 2019).

6.1.3. Analise da topografia e rugosidade

As imagens topográficas 3D incluindo Ra (rugosidade média) da amostra sem revestimento e das duplamente revestidas são apresentadas na Figura 34. Na Figura 34 (a) é possível observar uma topografia plana característica de uma amostra lixada de aço com uma rugosidade média relativamente baixa de 6,49 µm em relação as demais. Nas amostras duplamente, observa-se picos e vales mais visíveis. Na Figura 34 (b) está a topografia da amostra E11 com uma variação de amplitude de 200 µm a 600 µm, revelando uma não uniformidade no revestimento, com muitas regiões de vales extensos na superfície, resultando em um alto valor de rugosidade média de 57,72 µm. Na Figura 34 (c) a amostra E12 revela uma topografia mais uniforme que a E11, com uma variação

na amplitude de 100 µm a 350 µm, com muitas saliências de dimensões menores e mais bem distribuídos, apresentando uma rugosidade média de 34,91 µm. Na Figura 34 (d) a amostra E13 apresenta uma variação de amplitude menor que a demais amostras revestidas, de 20 µm a 100 µm e um revestimento heterogêneo com cavidades e picos em regiões concentradas, porém com menor rugosidade que dos demais revestimentos produzidos, com uma rugosidade média de 12,18 µm.

Figura 34- Imagens AFM das superfícies: (a) E00, (b) E11, (c) E12 e (d) E13

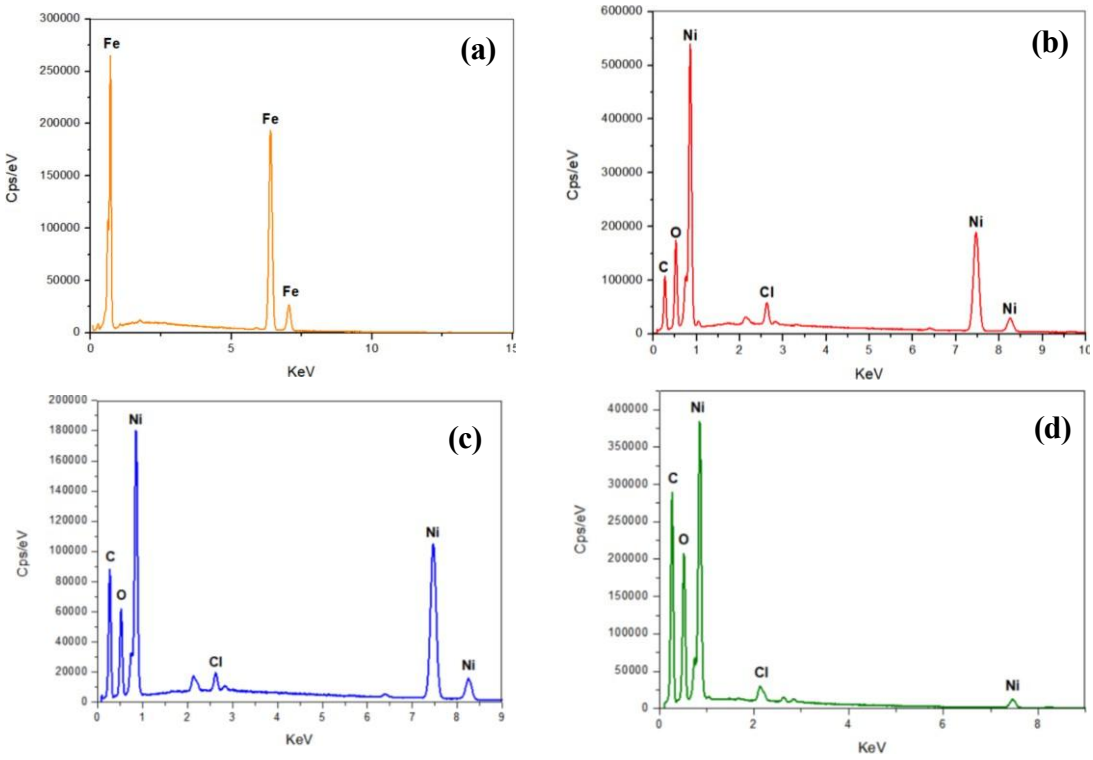


6.3. Análise da Composição Química

6.3.1. Análise por Espectroscopia de Energia Dispersiva

A análise da composição química elementar qualitativa foi realizada a partir da técnica EDS e os resultados são apresentados na Figura 35. O espectro de EDS da Figura 35 (a) é referente a amostra E00, no qual foi identificada a presença de ferro. As Figuras 35 (b), (c) e (d) representam as amostras duplamente revestidas E11, E12 e E13, respectivamente, indicando em todas a presença de níquel, carbono e oxigênio, sugerindo que houve a redução do níquel e a anexação incorporação de elementos característicos do agente redutor de energia de superfície sobre a superfície do aço.

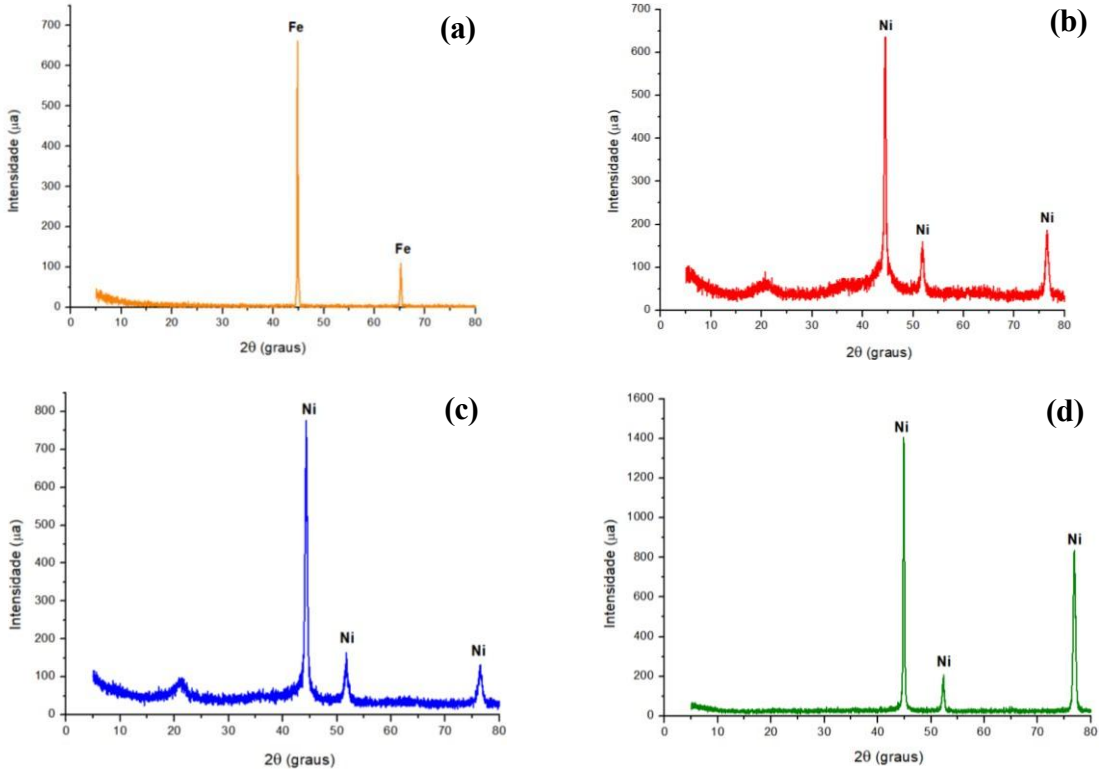
Figura 35- Análise composicional elementar por EDS: (a) E00; (b) E11; (c) E12 e (d) E13



6.3.2. Difração de Raio-X

A Figura 36 apresenta os difratogramas das amostras E00, E11, E12 e E13.

Figura 36- Difratograma de raio-X: (a) E00; (b) E11; (c) E12 e (d) E13



A análise do difratograma da amostra E00 mostra a presença de dois picos principais em 45,18º e 65,40º, típicos da estrutura cristalina do ferro CCC. Para todas as amostras duplamente revestidas, ou seja, E11, E12 e E13 foram identificados 3 picos característicos do Níquel em 44,73°; 52,12º e 76, 79º com diferentes intensidades, evidenciando mais uma vez a presença do níquel reduzido nas amostras (Wang; Feng; Jiang, 2006).

6.3.3. Analise de FT-IR

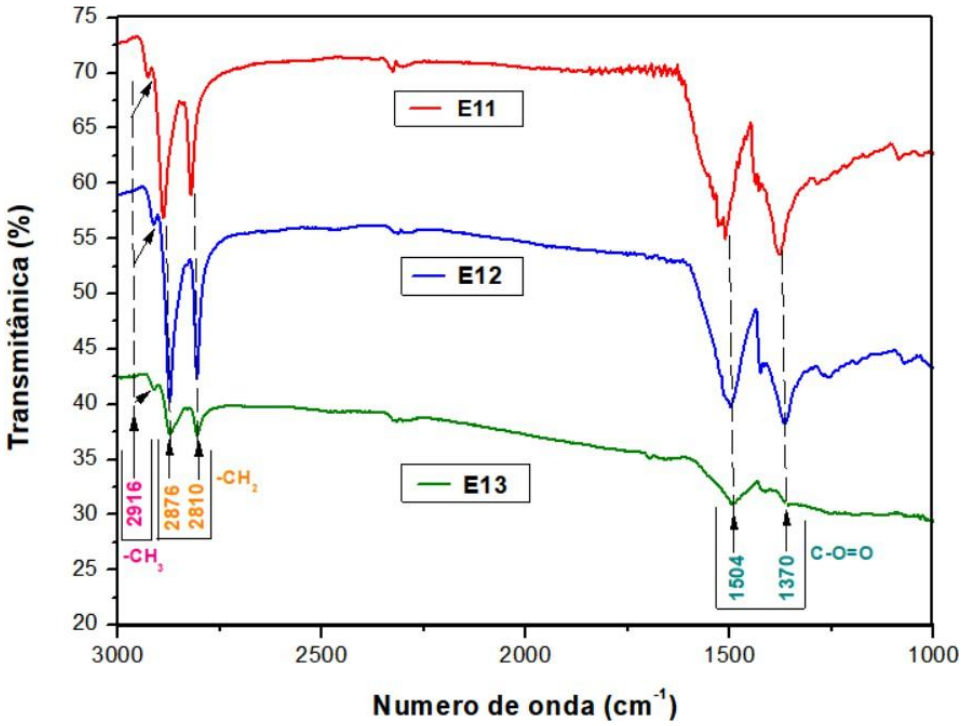
Para analisar a composição química dos revestimentos das amostras E11, E12 e E13 formados durante a segunda eletrodeposição, ou seja, dos compostos miristato de níquel, estearato de níquel e laurato de níquel, respectivamente, foi utilizada a técnica de FT-IR, cujos resultados são apresentados Figura 37.

Pode-se observar que as amostras possuem picos de número de onda coincidentes. Tais números de onda sofreram um deslocamento com relação aos obtidos para os ácidos graxos, diminuindo seus valores em virtude da interação dos grupos funcionais orgânicos com o cátion de níquel, tornando a energia da cadeia de hidrocarbonetos mais fraca (Xiang et al., 2017). Normalmente, a presença de íons metálicos é observada com o deslocamento para um menor número de onda, indicando a mudança estrutural causada pela presença de Ni (Balayeva et al., 2017).

Na região de alta frequência o pico de 2916 cm^{-1}, correspondente ao pico de 2954 cm^{-1} do ácido graxo, é atribuído à vibração assimétrica do grupo orgânico -CH_3. Os picos em 2876 cm^{-1} e 2810 cm^{-1} correspondentes aos picos de 2920 cm^{-1} e 2850 cm^{-1} do ácido graxo, estão associados às vibrações de estiramento simétricas e assimétricas do grupo -CH_2 (Ayodele, 2015). Os picos 1370 cm^{-1} e 1504 cm^{-1} análogos aos picos de 1409 cm^{-1} e 1545 cm^{-1} dos ácidos graxos, na região de baixa frequência, decorrem da vibração de estiramento simétrico e assimétrico do grupo orgânico (-COO) e potencialmente do (-COONi) (Xu et al., 2016).

A presença de tais grupos orgânicos no espectro de FT-IR, sugere que o agente redutor de energia de superfície foi incorporado para todos os revestimentos, de forma que estes reagiram com o níquel durante o processo de eletrodeposição formando os compostos: Miristato de Níquel, Estearato de Níquel e Laurato de Níquel.

Figura 37- Espectros de FT-IR das amostras duplamente revestidas.



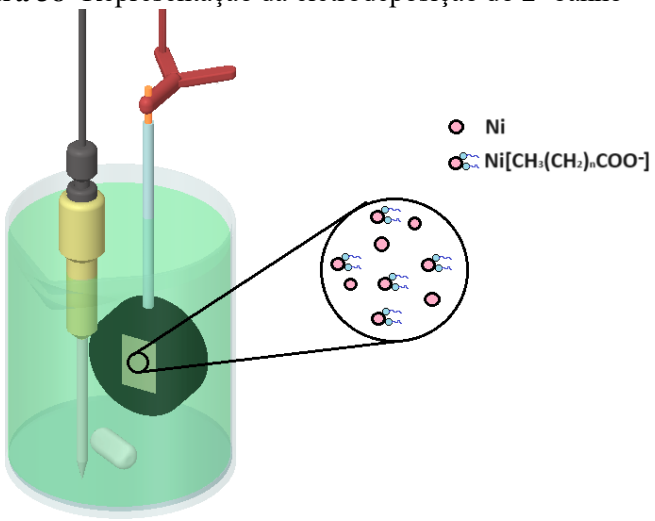
6.4. Mecanismo de Eletrodeposição

Os resultados das análises químicas, EDS, DRX e FT-IR comprovaram na composição dos revestimentos das amostras, a deposição dos grupos orgânicos (-CH_2, -CH_3 e C-O=O) e da redução de níquel (Yang, 2019). Desta forma, pressupõe-se a formação e a deposição dos compostos iônicos de baixa energia, sendo eles, o miristato de níquel (Ni $[CH_3(CH_2)_{12}COO]_2$), o estearato de níquel (Ni $[CH_3(CH_2)_{16}COO]_2$) e o laurato de níquel (Ni $[CH_3(CH_2)_{10}COO]_2$).

No processo de eletrodeposição, como ilustrado no esquema da Figura 38, o eletrólito é composto de reagentes que sofreram dissociação iônica, tais componentes são: H^+, Ni^{2+}, Cl^- e o íon proveniente do ácido graxo correspondente, ($CH_3(CH_2)_{12}COO^-$, $CH_3(CH_2)_{16}COO^-$ ou $CH_3(CH_2)_{10}COO^-$). O íon de níquel é acelerado e reduzido sobre o catodo sobre ação do campo elétrico. Esta camada de níquel serve de suporte para deposição dos aglomerados de baixa energia que também são acelerados pelo campo elétrico, unindo-se ao níquel reduzido na superfície. O processo resulta na formação de estruturas micro-nanométricas com forma de couve-flor (Yang, 2019).

A redução dos íons de H^+ gera bolhas na superfície do catodo criando cavidades em sua estrutura, que aliadas às protuberâncias presentes no revestimento, aumentam o seu potencial de formar os bolsões de ar e consequentemente, sua capacidade super-hidrofóbica (Xu et al., 2016).

Figura 38- Representação da eletrodeposição do 2º banho

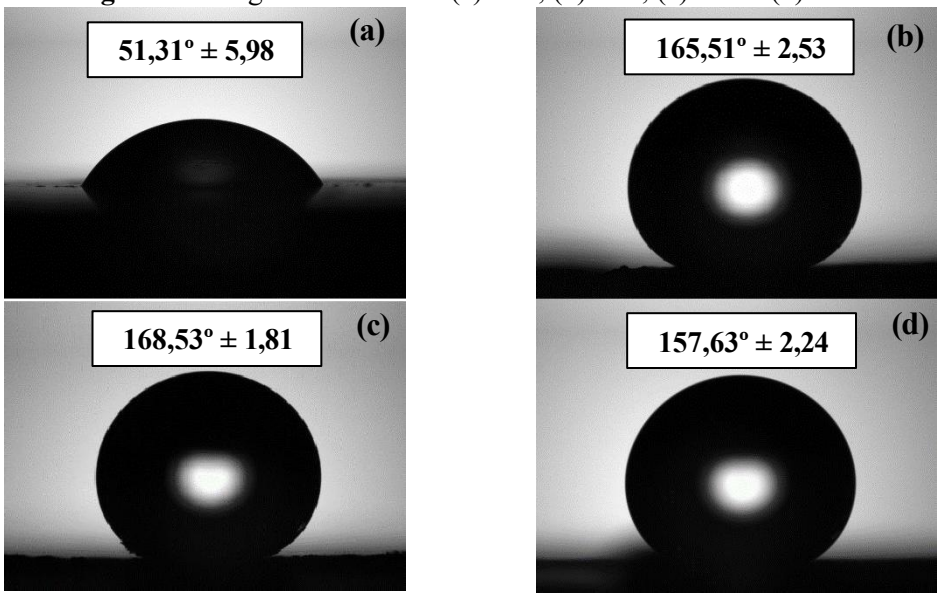


6.5. Molhabilidade

6.5.1. Ângulo de Contato

Para análise da molhabilidade foram medidos os ângulos de contato da gota de água sobre as amostras. Os resultados dos ensaios estão representados na Figura 39.

Figura 39- Ângulo de Contato: (a) E00; (b) E11; (c) E12 e (d) E13



A amostra E00, Figura 39 (a), apresentou ângulo de contato de 51,31º ± 5,684, sendo classificada como uma superfície hidrofílica. As amostras E11, E12 e E13 apresentaram os ângulos de 165,51º ± 2,53, 168,53º ± 1,81 e 155,69º ± 2,24, respectivamente. O valor maior que 150º configura as amostras duplamente revestidas como super-hidrofóbicas, o grau de hidrofobicidade sendo em ordem decrescente para a amostra E12, a amostra E11 e por último a amostra E13, variando na mesma ordem que para o tamanho da cadeia carbônica do ácido graxo utilizado nas suas respectivas confecções, confirmando a influência do tamanho da cadeia orgânica na molhabilidade (Wang; Feng; Jiang, 2006).

6.5.2. Porcentagem de molhamento

A equação de Cassie-Baxter calcula o ângulo de contato a partir de superfícies que apresentam um regime de molhabilidade heterogêneo, como é o caso do revestimento micro-nanoestruturado, em uma fração de área molhada denotada por f_1, onde f_2 é a fração da gota que não toca a superfície e θ o ângulo de uma superfície não revestida (Chen et al., 2012).

Desta forma, pode-se determinar a porcentagem da área de contato entre a gota e a superfície. Os valores para as amostras estão apresentados na Tabela 6, na qual as amostras E11, E12 e E13 apresentaram um grau de molhabilidade de 1,95%, 1,22% e 5,45%, respectivamente, graças ao ar aprisionado em suas micro-nanoestruturas que dificultam a penetração das gotas e consequentemente diminuem a troca de íons corrosivos com a superfície (Kurma; Bashir; Ramesh, 2022).

Tabela 6- Porcentagem de molhamento da superfície

Amostra	Porcentagem de área molhada (*f1*)
E11	1,95%
E12	1,22%
E13	5,45%

6.5.3. Autolimpeza

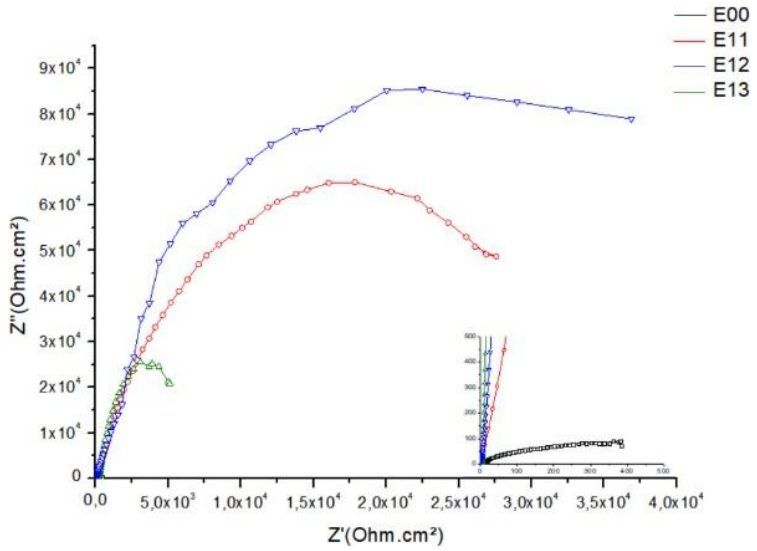
Uma das principais propriedades de superfícies super-hidrofóbicas é a autolimpeza caracterizada pelo efeito lótus, presente em superfícies que apresentam o ângulo de deslizamento inferior a 10º (R. FÜRSTNER et al., 2005). A Figura 40 mostra o comportamento das amostras duplamente revestidas quando aplicadas gotas d'água sobre a superfície com sedimentos. É possível notar que durante a aplicação das gotas de água, as mesmas carregam consigo as sujidades da superfície, comprovando a propriedade de autolimpeza das amostras revestidas.

Figura 40- Demonstração do caráter autolimpante das amostras duplamente revestidas: (a) E11, (b) E12 e (c) E13

6.6. Ensaios Eletroquímicos

Para análise do comportamento de resistência à corrosão dos revestimentos, foram realizados ensaios de espectroscopia de impedância eletroquímica e polarização linear em solução de NaCl 3,5%, cujos resultados são apresentados na Figura 40 e na Figura 41. Tabela 7 apresenta os dados de potencial de corrosão e corrente de corrosão obtidos a partir das curvas de Polarização, mediante extrapolação das curvas de Tafel.

Figura 41- Espectroscopia de impedância eletroquímica



A partir dos diagramas de Nyquist apresentados na Figura 40 (b), a amostra E12 apresentou o arco capacitivo com o maior raio, seguido das amostras E11 e E13, o que pode ser associado a um maior caráter impeditivo quando comparadas a amostra E00, dado que é aceito que quanto maior o diâmetro do arco, maior a resistência à transferência de carga, aumentando a resistência à corrosão (Polyakov, 2021).

Figura 42- Polarização linear

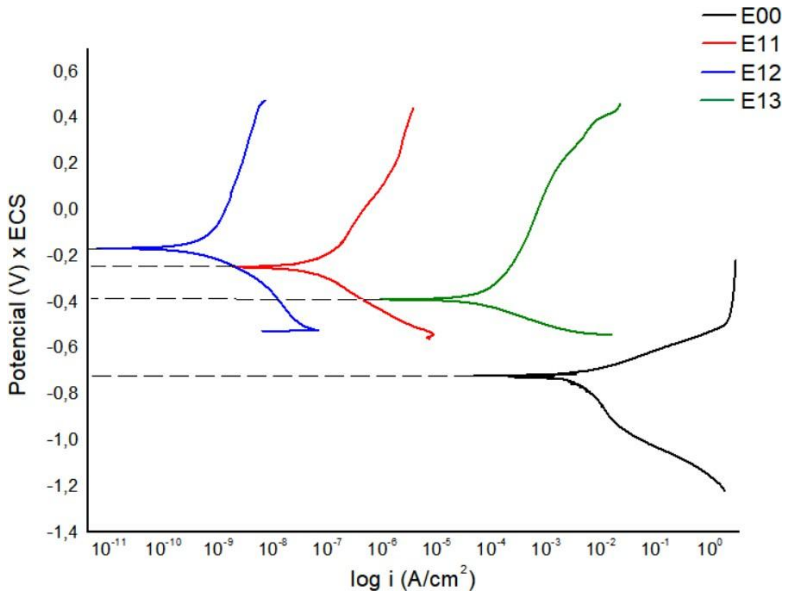


Tabela 7- Potencial de Corrosão e Corrente de Corrosão

Amostra	Ecorr (V)	Icorr (A/cm²)
E00	−0,7257	$9{,}9.\ 10^{-3}$
E11	−0,2431	$7{,}5.\ 10^{-8}$
E12	−0,1745	$6{,}2.10^{-10}$
E13	−0,3820	$9{,}1.10^{-5}$

As curvas de polarização (Figuras 41) e os dados apresentados na Tabela 7 indicaram que houve um aumento do potencial de corrosão das amostras duplamente revestidas com o aumento do ângulo de contato, de forma que as mais hidrofóbicas apresentaram maior potencial de corrosão, sendo o ordenamento decrescente em relação ao potencial - E12, E11, E13 e E00. As amostras E11, E12 e E13 apresentaram em relação a amostra E00 uma redução de 5, 7 e 2 ordens de grandeza na densidade de corrente de corrosão, respectivamente. Esses resultados evidenciam o caráter protetivo dos revestimentos em relação ao substrato, sobretudo para a mostra E12, que apresentou a menor densidade de corrente de corrosão e maior valor de potencial de corrosão. Isso evidencia mais uma vez, o caráter protetivo dos revestimentos super-hidrofóbicos desenvolvidos.

7. CONCLUSÃO

Para obtenção da super-hidrofobicidade foi utilizado um procedimento viável e prático de eletrodeposição de duas etapas, que permitiu obter uma texturização hierárquica micro-nanométrica associada à níquel e uma posterior modificação química da superfície com reagentes redutores de energia incorporados ao revestimento.

Diferentes ácidos graxos foram avaliados como opção de agentes redutores de energia superficial e todos apresentaram desempenhos satisfatórios. Os ácidos graxos utilizados de forma associada ao processo de eletrodeposição dos revestimentos à base de níquel produziram eletrodepósitos de baixa energia, que se depositaram na superfície arquitetando configurando uma estrutura de aglomerados em forma de couve-flor, possibilitando a formação de bolsões de ar capazes de diminuir a molhabilidade da superfície e o consequente processo de corrosão.

As imagens de MEV revelaram a formação em diferentes quantidades, formas e dimensões dessas estruturas em forma de couve flor, sendo menores na amostra E12 e maiores na amostra E13.

Os resultados de EDS, DRX, e FT-IR revelaram que na composição química da superfície pode ser confirmada a presença de níquel e do composto gerado pela reação entre ambos, ou seja, para amostra E11, a presença do miristato de níquel ($Ni[CH_3(CH_2)_{12}COO]_2$), para a amostra E12, a presença do estearato de níquel ($Ni[CH_3(CH_2)_{16}COO]_2$), e para a amostra E13, a presença do laurato de níquel ($Ni[CH_3(CH_2)_{10}COO]_2$).

As amostras que utilizaram como revestimento os compostos de maior cadeia orgânica obtiveram os maiores ângulos de contato, os maiores potenciais de corrosão e as menores densidades de corrente, concluindo-se desta forma, que apesar de todas amostras terem êxito na obtenção da super-hidrofobicidade, a que apresentou o melhor desempenho foi a amostra E12, obtida por meio do ácido esteárico.

Como futuras perspectivas para complementação do trabalho, será feito um maior detalhamento da discussão dos ensaios eletroquímicos e executada medições do ângulo de deslizamento para uma discussão mais aperfeiçoada da molhabilidade e seus efeitos.

8. CRONOGRAMA DAS ATIVIDADES

ATIVIDADES	Fev/24	Mar/24	Abr/24	Mai/24	Jun/24	Jul/24	Ago/24
Preparação de Corpos de Prova	x	x	x	x			
Análise de MEV	x						
Ensaios eletroquímicos			x	x			
Ensaios de autolimpeza			x	x			
Defesa TCC1		x					
Defesa do TCC2							x

9. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

A. BOUYELFANE, A. ZERGA, Ni/Cu electroplating, a worthwhile alternative to Ag-printed front metallization of conventional solar cells, **Mater. Sci. Semicon. Process**. 26, 312-319, 2014.

A. DUTRA, L. NUNES, Proteção catódica - Técnica de combate à corrosão. Rio de Janeiro: Editora Técnica, 1987.

A. GHASEMI, M. NIAKOUSARI, Systems based on superwetting: Basic concepts, recent trends and future perspectives for innovation in food engineering, **Trends in Food Science and Technology**, 104, 27-36, 2020.

A. HOODA, M. GOYAT, J. PANDEY, A. KUMAR, R. GUPTA, A Review on Fundamentals, Constraints, and Fabrication Techniques for Superhydrophobic Coatings, **Prog. Org. Coat**. 142, 105557, 2020.

A. OTTEN, S. HERMINGHAUS, How plants stay dry: a physicist's point of view, **Langmuir**, v. 6, pág. 2405-2408, 2004.

B. CHAITANYA, et al. Per-fluorinated chemical free robust superhydrophobic copper surface using a scalable technique, **Materials Chemistry and Physics**, v. 278, p. 125667, 2022.

B. HOU, X. LI, X. MA, C. DU, D. ZHANG, M. ZHENG, W. XU, D. LU, F. MA, **Mater. Degradar**. 1 (2017).

B. LI, L. LI, L. WU, J. ZHANG, A. WANG, Durable mussel and lotus leaf inspired superhydrophobic/superoleophilic polyurethane sponges for selective removal of organic pollutants from water, **ChemPlusChem**, 79 850–856, 2002.

C. CHANG, F. HUANG, H. CHANG, T. DOM, C. CHEN, L. CHENG, Preparation of water resistant anti-fog hard coatings on plastic substrate, **Langmuir,** 28 (49), 17193–17201, 2012.

C. FRAUCHES-SANTOS, M. ALBUQUERQUE, M. OLIVEIRA, A. ECHEVARRIA, A Corrosão e os Agentes Anticorrosivos. UFRRJ, **Revista Virtual de Química,** Rio de Janeiro, 293-309, 2013.

C. LAM, R. WU, D. LIA, M. HAIR, A. NEUMANN, Study of advanced and receding contact angles: Liquid sorption as a cause of contact angle hysteresis, **Av. Col. Interface**, 22 6234–6237, 2006.

C. SONG, Y. ZHENG, Wetting-controlled strategies: From theories to bioinspiration, **Journal of coloidal and interface science**, v. 2-14, 2014.

C. YANG, W. CAO, Z. YANG, Study of the dynamic behavior of water drops impacting superhydrophobic surfaces with micropillar structures using the VOF method, **Colloids and Surfaces A**, 630, 127634, 2021.

D. KWOK, A. NEUMANN, Contact angle measurement and contact angle interpretation, **Advances in colloid and interface science**, v. 81, n. 3, pág. 167-249, 1999.

D. LINCOT, et al., Electrodeposition of semiconductors, **Thin solid films**, v. 487, n. 1-2, pág. 40-48, 2005.

D. RIBEIRO, A. SALES, C. CALDAS, F. ALMEIDA, M. CUNHA, M. LOURENÇO, P. HELENE, Corrosion in reinforced concrete structures: Theory, Control and Analysis Methods, **Elsevier**, 2014.

E. MOURA, Dissertação de Mestrado, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, 2009.

E. OROWAN, et al., Surface energy and surface tension in solids and liquids, **Proc. R. Soc. London**. 316, 473-491, 1970.

E. PIERCE, F. CARMONA, A. AMIRFAZLI, Understanding Slip and Contact Angle Results in Tilted Plate Experiments, **Surf Colloids. A Physical Chemistry**, 323 73–82, 2008.

E. RAHIMI, A. RAFSANJANI-ABBASI, A. KIANI-RASHID, H. JAFARI, A. DAVOODI, Morphological modification of electrodeposited superhydrophobic nickel coating for improved corrosion performance studied by AFM, SEM-EDS and electrochemical measurements, **Surf Colloids, Physicochem. Eng. Aspects**, 547, 81-94, 2018.

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

F. CEBECI, Z. WU, L. ZHAI, R. COHEN, M. RUBNER, Nanoporosity-Driven Superhydrophilicity: A Means to Create Multifunctional Anti-Fog Coatings, **Langmuir**, 22, 2856–2862, 2006.

F. MAINIER, Material do curso Corrosão e Inibidores. In: **Instituto Brasileiro de Petróleo**, Rio de Janeiro, Brasil, 2006.

F. PANNONI, C. GASPAR, A. VICENTIN, Princípios da proteção de estruturas metálicas em situação de corrosão e incêndio (**Coletânea do Uso do Aço**), 4a. ed. Perfis GERDAU Açominas, 2007.

F. HUANG, Q. LI, G. JI, J. TU, N. DING, Q. QU, G. LIU, Oil/water separation using a membrane composed of superhydrophobic cellulose modified with lauric acid, **Matter Chemical Physical**, 266, 2021.

G. BARTHLOTT, C. NEINHUIS, Purity of the sacred lotus, or escape from contamination on biological surfaces, **Plant**, v. 202, pág. 1-8, 1997.

G. VÉRGES, Dissertação de Mestrado, Universidade Federal do Paraná, 2005.

H. ERBIL, S. KATRINA, B. RUTH, Surface Chemistry of Solid and Liquid Interfaces, **Blackwell Pub**, 2006.

H. FOROOSHANI, M. ALIOFKHAZRAEI, A. ROUHAGHADAM, Superhydrophobic copper surfaces by shot peening and chemical treatment, **Surf. Rev. Lett.** 24, 1750093, 2017.

H. KIM, et al. On the effect of surface roughness height, wettability and nanoporosity on Leidenfrost phenomena, **Applied Physics Letters**, v. 98, n. 8, 2011.

J. BIRD, R. DHIMAN, H. KWON, K. VARANASI, Reducing contact time from a bouncy drop, **Nature**, 503 (7476), 385-388, 2013.

J. HU, S. HE, Z. WANG, J. ZU, L. WEI, Z. CHEN, Stearic acid coated superhydrophobic Fe2O3/Fe3O4composite film on N80 steel for corrosion protection, **Surface and Coating Technology**, 359, 47–54, 2019.

J. LIU, X. FANG, C. ZHU, X. XING, G. CUI, Z. LI, Fabrication of Superhydrophobic Coatings for Electroplating Corrosion Protection: A Comprehensive Review, **Colloids and Surfaces A**, 607, 125498, 2020.

J. MARTINS, A corrosão: a outra perspectiva de abordagem. **Corrosão e Proteção de Materiais**, 31, 59, 2012.

J. XI, L. FENG, L. JIANG, A General Approach for Fabricating Superhydrophobic and Superamphiphobic Surfaces, **App. Physics Lett**., 92, 2008.

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

K. GOLEMANOV, N. DENKOV, S. TCHOLAKOVA, M. VETHAMUTHU, A. LIPS, Surfactant mixtures for controlling bubble surface mobility in foam studies, **Langmuir**, 24, pp. 9956-9961, 2008.

K. KOCH, B. BHUSHAN, W. BARTHLOTT, Diversity of structure, morphology and wetness of plant surfaces, **Soft Matter**. 4 (10), 2008.

K. SHAMSHEERA, A. PRASAD, J. GARVASIS, S. BASHEER, A. JOSEPH, Surface coating with chitosan/epoxy mixture grafted with stearic acid for prolonged protection of carbon steel in saline environment, **Science Technology**, 2019.

L. FENG, Y. ZHANG, J. XI, Y. ZHU, N. WANG, F. XIA, L. JIANG, Petal effect: a superhydrophobic state with high adhesive strength, **Langmuir**, 24 4114–4119, 2008.

L. GAO, T. MCCARTHY, A perfectly hydrophobic surface (θA/θR= 180/180). **Journal of the American Chemical Society**, v. 28, pág. 9052-9053, 2006.

L. NUNES, A. LOBO, Pintura industrial na proteção anticorrosiva. Rio de Janeiro: **Livros Técnicos e Científicos,** 1990.

M. ABEDINI, C. ZHANG, Performance Evaluation of Concrete and Steel Material Models in LS-DYNA for Enhanced Numerical Simulation, a State of the Art Review, **Arc. Computing. Methods Eng**. 28, pp. 2921-2942, 2021.

M. CHEN, M. CAI, C. PANDEY, Y. ZHANG, H. LILI, Mechanical properties of high strength steels and weld metals at low arctic temperatures, **Thin-walled structure**, 185, 110.543, 2023.

M. COSTA, B. VEIGAS, J. JACOB, D. SANTOS, J. GOMES, P. BAPTISTA, R. MARTINS, A low cost, safe, disposable, rapid and self-sustainable paper-based platform for diagnostic testing: Lab-on-paper, **Nanotechnology**, 25. 094006, 2014.

M. FROTA, A. MATOS, K. MIRANDA, H. CHENG, Superhydrophobic systems in food science and technology: concepts, trends, challenges and technological innovations, **Applied Food Research**, 100213, 2022.

M. JI, et al., Researching Advances in the Application of Bio-inspired Superhydrophobic Metal Surface, **Equipment Environmental Engineering,** 14, 98-104, 2017.

M. JIN, Z. CHEN, A Review: Natural Superhydrophobic Surfaces and Applications. **Journal of Biomaterials and Nanobiotechnology**. 11. 110-149, 2020.

M. KHAN, et al, Recent advances in superhydrophobic surfaces for practical applications: a review, **European Polymer Magazine**, 178, 111481, 2022.

M. MEDEIROS, E. MONTEIRO, Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, 2002.

M. MIWA, A. NAKAJIMA, A. FUJISHIMA, K. HASHIMOTO, T. WATANABE, Effects of surface roughness on sliding angles of water droplets on superhydrophobic surfaces, **Langmuir**, 16 5754–5760, 2000.

M. MOHD, J. PAIK, Investigation of the corrosion progress characteristics of offshore subsea oil well tubes, **Corrosion Science**, 67, 130, 2013.

M. PRZYBYLAK, H. MACIEJEWSKI, A. DUTKIEWICZ, I. DUMABEK, M. NOWICKI, Manufacture of superhydrophobic cotton fabrics by a simple chemical modification, **Cellulose**, 23 (3), 2185–2197, 2016.

M. REIS, F. SILVA, G. ROMEIRO, A. ROCHA, V. FERREIRA, Deposição mineral em superfícies: problemas e oportunidades na indústria do petróleo, **Revista Virtual de Química**, 3, 2, 2011.

M. YEGANEH, N. MOHAMMADI, Superhydrophobic surface of Mg leagues: a review, **J. Magnes. Liga**, 6, 59-70, 2018.

M. ZHANG, C. WANG, Manufacture of cotton fabric with superhydrophobicity and flame retardancy, **Carbohydrate. Polym**. 96 (2), 396-402, 2013.

M. FRANK, C. MELTZER, B. BRAUNSCHWEIG, et al, **Apl. Surfar. Science**, 404, 2017.

M. MURCIA, I. EGEA, F. ROMOJARO, P. PARRAS, A. JIMÉNEZ, M. MARTÍNEZ-TOMÉ, Antioxidant assessment in dessert seasonings compared to common food additives. Influence of irradiation procedure, **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, 52 (7), pp. 1872-1881, 2004.

N. GAO, Y. YAN, Characterization of surface wettability based on nanoparticles. **Nanoscale,** v. 4, n. 7, pág. 2202-2218, 2012.

N. JANA, S. BEGUM, H. SRIVASTAVA, U. MANNA, Exceptional control over the physical properties of a polymeric material through the alcohol solvent-mediated environment-friendly Michael addition reaction, **Green Chem**. 19 (19), 4527–4532, 2017.

N. POLYAKOV, et al., Forming and anti-corrosion properties of superhydrophobic zinc coatings on steel, **Chemical Engineering Magazine**, v. 127775, 2021.

N. SHIRTCLIFFE, G. MCHALE, S. ATHERTON, M. NEWTON, An introduction to superhydrophobicity, **Advances in colloid and interface Science,** 161 (1–2), 124–138, 2010.

N. VOURDAS, A. TSEREPI, AG BOUDOUVIS, E. GOGOLIDES, Plasma Processing for Polymeric Microfluidics Fabrication and Surface Modification: Effect of Superhydrophobic Walls on Electroosmotic Flow, **Microelectron. Eng**., 85, 1124-1127, 2008.

N. XU, D. SARKAN, X. CHEN, W. TONG, Corrosion performance of superhydrophobic nickel stearate/nickel hydroxide thin films on aluminum alloy by a simple one-step electrodeposition process, **Surface and Coating Technology**, 302, 173–184, 2016.

O. AYODELE, et al., Hydrodeoxygenation of oleic acid in n-e iso-paraffin biofuel using zeolite-supported fluoro-oxalate-modified molybdenum catalyst: kinetic study, **Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers**, v. 50, p. 142-152, 2015.

O. BALAYEVA, et al., Cobalt-chromium double hydroxide, α- and β-Co (OH) 2 and amorphous Cr (OH) 3: synthesis, modification and characterization, **Heliyon**, v. 5, n. 11, 2019.

P. ALLONGUE, F. MAROUN, Metallic electrodeposition on monocrystalline metal surfaces mechanisms, structure and applications, **Curr. Opinion. Solid State Mater. Sci**., 10, 173-181, 2006.

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

P. QUINTANA, L. VELEVA, W. CAUICH, et al., Study of the composition and morphology of the initial stage of corrosion products formed on Zn plates exposed to the atmosphere of southeastern Mexico, **Apl. To surf. Science**, 99 (4), pp. 325 – 334, 1996.

P. ROACH, N. SHIRTCLIFFE, V. NEWTON, Progress in the Development of Superhydrophobic Surfaces, **Soft Matter**, 4 224–240, 2007.

P. WANG, D. ZHANG, Z. LU, Advantage of superhydrophobic surface as a barrier against atmospheric corrosion induced by salt deliquescence, **Corros. Sci**. 90, 23-32, 2015.

Q. LIU, D. CHEN, Z. KANG, One-step electrodeposition process to fabricate corrosion-resistant superhydrophobic surface on magnesium alloy, **ACS Appl. Mater. Interfaces**, 1859-1867, 2015.

Q. LIU, R. SU, C. LI, et al., In situ deformation modulus of rust in concrete under different confinement levels and corrosion rates, **Build. Ramp up. Matter**, 255, 119.369, 2020.
Q. WANG, B. ZHANG, M. QU, J. ZHANG, D. HE, Fabrication of superhydrophobic surfaces in engineering material surfaces with stearic acid, **Applied Surface Science**, 254, 2009–2012, 2008.

R. BAYER, Critérios para especificação de revestimentos anticorrosivos, **Álcool Brás**, 2001.

R. BHASKARAN, N. PALANISWAMY, N. RENGASWAMY, M. JAYACHANDRAN, Manual ASM, **ASM International Metals Park**, 13B, p. 619, 2005.

R. BLOSSEY, A. MAGGS, R. PODGORNIK, Structural interactions in ionic liquids linked to higher order Poisson-Boltzmann equations. **Physical Review E**, v. 95, n. 6, pág. 060602, 2017.

R. CARDOSO, Pintura para metais como proteção anticorrosiva, **Rede de Tecnologia e Inovação do Rio de Janeiro** – REDETEC, 2013.

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

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

S. KURMA, S. BASHIR, K. RAMESH, a comprehensive review: Super hydrophobic graphene nanocomposite coatings for underwater and wet applications to increase corrosion resistance, **New Journal** 31, 100326, 2022.

S. LI, et al., Experimental study of the change in wettability during the enhanced oil recovery process with nanofluids and its effect on oil recovery, **SPE Reservoir Characterization and Simulation Conference and Exhibition**, 2015.

S. NAYAK, K. MOHANA, Corrosion protection performance of functionalized graphene oxide nanocomposite coating on mild steel, **Surf. Inter**., 11, 63-73, 2018.

S. WANG, L. FENG, L. JIANG, One-Step Solution Immersion Process for Fabricating Stable Bionic Superhydrophobic Surfaces, **Av. Mater**., 18, 2006.

S. BARRAU, P. DEMONT, E. PEREZ, A. PEIGNEY, C. LAURENT, C. LACABANNE, Eff ect of palmitic acid on the electrical conductivity of carbon nanotubes – epoxy composite resins, **Macromolecules**, v. 36, n. 26, pág. 9678-9680, 2003.

S. RAZAVI, J. OH, S. SETT, L. FENG, X. YAN, MJ HOQUE, A. LIU, Eco-friendly antibiofouling superhydrophobic coatings, **ACS Chemistry and Sustainable Engineering**, v. 17, pág. 14509-14520, 2017.

S. XU, Q. WANG, N. WANG, L. QU, Q. SONG, Study of the corrosion properties and mechanical resistance of ecologically manufactured superhydrophobic concrete, **J. Clean. Prod.,** 323, 129.267, 2021.

T. DARMANIN, E. GIVENCHY, S. AMIGONI, F. GUITTARD, Superhydrophobic surfaces by electrochemical processes, **Advanced materials**, 25 (10), 1378-1394, 2013.

T. HANG, A. HU, H. LING, M. LI, D. MAO, Superhydrophobic nickel films with hierarchical micro-nano structure prepared by electrodeposition, **Applied Surface Science,** 256, 2400-2404, 2010.

T. REZAYI, M. ENTEZARI, F. MOOSAVI, The variation of surface free energy of Al during superhydrophobicity processing, **Chemical Engineering Magazine**, 322, 181-187, 2017.

T. XIANG, S. DING, C. LI, S. ZHENG, W. HU, J. WANG, P. LIU, Effect of current density on wettability and corrosion resistance of superhydrophobic nickel coating deposited on low carbon steel, **Mater. Project**. 114, 65–72, 2017.

V. GENTIL, Corrosão. 6ª ed. Rio de Janeiro: **Livros Técnicos e Científicos**, 2022.

V. LINS, E. CECCONELLO, T. MATENCIO, Effect of current density on the morphology, porosity and tribological properties of nickel electrodeposited on copper. **Journal of Materials Engineering and Performance**, v. 741-745, 2008.

W. BARTHLOTT, C. NEINHUIS, Purity of the Sacred Lotus or Escape from Contamination on Biological Surfaces, **Plant**, 202 1–8, 1997.

W. CHOI, et al., Fabrics with adjustable oleophobicity, **Advanced Materials**, v. 21, n. 21, pág. 2190-2195, 2009.

W. XU, X. WANG, Z. ZHONG, A. SONG, J. HAO, Influence of counterions on lauric acid vesicles and theoretical consideration of vesicle stability, **J. Physics. Chemistry B**, 117, 2013.

W. XU, Y. HU, W. BAO, X. XIE, Y. LIU, A. SONG, Superhydrophobic copper surfaces fabricated by fatty acid soaps in aqueous solution for excellent corrosion resistance, **Applied Surface Science**, 2017.

X. LIU, TC ZHANG, H. HE, L. OUYANG, S. YUAN, A stearic Acid/CeO2 revestimento de bicamada em liga de magnésio AZ31B com propriedades super-hidrofóbicas e autolimpantes para inibição de corrosão**, J. Alloys. Comp**., 834, 155210, 2020.

X. YANG, et al., Structure and wettability relationship of coelectrospun poly(L-lactic acid)/gelatin composite fibrous mats, **Polymers for Advanced Technologies**, v. 22, n. 12, pág. 2222-2230, 2011.

X. ZHANG, R. CHEN, J. HU, Superhydrophobic surface constructed of silica films electrodeposited by two-step method for corrosion protection of mild steel, **Corrosion Sci**., 104, 336-343, 2016.

Y. HUANG, X. WU, L. NIE, S. CHEN, Z. SUN, Y. HE, W. LIU, Lithium electrodeposition mechanism in a magnetic field, **Solid State Ion**., 345, 115171, 2020.

Y. MA, Y. LI, F. WANG, Corrosion of low carbon steels in atmospheric environments with different chloride contents, **Corros. Science**, 51 (5), pp. 997 – 1006, 2009.

Y. MA, Z. GUO, L. WANG, et al., Probabilistic service life prediction for reinforced concrete structures subject to seasonal corrosion and fatigue damage, **Structure Eng**, 146 (7), 04020117, 2020.

Y. WANG, et al. Antimicrobial and hemolytic activities of copolymers with cationic and hydrophobic groups: A comparison between block and random copolymers. **Macromolecular bioscience**, v. 11, pág. 1499-1504, 2011.

Y. WANG, X. SHANHUA, H. WANG, A. LI, Prediction of residual strength and deformability of corroded steel sheets based on corrosion morphology, **Constr. Ramp up. Matter,** 152, 2017.

Y. YUAN, T. LEE, Contact Angle and Wetting Properties, **Surface Science Techniques**, v. 51, cap. 1, 2013.

Y. CHENG, X. AN, Y. LI, C. HUANG, J. ZENG, Sustainable and biodegradable superhydrophobic coating of epoxidized soybean oil and ZnO nanoparticles on cellulosic substrates for efficient oil/water separation, **ACS Support. Chemical. Eng**., 2017.

Z. CHEN, L. HAO, C. CHEN, A rapid electrodeposition method for fabrication of superhydrophobic lanthanum surface with hierarchical micro-nanostructures, **Colloids Surf. The Physicochemist. Asp Eng**., 401, 1–7, 2012.

Z. GRUBAČ, M. METIKOŠ-HUKOVIĆ, R. BABIĆ, Electrocrystallization, growth and characterization of calcium phosphate ceramics in magnesium alloys, **Electrochim. Act**, 109, 694-700, 2013.

Z. KANG, W. LI, Easy and fast fabrication of superhydrophobic magnesium alloy surface by one-step electrodeposition method, **Magazine of industrial and engineering chemistry**, v. 50-56, 2017.

Z. LIN, W. ZHANG, L. XU, Y. XUE, W. LI, Fabrication of Superhydrophobic Ni-Co/Cu Coating with Enhanced Corrosion Resistance, **Materials Chemistry and Physics**, 277, 125503, 2022.

Z. YANG, X. LIU, Y. TIAN, Fabrication of superhydrophobic nickel film on copper substrate with improved corrosion inhibition by electrodeposition process, **Colloid. Surface. A.,** 560, 205-212, 2019.