

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA CATARINA

CAMPUS BLUMENAU - DEPARTAMENTO DE ENGENHARIAS

CURSO DE ENGENHARIA DE MATERIAIS

Fernando Loersch Simm

Estudo Preliminar do Desenvolvimento de Revestimento Orgânico
Superhidrofóbico para Materiais Metálicos Ferrosos

Blumenau
Novembro, 2020

Fernando Loersch Simm

**Estudo Preliminar do Desenvolvimento de Revestimento Orgânico
Superhidrofóbico para Materiais Metálicos Ferrosos**

Trabalho apresentado ao curso de graduação em Engenharia de Materiais da Universidade Federal de Santa Catarina Campus Blumenau como parte dos requisitos para a obtenção do título de Engenheiro de Materiais.

Orientador: Prof. Dr. Wanderson Santana da Silva

Blumenau

2020

Ficha de identificação da obra elaborada pelo autor,
através do Programa de Geração Automática da Biblioteca Universitária da UFSC.

Loersch Simm, Fernando

Estudo Preliminar do Desenvolvimento de Revestimento
Orgânico Superhidrofóbico para Materiais Metálicos Ferrosos
/ Fernando Loersch Simm ; orientador, Wanderson Santana da
Silva, coorientador, Márcio Rocha, 2020.

77 p.

Trabalho de Conclusão de Curso (graduação) -
Universidade Federal de Santa Catarina, Campus Blumenau,
Graduação em Engenharia de Materiais, Blumenau, 2020.

Inclui referências.

1. Engenharia de Materiais. 2. Hidrofobicidade. 3.
Ácido Mirístico. I. Santana da Silva, Wanderson. II. Rocha,
Márcio . III. Universidade Federal de Santa Catarina.
Graduação em Engenharia de Materiais. IV. Título.

Fernando Loersch Simm

“Estudo Preliminar do Desenvolvimento de Revestimento Orgânico Superhidrofóbico para Materiais Metálicos Ferrosos”

Este Trabalho Conclusão de Curso foi julgado adequado para obtenção do Título de “Bacharel” e aprovado em sua forma final pelo Curso de Engenharia de Materiais.

Blumenau, 08 de dezembro de 2020.



Documento assinado digitalmente

Fernando Loersch Simm

Data: 16/12/2020 13:19:59-0300

CPF: 085.128.199-01

Fernando Loersch Simm
Acadêmico

Banca Examinadora:



Documento assinado digitalmente

Wanderson Santana da Silva

Data: 16/12/2020 10:34:41-0300

CPF: 940.865.916-34

Prof. Dr. Wanderson Santana da Silva
Orientador
Universidade Federal de Santa Catarina



Documento assinado digitalmente

Joao Batista Rodrigues Neto

Data: 16/12/2020 10:42:43-0300

CPF: 645.810.989-04

Prof. Dr. João Batista Rodrigues Neto
Avaliador
Universidade Federal de Santa Catarina



Documento assinado digitalmente

Marcio Roberto da Rocha

Data: 16/12/2020 12:04:26-0300

CPF: 996.290.389-00

Prof. Dr. Márcio Roberto da Rocha
Avaliador
Universidade Federal de Santa Catarina

"Em questões de ciência, a autoridade de milhares não vale mais do que o humilde raciocínio de um único indivíduo"

- Galileu Galilei

AGRADECIMENTOS

Primeiramente, agradeço aos meus pais e meu irmão, por sempre terem me apoiado e incentivado, por estarem sempre ao meu lado e acreditado em mim. O sentimento é de gratidão e agradecimento por ter pessoas como vocês tão próximas na vida.

Agradeço também ao Wanderson Santana da Silva por todos os ensinamentos repassados desde as primeiras disciplinas do curso, por aceitar ser o mentor desse estudo, por viabilizar que a pesquisa pudesse ser conduzida com sucesso e, principalmente, pela boa relação que foi desenvolvida ao longo desses anos.

Agradeço à UFSC por proporcionar um ensino de qualidade e por permitir que todas as etapas desse estudo fossem realizadas em seus laboratórios.

Um agradecimento à Claudia Merlini, por ser uma mentora excepcional, sempre dando suporte aos projetos dos estudantes de maneira muito acessível e prestativa. Agradeço também ao pessoal do LCME e do LabMat da UFSC, graças a todos vocês este estudo dispões de imagens de ótima qualidade.

Um agradecimento à Julia Hildinger e ao Guilherme Gomes, pela paciência, pelo apoio emocional, pelas revisões realizadas durante o desenvolvimento deste trabalho e, principalmente, pelas distrações que no meio deste processo que foram essenciais para manter a saúde mental.

Por último, gostaria de agradecer com um sorriso largo e um forte abraço aos meus colegas do curso que se tornaram quase como irmãos, por todas as discussões tidas, pelas viagens feitas, pelos congressos, pelos churrascos, pela parceria durante estes anos e, principalmente, por saber que ainda há muita história nossa pela frente.

RESUMO

Superfícies hidrofóbicas vêm ganhando atenção do mundo científico nos últimos anos pelas suas capacidades de serem auto-limpantes, de reduzir o atrito em sistemas que envolvem o movimento relativo da água, de reduzir os efeitos corrosivos e diversas outras aplicações com potenciais ganhos para a indústria. Dentre as diversas maneiras de se obter uma superfície hidrofóbica, estudos recentes apontam que a formação desta camada protetora pode ser obtida pelo método de imersão formada a partir de ácidos carboxílicos de cadeias longas, especialmente o ácido mirístico, apresentando bons resultados para ligas de cobre (Passadore, 2013). Uma vez que são poucos os trabalhos sobre o tratamento de ligas ferrosas, neste trabalho buscou-se desenvolver camadas superhidrofóbicas em substratos ferrosos, com as mesmas características de molhabilidade observada em substratos à base de cobre, adaptando os procedimentos aplicados a estes substratos. Neste contexto, revestimentos sobre amostras de aço baixo carbono, tratadas em solução de ácido mirístico foram avaliados. Foi avaliada a influência da rugosidade superficial, obtida a partir de diferentes condições de lixamento; da presença ou não de camada cobreada, obtida por processo químico de simples troca iônica; da temperatura da solução e da luminosidade de exposição, e também o tempo de imersão. De acordo com os ensaios realizados, foi possível a obtenção de uma superfície superhidrofóbica, com ângulo de contato medido acima de 150° , em amostras de aço carbono, utilizando um processo de baixo custo e de metodologia simplificada. As amostras que apresentaram o maior grau de superhidrofobicidade foram aquelas previamente lixadas com granulometria 120, revestidas com cobre sem ativação de superfície, submersas em solução alcoólica de ácido mirístico com concentração 0,06 mol/L e tratadas durante 5 dias, em 25°C e sob o efeito de 3 lâmpadas fluorescentes.

Palavras-chaves: Hidrofobicidade, Ácido Mirístico, Tratamento por Imersão

ABSTRACT

Hydrophobic surfaces have gained attention in the scientific world in recent years for their ability to be self-cleaning, to reduce friction in systems involving the relative movement of water, to reduce corrosive effects and several other applications with potential gains for the industry. Among the different ways to obtain a hydrophobic surface, recent studies indicate that the formation of this protective layer can be obtained by the immersion method formed from long-chain carboxylic acids, especially myristic acid, showing good results for copper alloys (Passadore, 2013). Since there are few studies on the treatment of ferrous alloys, in this work it was sought to develop superhydrophobic layers in ferrous substrates, with the same wettability characteristics observed in copper-based substrates, adapting the procedures applied to these substrates. In this context, coatings on low carbon steel samples, treated in a myristic acid solution were evaluated. It was evaluated the influence of surface roughness, obtained from different sanding conditions, the presence or not of a copper layer, obtained by a chemical process with simple ion exchange; temperature of the solution and brightness exposure, as well as immersion time. According to the tests carried out, it was possible to obtain a superhydrophobic surface, with a contact angle measured above 150° , in carbon steel samples, using a low-cost process and simplified methodology. The samples that showed the best results of superhydrophobicity were those previously sanded with granulometry 120, coated with copper and without surface activation, submerged in an alcoholic solution of myristic acid with a concentration of 0,06 mol/L and treated for 5 days under the effect of 3 fluorescent lamps and 25°C .

Keywords: Hydrophobicity, Myristic Acid, Immersion Treatment

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1 – Exemplos de superfícies hidrofóbicas na natureza. (a) Inseto *Microvelia* sobre a superfície d'água; (b) detalhes de finos pelos presentes na pata do *Microvelia*

Figura 2 – Exemplos de superfícies hidrofóbicas na natureza. (a) Inseto *Gerridae* sobre a superfície d'água; (b) folha de Lótus; (c) imagens de MEV das patas do *Gerridae*

Figura 3 – Imagem de MEV evidenciando protuberâncias em escala macrométrica, com um padrão de superfície nanométrico em cada protuberância

Figura 4 – (a) Diagrama explicativo de como funciona o mecanismo de autolimpeza de uma superfície hidrofóbica; (b) Simulação da mesma situação em uma visão tridimensional

Figura 5 – Atuação das forças intermoleculares no interior e na interface de um líquido

Figura 6 – Representação das interfaces envolvidas (a) antes do contato do líquido com o sólido; (b) após contato do líquido com o sólido

Figura 7 – Esquema ilustrativo do ângulo de contato formado entre uma gota e uma superfície pelo método *Sessile Drop*

Figura 8 – Desenho esquemático do método da placa de Wilhelmy

Figura 9 – Foto do método de anel de Du Nouy sendo realizado

Figura 10 – Representação esquemática das modelagens matemáticas de (a) Young, (b) Wenzel e (c) Cassie-Baxter

Figura 11 – Ilustração mostrando 3 possíveis alterações para fabricação de superfícies hidrofóbicas a partir do método top-down

Figura 12 - Representação ilustrativa da estrutura organizada formada sobre dado substrato

Figura 13 – Possíveis mecanismos de adsorção de um inibidor orgânico de cadeia longa

Figura 14 – Modelo entre a interface sólido/gás proposta por Cassie-Baxter, contendo bolsas de ar que impedem que os íons alcancem a superfície do substrato

Figura 15 – Imagens de MEV de uma amostra de cobre imersa em solução alcoólica 0,06 mol/L de ácido mirístico por (a) 7 dias; (b) 10 dias

Figura 16 - Estrutura química da geometria formada após reação do grupo $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{12}\text{COO}^-$ com cobre

Figura 17 – Superfície do cobre após (a) 12 horas, (b) 24 horas e (c) 10 dias de tratamento em solução de 0,06 mol/L de ácido mirístico

Figura 18 – Superfície do cobre maciço após lixamento com granulometria 1200 (a) sem ativação de superfície e (b) com ativação de superfície

Figura 19 – Representação esquemática do experimento de oxirredução

Figura 20 – Diagrama de Pourbaix de um metal genérico

Figura 21 – Diagrama de Pourbaix para o cobre

Figura 22 – Diagrama de Pourbaix para o ferro

Figura 23 – Experimento mostrando a deposição de cobre em parafusos de ferro com o passar do tempo

Figura 24 – Diagramas Pourbaix do cobre e ferro sobrepostos

Figura 25 – Passo-a-passo dos processos realizados para preparação dos corpos de prova estudados

Figura 26 – Amostras de aço baixo carbono recobertas por cobre

Figura 27 – Amostra submersa em solução de ácido mirístico

Figura 28 – Óxidos decantados no fundo do Becker e sobre a amostra, sem a formação de uma camada protetora sobre a peça

Figura 29 – Comportamento da água sobre uma superfície de cobre após ser tratada por 10 dias em solução de 0,06 mol/L de ácido mirístico

Figura 30 – Goniômetro Drop Shape Analyzer DSA25 da KRÜSS

Figura 31 - Esquema de comparação entre microscópio óptico e microscópio eletrônico de varredura.

Figura 32 – Desenho esquemático das amostras dentro da caixa com 3 lâmpadas incandescentes

Figura 33 – Desenho esquemático das amostras dentro da caixa com 3 lâmpadas fluorescentes

Figura 34 – Gota de água sobre as superfícies lixadas com granulometria 320 e (a) sem ativação da superfície do cobre e (b) com ativação de superfície

Figura 35 – Gota de água sobre as superfícies lixadas com granulometria 400 e (a) sem ativação da superfície do cobre e (b) com ativação de superfície

Figura 36 – Gota de água sobre as superfícies lixadas com granulometria 600 e (a) sem ativação da superfície do cobre e (b) com ativação de superfície

Figura 37 – Gota de água sobre as superfícies lixadas com granulometria 1200 e (a) sem ativação da superfície do cobre e (b) com ativação de superfície

Figura 38 – Gota de água sobre a superfície tratada durante 5 dias em 0,06 mol/L de ácido mirístico (a) no escuro, (b) sob o efeito de 1 lâmpada e (c) sob o efeito de 3 lâmpadas

Figura 39 – Imagem de MEV da superfície formada com ampliação de (a) 100x, (b) 1000x e (c) 5000x

Figura 40 – Imagem de MEV da superfície formada pelos estudos de Passadore (2013) com ampliação de (a) 50x e (b) 5000x

Figura 41 - (i) Imagem microscópica da superfície da folha da *Nelumbo nucifera* (Lótus); (ii) micropapila; (iii) cristais de cera epicuticular sobre a superfície

ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 1 – Classificação de superfícies de acordo com o ângulo de contato

Tabela 2 – Valores de potencial de ionização em relação ao potencial padrão de H₂

Tabela 3 – Composição química padrão do aço SAE 1020

Tabela 4 – Tabela com as principais informações sobre as diferentes baterias de ensaios

Tabela 5 – Resultados obtidos da primeira bateria de ensaios

Tabela 6 – Resultados obtidos da segunda bateria de ensaios

Tabela 7 – Resultados obtidos da terceira bateria de ensaios

LISTA DE SÍMBOLOS

US\$ – Dólar americano

LME – London Metal Exchange

γ – Tensão superficial

θ – Ângulo de contato

r – Fator de rugosidade proposto por Wenzel

m – Número de carbonos em uma cadeia carbônica

mol – Unidade de quantidade mol

l – Unidade de volume litro

h – Unidade de tempo hora

kgf – Unidade de força kilograma-força

cm² – Unidade de área centímetro quadrado

g – Unidade de peso grama

W – Unidade de potência Watt

K – Unidade de temperatura Kelvin

MEV – Microscópio de varredura eletrônica

SD – *Sessile Drop*

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO.....	16
2. OBJETIVOS.....	18
2.1 Objetivo Geral.....	18
2.2 Objetivos Específicos.....	18
3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	19
3.1 Hidrofobia e o Efeito Lótus.....	19
3.2 Energia Livre de Superfície.....	21
3.3 Young – Ângulo de Contato.....	23
3.4 Molhabilidade.....	24
3.4.1 Métodos para Avaliar a Molhabilidade.....	24
3.5 Modelos Matemáticos de Wenzel e Cassie-Baxter.....	26
3.6 Superfícies Hidrofóbicas e Superhidrofóbicas.....	29
3.7 Métodos de Obtenção de Superfícies Hidrofóbicas.....	29
3.8 Obtenção da Camada pelo Método de Imersão em Solução Orgânica.....	33
3.9 Ativação de Superfície.....	38
3.10 Deposição de Cobre Sobre o Aço.....	39
3.10.1 Introdução.....	39
3.10.2 Reações de Oxirredução e Simples Troca.....	39
3.10.3 Deposição de Cobre por Simples Troca.....	41
3.10.4 Diagrama de Pourbaix.....	43
4. METODOLOGIA.....	48
4.1 Materiais Utilizados.....	48
4.2 Métodos e Procedimentos.....	49
4.2.1 Resumo Sobre os Processos Realizados.....	49
4.2.2 Preparação Inicial dos Corpos de Prova de Aço Baixo Carbono.....	51
4.2.3 Preparação das Superfícies.....	51
4.2.4 Procedimento de Deposição de Cobre Sobre a Superfície do Aço.....	51
4.2.5 Ativação dos Substratos Metálicos e Criação do Padrão de Rugosidade.....	52
4.2.6 Formação e Crescimento da Camada Orgânica à base de Miristatos.....	53

4.2.7 Técnicas de Caracterização.....	54
4.2.7.1 Análise Visual da Formação de Camada.....	54
4.2.7.2 Caracterização da Hidrofobicidade pelo Método <i>Sessile Drop</i>	55
4.2.7.3 Caracterização Morfológica da Camada Protetora por MEV.....	56
4.2.8 Ensaios realizados.....	57
4.2.8.1 Primeira Bateria de Ensaios.....	57
4.2.8.2 Segunda Bateria de Ensaios.....	58
4.2.8.3 Terceira Bateria de Ensaios.....	58
5. RESULTADOS OBTIDOS.....	62
5.1 Primeira Bateria de Ensaios.....	62
5.2 Segunda Bateria de Ensaios.....	64
5.3 Terceira Bateria de Ensaios.....	65
6. CONCLUSÕES.....	69
7. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS.....	71
8. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	72

1. INTRODUÇÃO

A motivação para este trabalho teve origem na observação de um experimento caseiro pela plataforma do *youtube* [2], onde se realizou a aplicação de uma camada hidrofóbica por spray em barquinhos de brinquedo, permitindo uma redução de 20% na força de arrasto da água. Estudos científicos comprovam essa eficácia e indicam que a formação de uma camada hidrofóbica pode reduzir em até 50% essa força de arrasto. (Daniello et al., 2009; Li et al., 2017)

Superfícies ditas hidrofóbicas apresentam um comportamento aversivo à água, fenômeno também conhecido como Efeito Lótus, devido ao mimetismo com a flor de Lótus, que foi uma das primeiras inspirações e objetos de estudo para compreensão destas superfícies.

Nas últimas décadas, várias pesquisas foram realizadas a fim de compreender minuciosamente o comportamento de superfícies hidrofóbicas e superhidrofóbicas, tendo em vista sua função de baixa aderência de contaminantes, autolimpeza, redução de forças de arrasto e proteção contra os efeitos corrosivos.

Dentre estas pesquisas, foram desenvolvidos alguns métodos e processos que proporcionam as mais diversas aplicações, desde proteção de superfícies contra intempéries climáticas (Qi et al., 2009; Jindasuwan et al., 2009), revestimentos à prova d'água para dispositivos e utensílios (Hozumi et al., 1997; Li et al., 2008), superfícies têxteis autolaváveis (Huang et al., 2007; Zimmermann et al.), e vários outros.

Para este trabalho em particular foi tomada como referência a utilização de ácidos carboxílicos como percussores na formação destas camadas protetoras. Estudos indicam que bons resultados foram obtidos utilizando ácidos carboxílicos de cadeias longas (acima de 11 carbonos), como o ácido n-tetradecanoico ($C_{14}H_{28}O_2$), também conhecido comercialmente como ácido mirístico. (Passadore, 2013)

O ácido mirístico é um ácido gordo e saturado, enquanto um miristato é um sal ou éster do ácido mirístico. O nome do ácido mirístico tem origem no nome da moscadeira, de onde se obtém a noz-moscada (*Myristica fragrans*). Além da noz-moscada, o ácido mirístico pode ser encontrado no azeite de dendê, no óleo de coco, e até mesmo no espermacete do cachalote.

Após a imersão do metal em solução de ácido mirístico por períodos entre 4 e 10 dias, foi possível observar a formação de uma película esverdeada com características hidrofóbicas, reduzindo o efeito da molhabilidade e conseqüentemente os efeitos corrosivos no material avaliado. (Passadore, 2013)

De acordo com o mesmo estudo, foi possível verificar a formação e a funcionalidade de uma camada protetora utilizando estes ácidos de cadeias longas em materiais como cobre e latão, porém as mesmas propriedades superhidrofóbicas não foram verificadas em substratos ferrosos.

Considerando que o aço é o metal de maior utilização no mercado e também um dos que mais sofre com os efeitos corrosivos, o desenvolvimento de técnicas e procedimentos que reduzam os efeitos da corrosão sobre estes materiais se constitui em desafio técnico e científico permanente.

Buscando contornar as limitações verificadas nos tratamentos superficiais dos aços, neste trabalho propõe-se o emprego de uma etapa intermediária de revestimento sobre o substrato ferroso com uma fina camada de cobre, de forma a possibilitar a formação de uma camada hidrofóbica similar às encontradas nas ligas de cobre, utilizando o ácido mirístico, mas sobre um substrato de largo emprego e de baixo custo.

Neste contexto, este trabalho tem como objetivo desenvolver e comprovar a funcionalidade desta camada hidrofóbica de fácil produção, com baixo custo e poucos passos envolvidos no processo em um substrato de larga utilização, como os aços baixo carbono.

De acordo com os valores dos metais obtidos pelo LME em novembro de 2020, o custo do aço baixo carbono é aproximadamente 11% do custo do cobre (US\$770/ton. do aço contra US\$7200/ton. do cobre). [11]

2. OBJETIVOS

2.1 Objetivo Geral

- O objetivo principal do trabalho é desenvolver um método simplificado para a formação de uma camada superhidrofóbica à base de miristatos em substratos metálicos ferrosos previamente recobertos com cobre.

2.2 Objetivos Específicos

- Avaliar a influência do padrão de rugosidade inicial da superfície metálica na formação e no comportamento da camada hidrofóbica;
- Avaliar a influência da concentração de ácido mirístico na formação de uma película protetora;
- Avaliar a influência da temperatura no desenvolvimento da camada hidrofóbica;
- Avaliar a influência da luminosidade presente durante o processo de formação da camada protetora;
- Avaliar a influência do tempo de imersão para os diferentes tratamentos.

3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 Hidrofobia e o Efeito Lótus

A palavra hidrofobia deriva do grego, onde "hidro" refere-se à água e "fobia" refere-se ao medo; aversão. Em termos científicos, a hidrofobia é representada como uma capacidade que certa superfície tem em repelir a água.

Pesquisadores observando algumas superfícies que apresentavam estas características na natureza buscaram métodos para poder replicar esse comportamento em processos artificiais. A expressão usada pelos cientistas para classificar os materiais desenvolvidos capazes de imitar a natureza, seja no design, adaptação ou derivação é conhecida como "*biomimética*". (Brushan et al., 2011)

Até a década de 1930, a comunidade acadêmica acreditava que este comportamento hidrofóbico de certas substâncias era resultado principalmente das características do líquido analisado, e que as características do sólido exerciam apenas um papel secundário.

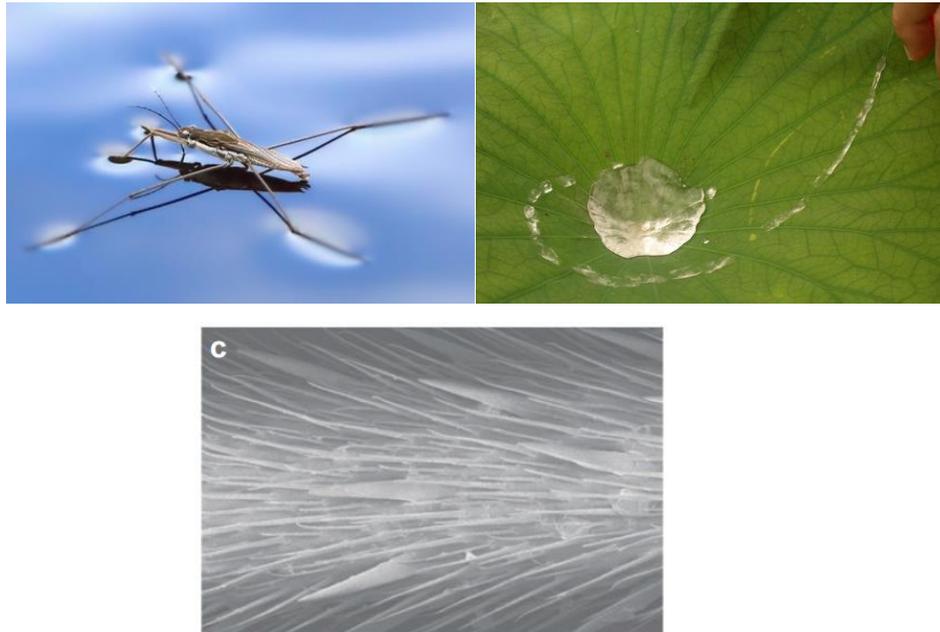
Até o final do século XX, poucos estudos foram realizados sobre este tema. Basicamente foram desenvolvidos modelos empíricos sobre a observação de diversas superfícies, como a capacidade de alguns insetos em andar sobre a água e de diversas folhas e flores em repelir a água e manter-se livre da acumulação de água e sujeira. (Figuras 1 e 2)

Figura 1 – Exemplos de superfícies hidrofóbicas na natureza. (a) Inseto *Microvelia* sobre a superfície d'água; (b) detalhes de finos pelos presentes na pata do *Microvelia*



Fonte: Bush et al., 2008

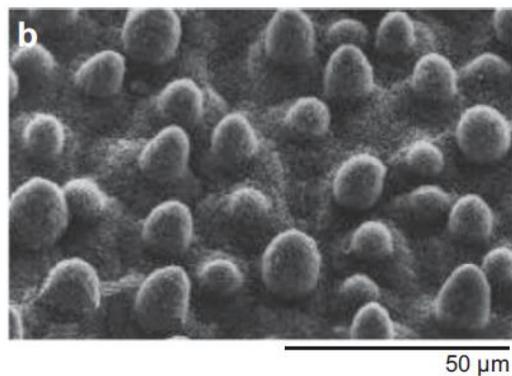
Figura 2 – Exemplos de superfícies hidrofóbicas na natureza. (a) Inseto *Gerridae* sobre a superfície d’água; (b) folha de Lótus; (c) imagens de MEV das patas do *Gerridae*



Fonte: Quéré, 2008

No ano de 1997, Nienhuis e Barthlott revolucionaram as pesquisas sobre este tema e introduziram o conceito de “Efeito Lótus”. Foi comprovado que as pétalas das flores de Lótus (figura 3), continham cristais de cera que formavam uma geometria mista em escala macro e nanométrica, o motivo principal que acabava conferindo características hidrofóbicas para esta superfície.

Figura 3 – Imagem de MEV evidenciando protuberâncias em escala macrométrica, com um padrão de superfície nanométrico em cada protuberância

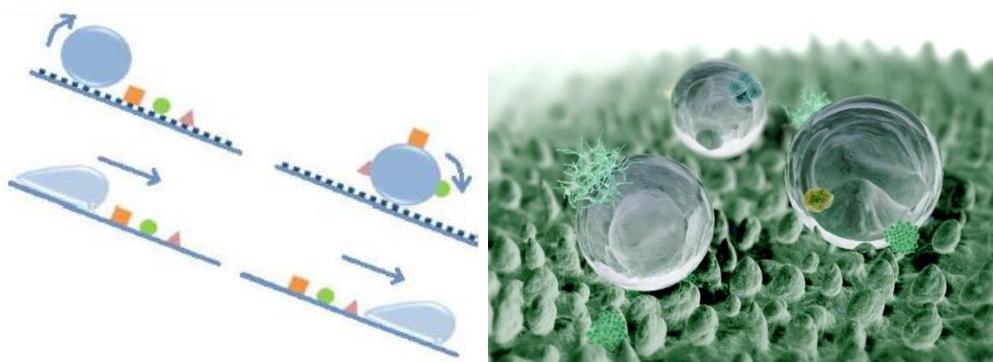


Fonte: Barthlott e Nienhuis, 1997

Esses pesquisadores demonstraram que a repelência à água e também a baixa adesão de contaminantes estavam diretamente relacionados com o perfil de rugosidade do substrato.

Essa propriedade não foi desenvolvida por algumas plantas sem motivo. Na verdade, este efeito é um mecanismo de defesa do vegetal (Maheshwari, 2008), proporcionando proteção contra agentes patogênicos como esporos, bactérias, fungos e inibindo o crescimento de algas e musgos. Não apenas a planta se mantém livre dessas substâncias indesejadas como também desenvolve uma superfície mais limpa, permitindo maior recebimento de luz e melhor troca gasosa com a atmosfera durante o processo de fotossíntese (Pereira et al., 2010). A figura abaixo representa como o formato de uma gota de água movimentando-se por dada superfície comporta-se em relação aos corpos estranhos que estão nessa superfície.

Figura 4 – (a) Diagrama explicativo de como funciona o mecanismo de autolimpeza de uma superfície hidrofóbica; (b) Simulação da mesma situação em uma visão tridimensional



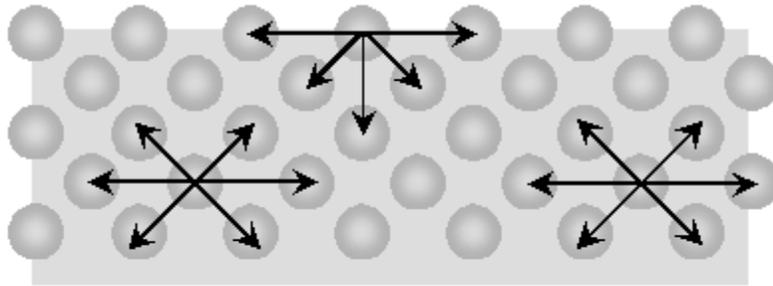
Fonte: Karthick e Maheshwari, 2008

3.2 Energia Livre de Superfície

O conceito de energia de superfície pode ser mais facilmente compreendido usando um líquido como exemplo. Átomos e moléculas do líquido podem se mover livremente dentro do recipiente procurando ocupar uma posição de menor energia potencial, ou seja, um lugar onde as forças atrativas e repulsivas atuando em conjunto atinjam um estado de menor energia. Porém, as partículas que se encontram na superfície do material experimentam apenas forças atrativas dirigidas para dentro do

líquido (figura 5), Devido a isto, as superfícies são sempre regiões de maior energia livre. E é justamente a diferença entre as energias das espécies na superfície e no interior do material que se denomina energia livre de superfície ou tensão interfacial. (Wainberg, 2014)

Figura 5 – Atuação das forças intermoleculares no interior e na interface de um líquido



Fonte: [16]

De acordo com o princípio da menor energia, a natureza tende sempre a um estado de mínima energia. É por esta razão, por exemplo, que uma gota de água tende à forma esférica, pois esta é a forma geométrica de mesmo volume com a menor área superficial possível.

É importante notar que os valores absolutos de energia superficial dependem apenas da composição química dos interagentes em cada interface, e não da rugosidade da superfície.

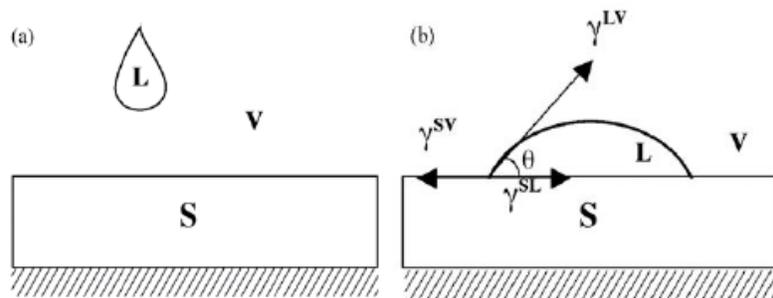
Se uma gota de líquido for colocada sobre o sólido, sua área superficial se deformará de acordo com os valores de tensão superficial de todas as interfaces envolvidas, eventualmente chegando a um valor final em estado de equilíbrio.

Durante esse processo, tanto a pressão entre as interfaces quanto a temperatura das três fases podem ser consideradas constantes. Sob essas condições, forma-se um sistema termodinâmico cujo estado de equilíbrio corresponda à minimização da Energia Livre de Gibbs. Após a formação e estabilização desse sistema, a energia livre de superfície pode ser mensurada através da medição do ângulo de contato formado entre o líquido e o sólido.

3.3 Young – Ângulo de Contato

Quando uma gota de certo líquido repousa sobre uma superfície, três fronteiras interfaciais estão envolvidas: líquido-sólido, sólido-gás e líquido-gás (figura 6). A cada uma delas, está associado um valor de tensão superficial (γ) por unidade de área. Na situação de equilíbrio termodinâmico, o formato que a gota de líquido assume sobre o substrato é resultado do ponto de equilíbrio do sistema, onde a energia livre interfacial sólido-líquido-vapor tem o valor mínimo. (Wenzel, 1936)

Figura 6 – Representação das interfaces envolvidas (a) antes do contato do líquido com o sólido; (b) após contato do líquido com o sólido



Fonte: Motta, 2004

O ângulo de contato estudado (θ) é aquele formado pela interface líquido/vapor com a superfície do sólido e é caracterizado segundo a equação de Young:

$$\cos \theta = \frac{\gamma_{SV} - \gamma_{SL}}{\gamma_{LV}}$$

(Equação 1)

Onde:

γ_{SV} é a tensão superficial do sólido com o vapor

γ_{SL} é a tensão superficial do sólido com o líquido

γ_{LV} é a tensão superficial do líquido com o vapor

θ é o ângulo de contato da interface líquido/vapor com a superfície do sólido

A modelagem matemática de Young é válida apenas para superfícies ideais, perfeitamente polidas, sem rugosidade e desconsiderando a influência do volume da gota.

3.4 Molhabilidade

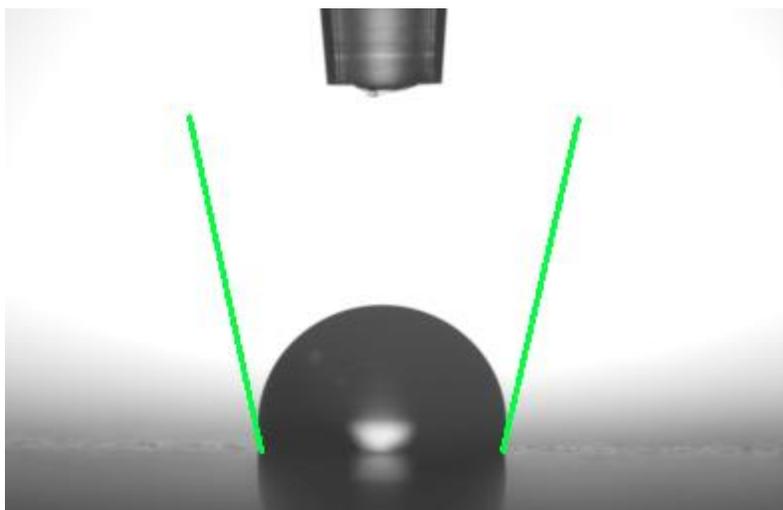
É intuitivo observar que quanto menor for o ângulo de contato θ , maior será a molhabilidade. Logo, uma das formas de quantificar a hidrofobicidade de uma superfície é através da medição do ângulo de contato estático de uma gota de certo líquido em determinada superfície. Quanto maior o valor desse ângulo, menos suscetível é a interação do líquido com a superfície. (Nunes, 2008)

3.4.1 Métodos para Avaliar a Molhabilidade

A avaliação da molhabilidade pode ser feita por diferentes métodos. Geralmente para a caracterização de superfícies hidrofóbicas é utilizado o método *Sessile Drop* (SD).

Este método consiste em depositar uma gota de um líquido conhecido, através de uma microseringa, sobre uma superfície sólida a ser estudada, onde a imagem é ampliada com uma lente e o ângulo de contato é medido por um software. O valor de ângulo de contato de uma gota sobre uma dada superfície depende da energia superficial da amostra e da tensão superficial do líquido. Com esta medida, o ângulo de contato é definido como o ângulo entre a tangente da interface líquido-ar e a tangente entre a interface sólido-ar, como mostrado na figura 7.

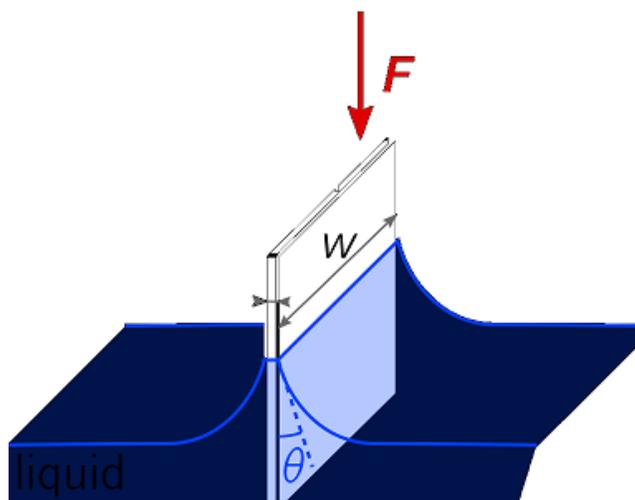
Figura 7 – Esquema ilustrativo do ângulo de contato formado entre uma gota e uma superfície pelo método SD



Fonte: [18]

Além do método *Sessile Drop*, também pode ser avaliada a molhabilidade através do método de Placa de Wilhelmy, que consiste em submergir parcialmente uma placa em um líquido a ser estudado e medir a força exercida na placa pelas tensões superficiais. (Figura 8)

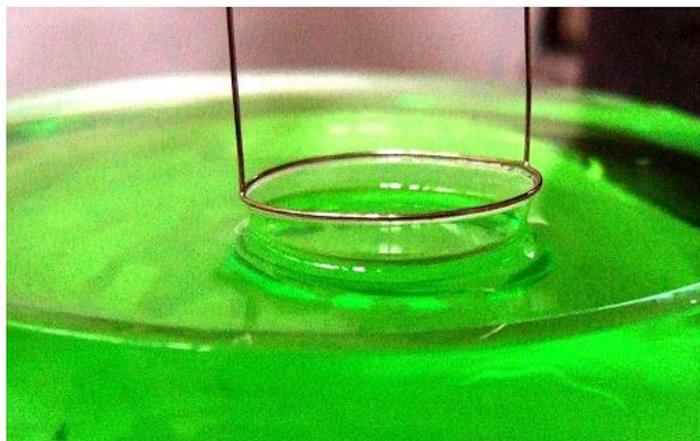
Figura 8 – Desenho esquemático do método da placa de Wilhelmy



Fonte: [19]

Outro método para avaliar a molhabilidade é o anel de Du Nouy, geralmente utilizado quando o objeto de estudo é o líquido. O método consiste em imergir um anel, geralmente de platina, e emergir de forma lenta e gradual, medindo a força do líquido sobre o anel até a ruptura da interface líquida que conecta o sistema. (Figura 9)

Figura 9 – Foto do método de Du Nouy



Fonte: [20]

3.5 Modelos Matemáticos de Wenzel e Cassie-Baxter

Wenzel (1936) e Cassie-Baxter (1944) foram os primeiros cientistas que propuseram modelos empíricos baseados na influência exercida pela rugosidade do substrato, ao invés das propriedades do líquido, e explicando algumas características hidrofóbicas observadas em determinadas superfícies. (Zhang et al., 2007)

O primeiro modelo foi proposto por Wenzel, em 1936, ao repousar sobre uma superfície rugosa, uma gota de água penetrará por entre as rugosidades do substrato.

Wenzel introduziu o fator de rugosidade (r) nas medições do ângulo de contato, permitindo aprimorar o modelo de Young e aproximando o modelo matemático à realidade. (Ferreira, 2013)

$$\cos \theta^* = r \cdot \cos \theta$$

(Equação 2)

Onde:

θ^* é o ângulo de contato real

θ é o ângulo de contato ideal (modelo de Young)

O fator (r) também pode ser interpretado como a relação entre a área real com todas as imperfeições e a área polida ideal e sem rugosidade.

$$r = \frac{A_{real}}{A_{polida}}$$

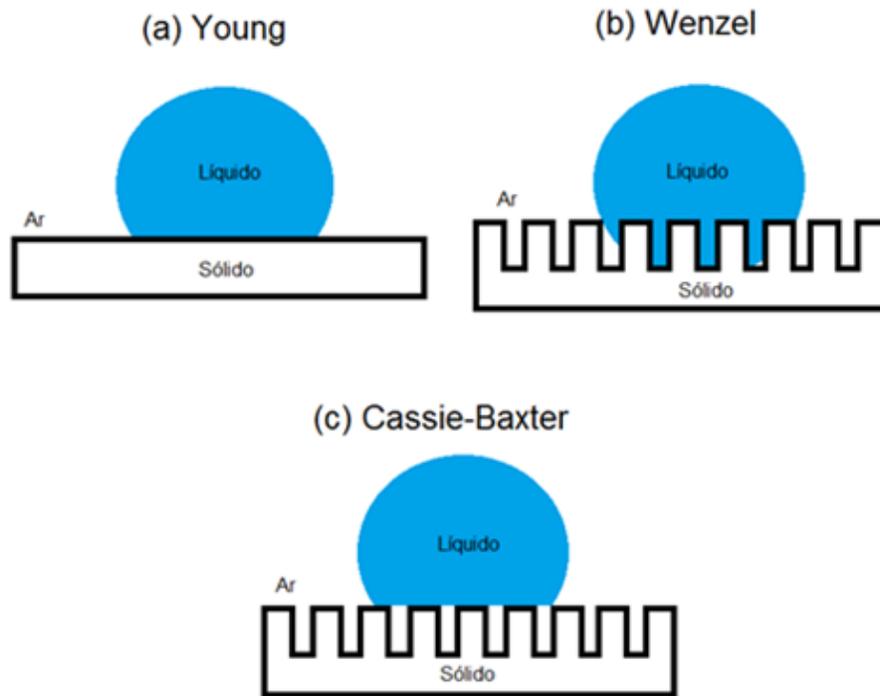
(Equação 3)

É importante destacar que esta fórmula é válida apenas para $r > 1,7$. Para valores superiores, existe uma divergência entre os valores calculados e os medidos.

Este problema de limitação do modelo foi solucionado por Cassie e Baxter, em 1944, quando propuseram um novo modelo matemático mais complexo, capaz de reproduzir o comportamento de superfícies que tivessem o valor de $r > 1,7$. Esse novo modelo incluía pequenas bolsas de ar que ficariam presas entre o líquido e o sólido, impedindo que o líquido atingisse a área total da superfície. Na verdade, o líquido ficaria apoiado em apenas algumas fases desse sistema. (Ferreira, 2013)

De maneira simplificada, podemos representar esquematicamente as três modelagens matemáticas conforme a figura 10.

Figura 10 – Representação esquemática das modelagens matemáticas de (a) Young com superfície lisa, (b) Wenzel com superfície rugosa e (c) Cassie-Baxter com superfície heterogênea



Fonte: O Autor, 2020

Segundo o modelo de Cassie-Baxter, o ângulo de contato real seria a soma das contribuições de diferentes fases agindo sobre o líquido.

$$\cos \theta^{CB} = f_1 \cdot \cos \theta_1 + f_2 \cdot \cos \theta_2 \quad (\text{Equação 4})$$

Onde:

f_1 corresponde à fração da fase 1

f_2 corresponde à fração da fase 2

θ_1 corresponde ao ângulo de contato da fase 1

θ_2 corresponde ao ângulo de contato da fase 2

Em uma superfície rugosa, se considerarmos que f é a fração da área sólida e $(1 - f)$ a fração da área gasosa e que, na fase gasosa, $\theta = 180^\circ$, temos que o ângulo de contato real pode ser calculado de acordo com a equação 5.

$$\cos \theta^{CB} = f_1 \cdot (1 + \cos \theta) - 1 \quad (\text{Equação 5})$$

Onde:

θ^{CB} é o ângulo de contato calculado pelo modelo de Cassie-Baxter

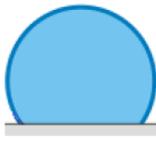
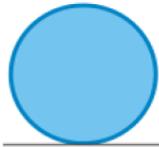
θ é o ângulo de contato real

3.6 Superfícies Hidrofóbicas e Superhidrofóbicas

Tendo como parâmetro o ângulo de contato estático de uma gota d'água em certo material, as superfícies podem ser subdivididas da seguinte maneira:

- Ângulo de contato entre 0° e 10° - Superfície superhidrofílicas
- Ângulo de contato entre 10° e 90° - Superfície hidrofílica
- Ângulo de contato entre 90° e 150° - Superfície hidrofóbica
- Ângulo de contato entre 150° e 180° - Superfície superhidrofóbica

Tabela 1 – Tabela da classificação de superfícies pela molhabilidade

Regime	Super-hidrofílico	Hidrofílico	Hidrofóbico	Super-hidrofóbico
Diagrama da gota				
Ângulo de Contacto	$\theta < 10^\circ$	$\theta < 90^\circ$	$\theta > 90^\circ$	$\theta > 150^\circ$

Fonte: Zhang et al., 2002

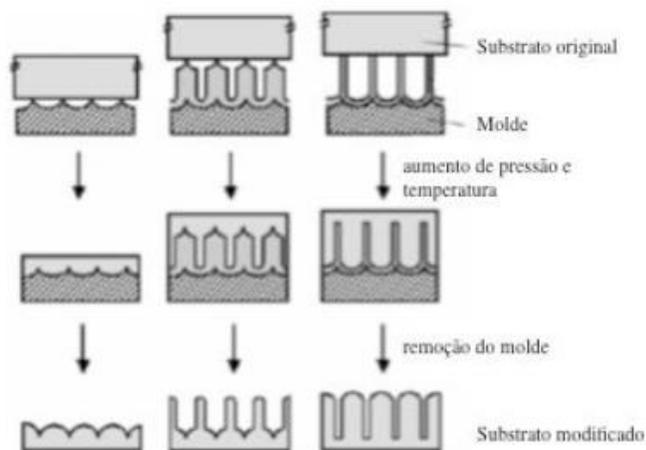
3.7 Métodos de Obtenção de Superfícies Hidrofóbicas

Conforme mencionado anteriormente, a hidrofobicidade de uma determinada superfície é diretamente relacionada à sua rugosidade. Neste contexto, os métodos para

produção de camadas hidrofóbicas podem ser divididos em dois grandes grupos: os que atuam da maneira *top-down*, aplicado para materiais de baixa energia livre de superfície e os métodos *bottom-up*, aplicado em materiais com alta energia de superfície.

- Método *top-down* – utilizado somente em materiais que já possuem características hidrofóbicas, ou seja, materiais com baixa energia livre superficial, como por exemplo vidros e polímeros. A técnica consiste em conformar o material a fim de alterar a rugosidade do substrato para um padrão específico, de maneira a diminuir ao máximo a área de contato entre a superfície e a água.

Figura 11 – Figura didática mostrando 3 possíveis alterações para fabricação de superfícies hidrofóbicas a partir do método top-down



Fonte: Li et al., 2007

:

- Método *bottom-up* – utilizado em materiais com características hidrofílicas, com elevada energia livre superficial, como por exemplo, materiais metálicos. Essa técnica consiste na formação de uma camada protetora de forma ordenada, capaz de recobrir toda a peça e garantindo uma superfície com baixa energia superficial livre.

Ao contrário do método *top-down*, o método *bottom-up* é bem mais complexo, pois consiste em criar uma nova camada protetora sobre o substrato original, sempre garantindo a autoestruturação e a autoorganização das moléculas sobre o substrato original.

Abaixo são listadas algumas pesquisas que também estudaram o desenvolvimento de superfícies hidrofóbicas pelo método *bottom-up*.

- Padronização litográfica – De acordo com o estudo “*Wetting and Self-Cleaning Properties of Artificial Superhydrophobic Surfaces*”, o método de padronização litográfica permitiu a formação de superfícies hidrofóbicas com ângulos de contato acima de 150°, classificando como um material superhidrofóbico. (Barthlott et al., 2005)

- Deposição eletroquímica – De acordo com o estudo “*Reversible Superhydrophobicity to Super-hydrophilicity Transition of Aligned ZnO Nanorod Films*”, o método de deposição eletroquímica permitiu a formação de superfícies hidrofóbicas com ângulos de contato acima de 150° e abaixo de 10°, dependendo da radiação UV que fosse emitida sobre o material. Recebendo a classificação de superhidrofílico ou superhidrofóbico, para diferentes radiações UV. (Feng et al., 2004)

- Métodos sol-gel – De acordo com o estudo, “*Intrinsically Superhydrophobic Organosilica Sol-Gel Foams*”, os métodos sol-gel permitiram a formação de superfícies hidrofóbicas com ângulos de contato acima de 150°, classificando como um material superhidrofóbico. (Shirtcliffe et al., 2003)

- Camada a camada – De acordo com o estudo “*Stable Superhydrophobic Coatings from Polyelectrolyte Multilayers*”, o método de camada a camada permitiu a formação de superfícies hidrofóbicas com ângulos de contato acima de 150°, classificando como um material superhidrofóbico. (Cebeci et al., 2004)

- Deposição química de vapor – De acordo com o estudo “*A facile method for the fabrication of super-hydrophobic surfaces and their resulting wettability*”, o método de deposição química de vapor permitiu a formação de superfícies hidrofóbicas com ângulos de contato acima de 150°, classificando como um material superhidrofóbico. (Hong, 2008)

- Dip-coating – De acordo com o estudo *“Biomimetic Superlyophobic Metallic Surfaces: Focusing on Their Fabrication and Applications”*, o método de dip-coating permitiu a formação de superfícies hidrofóbicas com ângulos de contato acima de 150°, classificando como um material superhidrofóbico. (Wang et al., 2020)

- Imersão em solução orgânica – De acordo com o estudo *“Estudo e Caracterização de Filmes Hidrofóbicos e sua Utilização como Tratamento Anticorrosivo Para Metais”*, o método de dip-coating em solução orgânica permitiu a formação de superfícies hidrofóbicas com ângulos de contato acima de 150°, classificando como um material superhidrofóbico. (Passadore, 2013)

- Erosão por plasma – De acordo com o estudo *“Ultralow Surface Energy Plasma Polymer Films”*, o método de erosão por plasma permitiu a formação de superfícies hidrofóbicas com valores de tensão superficial na ordem de $\gamma_c = 4,3$ mN/m. (Woodward; Coulson, 2000)

- Eletrofiação – De acordo com o estudo *“Electrospinning Superhydrophobic and Antibacterial PS/MWNT Nanofibers onto Multilayer Gas Barrier Films”*, o método de eletrofiação permitiu a formação de superfícies hidrofóbicas com ângulos de contato acima de 150°, classificando como um material superhidrofóbico. (Rodrigues, 2017)

- Pulverização – De acordo com o estudo *“Preparation of spray-coated surfaces from green-formulated superhydrophobic coatings”*, o método de pulverização permitiu a formação de superfícies hidrofóbicas a partir de fontes renováveis com ângulos de contato na faixa de 130° até 145°. (Caldona et al., 2019)

Já o estudo *“Simple spray deposition of a water-based superhydrophobic coating with high stability for flexible applications”*, mostrou que o método de pulverização permitiu a formação de superfícies hidrofóbicas com ângulos de contato em 157,7°, classificando como um material superhidrofóbico. (Ye et al., 2017)

3.8 Obtenção da Camada pelo Método de Imersão em Solução Orgânica

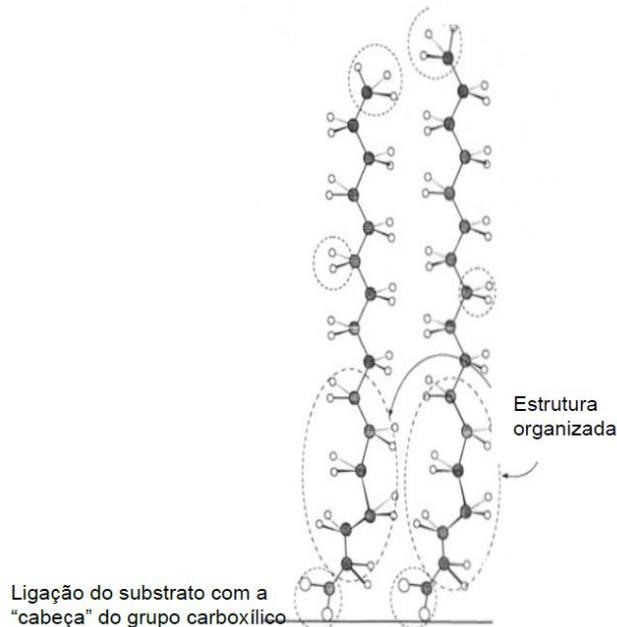
As camadas autoestruturadas são estruturas moleculares que se formam de maneira espontânea em determinados substratos ao serem imersos por tempo suficiente em uma solução que possua um surfactante ativo ou um solvente orgânico. (Schwarz, 2001)

O crescimento dessas camadas pode ser dividido duas etapas fundamentais:

- Adsorção sobre o substrato: nesta etapa são envolvidos mecanismos de transporte via difusão e convecção do adsorbato até a superfície do substrato, com um posterior mecanismo de adsorção dessas moléculas sobre o mesmo.
- Auto-organização da camada adsorvida: esta etapa consiste em uma evolução e crescimento organizado da camada adsorvida sobre o substrato.

Na prática observa-se que camadas autoestruturadas podem ser formadas a partir de ácidos carboxílicos, de formulação química genérica $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_m\text{COOH}$ (figura 12). A aderência e a estrutura do filme adsorvido são altamente influenciadas pelo substrato escolhido, pelo seu padrão de rugosidade e pelo tamanho da cadeia do ácido carboxílico que formará a camada protetora. (Tao, 1993)

Figura 12 - Representação ilustrativa da estrutura organizada formada sobre dado substrato

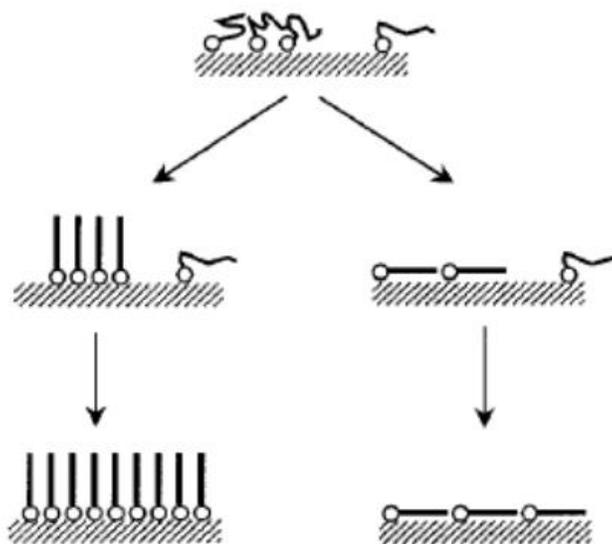


Fonte: Tao, 1993

A fim de avaliar o grau de proteção do material, um parâmetro fundamental de análise é a forma como se dará a organização das moléculas adsorvidas. Este ordenamento será influenciado pelas interações moleculares do adsorbato e da superfície metálica, do adsorbato e do solvente, da superfície metálica e do solvente, da energia livre de adsorção, da rugosidade, da homogeneidade da superfície e outros fatores mais.

Não somente estes fatores, mas para filmes protetores formados a partir de compostos orgânicos de cadeia longa, é importante verificar a maneira como estes compostos estão adsorvidos sobre a superfície metálica, pois sua disposição geométrica também é um fator determinante na avaliação do grau de proteção e aderência do filme formado. (Figura 13)

Figura 13 – Possíveis mecanismos de adsorção de um inibidor orgânico de cadeia longa



Fonte: Schwartz, 2001

A película protetora formada a partir de cadeias curtas ($m \leq 11$) é heterogênea, difusa e não aderente ao substrato, apresentando ligações fracas entre as cadeias. Por outro lado, para cadeias longas ($m > 11$), há um aumento da densidade de empacotamento das cadeias, formando uma película homogênea, organizada e aderente, protegendo o metal contra a corrosão. (Tao, 1993)

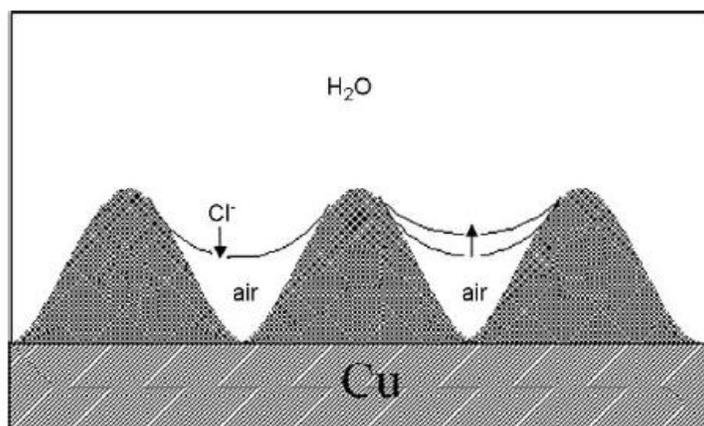
O ácido n-tetradecanoico, comercialmente conhecido como ácido mirístico, com fórmula molecular $C_{14}H_{28}O_2$, e pode ser usado para formação de um filme protetor em superfícies metálicas via imersão em solução.

Estudos apontam que a utilização deste ácido em processos de obtenção da camada por imersão traz bons resultados para substratos que contenham cobre como elemento de liga principal, sendo capaz de formar uma camada organizada e autoestruturada em períodos de tempo entre 4 e 10 dias. (Passadore, 2013)

O grau de proteção formado por este filme depende da concentração de ácido na solução, do tempo de imersão, da preparação adequada do substrato, da temperatura e da luminosidade do tratamento de imersão.

Afim de obter uma película superhidrofóbica, a camada formada sobre o metal deve ser organizada e apresentar picos e vales espaçados homoganeamente. Conforme se observa na figura 14, os espaços entre cada pico do relevo devem estar espaçados o suficiente para que fiquem preenchidos por moléculas de ar durante o contato com a água, a fim de formar uma interface sólido/gás protetora, impedindo que os íons Cl^- alcancem a superfície metálica. (Liu et al. 2006)

Figura 14 – Modelo entre a interface sólido/gás proposta por Cassie-Baxter, contendo bolsas de ar que impedem que os íons alcancem a superfície do substrato



Fonte: Liu et al, 2006

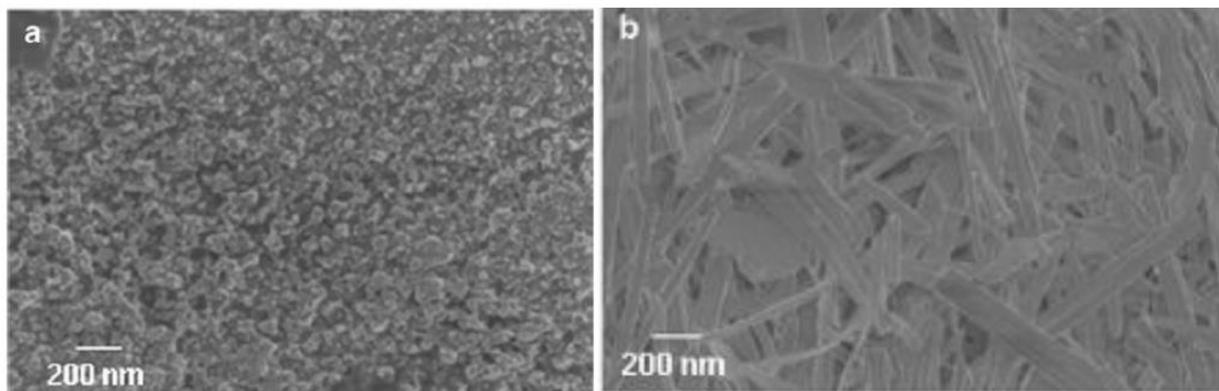
Para outras concentrações não ideais, as incrustações crescem heterogeneamente, fazendo com que os espaços entre os *clusters* se tornem maiores,

dificultando a formação de uma interface sólido/gás e facilitando o espalhamento das moléculas de água sobre a superfície, assim a formação de uma película hidrofóbica não é observada.

Pelos estudos experimentais realizados por Milosev et al. (2010), Liu et al. (2006), Zhu et al. (2009) e Kosev et al. (2010), foi verificado que a concentração ideal de ácido mirístico seria em torno de 0,06 mol/L para a formação de uma camada homogênea e funcional.

É possível observar na figura 15 uma amostra de cobre após imersão por 7 dias e por 10 dias em solução alcoólica 0,06 mol/L, verificando a formação de uma película semelhante à observada em superfícies hidrofóbicas naturais, como a flor de Lótus.

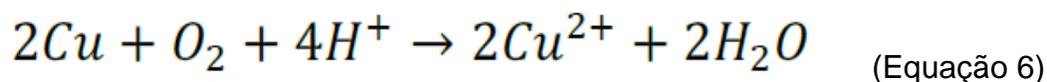
Figura 15 – Imagens de MEV de uma amostra de cobre imersa em solução alcoólica 0,06 mol/L de ácido mirístico por (a) 7 dias; (b) 10 dias



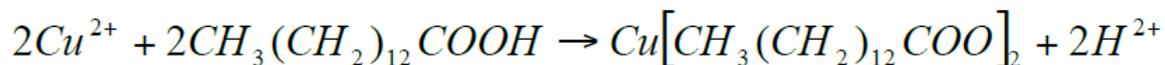
Fonte: Milosev et al., 2010

Segundo Liu et al. (2006), o mecanismo de formação desta camada pode ser explicado da seguinte maneira:

(i) íons de Cu^{2+} são constantemente liberados para a solução através da oxidação do metal com o oxigênio.



(ii) íons de cobre recém liberados reagem rapidamente com as moléculas do ácido mirístico, formando um carboxilato de cobre, que é rapidamente aderido ao substrato.



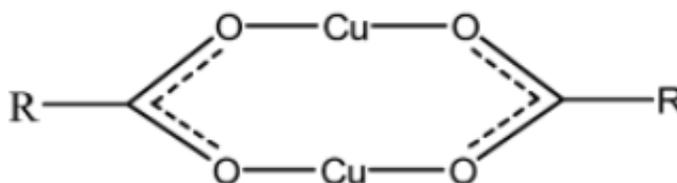
(Equação 7)

Conforme descrito anteriormente, a formação destas camadas autoestruturadas é caracterizada por duas etapas, inicialmente a adsorção das moléculas ao substrato e posteriormente seguida pelo crescimento da camada formada.

Uma vez adsorvida a molécula de carboxilato de cobre sobre o cobre, ocorrerá um crescimento da mesma, conseqüentemente, quanto mais longo for o tempo de imersão do cobre na solução de ácido mirístico, mais espessa será a camada formada e, portanto, maior será o grau de proteção do cobre.

Abaixo é apresentada uma possível geometria do carboxilato de cobre.

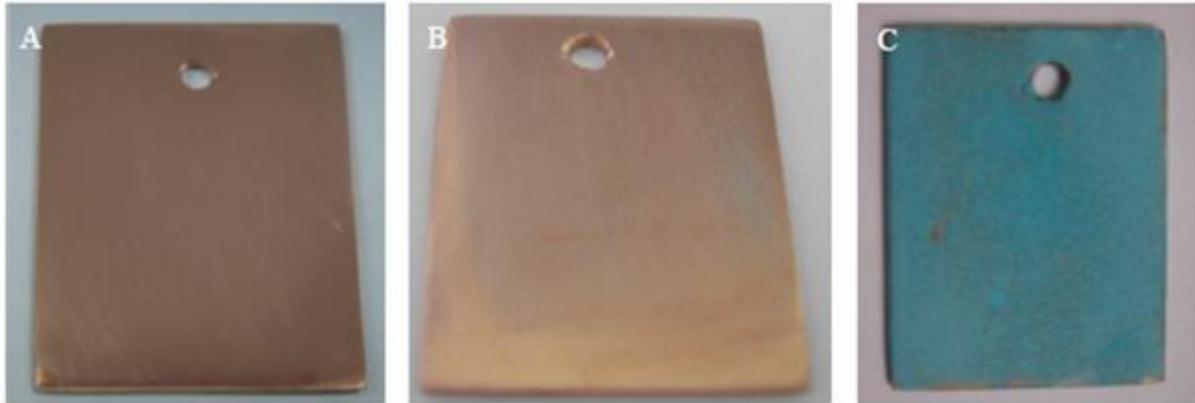
Figura 16 - Estrutura química da geometria formada após reação do grupo $CH_3(CH_2)_{12}COO^-$ com os íons de cobre



Fonte: ZHANG et al., 2011

De acordo com Passadore (2013), a partir de 24h já é possível observar a olho nu a formação destes compostos e após 10 dias a superfície fica praticamente toda recoberta por essa camada formada (figura 17). O miristato de cobre formado possui uma coloração azul esverdeada, em um tom levemente mais intenso que as pátinas comuns de oxidação do cobre.

Figura 17 – Superfície do cobre após (a) 12 horas, (b) 24 horas e (c) 10 dias de tratamento em solução de 0,06 mol/L de ácido mirístico

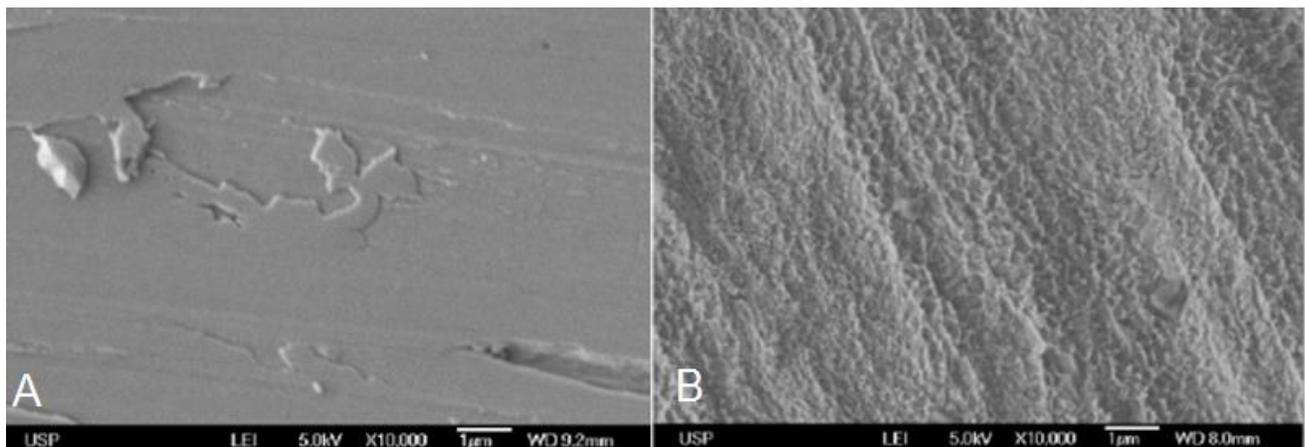


Fonte: Passadore, 2013

3.9 Ativação de Superfície

De acordo com os estudos de Liu et al. (2006) e Kosev et al. (2010), a formação de um padrão de rugosidade sobre a superfície do cobre também pode influenciar positivamente a formação da camada hidrofóbica. Na figura 18 abaixo é possível comparar a superfície do cobre lixado em granulometria 1200 sem ativação de superfície e ao seu lado a superfície após ativação de superfície com ácido nítrico por 30s.

Figura 18 – Superfície do cobre maciço após lixamento com granulometria 1200 (a) sem ativação de superfície e (b) com ativação de superfície



Fonte: Passadore, 2013

Segundo esses pesquisadores, o aumento da rugosidade acarreta em uma maior área real da superfície, reduzindo a área de contato e reduzindo a molhabilidade.

3.10 Deposição de Cobre Sobre o Aço

3.10.1 Introdução

Até este momento estamos considerando um substrato de cobre, porém não podemos esquecer que o objetivo deste trabalho busca descobrir se o mesmo processo pode ser aplicado para aços revestidos com cobre, então precisamos entender também como funciona o processo de deposição de uma fina camada de átomos de cobre em uma superfície ferrosa para que então seja possível a formação desta camada hidrofóbica.

Para realizar um revestimento de cobre no aço, precisamos entender a eletroquímica e as reações envolvidas neste processo.

3.10.2 Reações de Oxirredução e Simples Troca

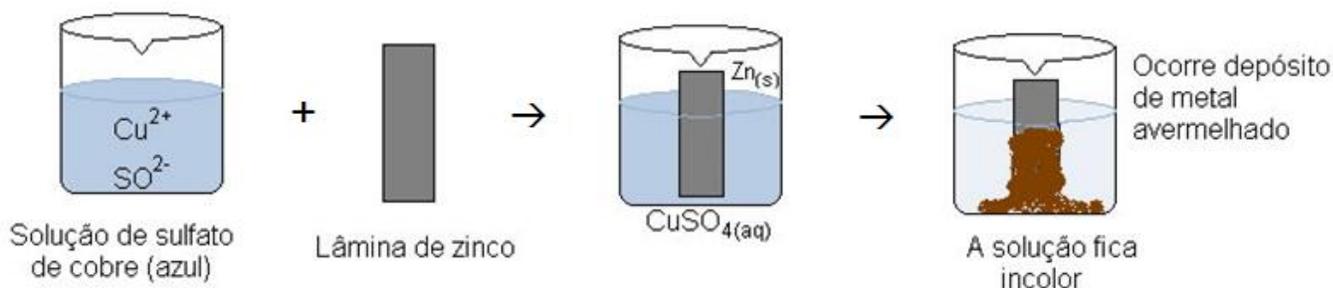
As reações de oxirredução são aquelas que ocorrem com transferência de elétrons entre as espécies químicas envolvidas. Esse nome baseia-se no fato de que sempre que um composto perde elétrons, ou seja, sofre oxidação, outro composto recebe esses elétrons, sofrendo redução. Esse fenômeno é fundamental para a manutenção da vida como conhecemos, importantes reações como a fotossíntese, a corrosão dos metais (como o enferrujamento) e as reações que ocorrem dentro das pilhas e baterias estudadas na eletroquímica são exemplos de reações de oxirredução do cotidiano.

A oxidação e a redução são processos opostos que ocorrem simultaneamente em uma reação química em que há transferência de elétrons. A oxidação ocorre quando a espécie química perde elétrons para outra, ficando com a carga mais positiva e formando um cátion. A redução, por outro lado, é o ganho de elétrons de uma espécie química, com a consequente formação do ânion.

Consideremos um exemplo de reação em que ocorre uma oxidação e uma redução simultaneamente. Quando colocamos uma lâmina de zinco em uma solução de sulfato de cobre (que possui coloração azul), notamos que com o passar do tempo a

solução fica incolor e forma-se uma camada avermelhada sobre a lâmina, conforme a figura 19.

Figura 19 – Representação esquemática do experimento de oxirredução



Fonte: [26]

Isso nos mostra que ocorreu uma reação de simples troca, em que o zinco metálico da lâmina deslocou os íons cobre da solução e formou o sulfato de zinco e o cobre metálico.

Entretanto, para a nova solução formada, observou-se que a reação não ocorre espontaneamente no sentido contrário.

Esse fenômeno ocorre (ou deixa de ocorrer) pois há uma diferença de reatividade entre os metais, que está relacionada diretamente com suas características elétricas intrínsecas. Essa reatividade está mais especificamente ligada à eletropositividade, isto é, a tendência que o metal possui de perder elétrons. Quanto mais reativo o metal for, maior será a sua eletropositividade.

Assim, se o metal for mais reativo, ele transferirá elétrons para o cátion do outro metal menos reativo e a reação ocorrerá de forma espontânea. Mas se o elemento metálico for menos reativo, ele não conseguirá transferir elétrons e a reação não se dará de forma espontânea.

Não entraremos em detalhes de como chegou-se aos resultados dessa tabela, porém uma forma de descobrir se uma reação de oxirredução ocorrerá de forma espontânea ou não, é utilizar as tabelas de potenciais elétricos de ionização dos elementos químicos em seu estado fundamental. (Tabela 2)

Tabela 2 – Valores de potencial de ionização em relação ao potencial padrão de H₂

Potenciais de oxidação (E° _{ox}), em volt		Potenciais de redução (E° _{red}), em volt
+ 3,04	$\text{Li}^+ + 1\text{e} \rightleftharpoons \text{Li}^\circ$	-3,04
+ 2,87	$\text{Ca}^{2+} + 2\text{e} \rightleftharpoons \text{Ca}^\circ$	-2,87
+ 2,71	$\text{Na}^+ + 1\text{e} \rightleftharpoons \text{Na}^\circ$	-2,71
+ 2,36	$\text{Mg}^{2+} + 2\text{e} \rightleftharpoons \text{Mg}^\circ$	-2,36
+ 1,66	$\text{Al}^{3+} + 3\text{e} \rightleftharpoons \text{Al}^\circ$	-1,66
+ 0,76	$\text{Zn}^{2+} + 2\text{e} \rightleftharpoons \text{Zn}^\circ$	-0,76
+ 0,44	$\text{Fe}^{2+} + 2\text{e} \rightleftharpoons \text{Fe}^\circ$	-0,44
+ 0,28	$\text{Co}^{2+} + 2\text{e} \rightleftharpoons \text{Co}^\circ$	-0,28
+ 0,25	$\text{Ni}^{2+} + 2\text{e} \rightleftharpoons \text{Ni}^\circ$	-0,25
+ 0,14	$\text{Sn}^{2+} + 2\text{e} \rightleftharpoons \text{Sn}^\circ$	-0,14
+ 0,13	$\text{Pb}^{2+} + 2\text{e} \rightleftharpoons \text{Pb}^\circ$	-0,13
0,00	$2\text{H}^+ + 2\text{e} \rightleftharpoons \text{H}_2$	0,00
-0,34	$\text{Cu}^{2+} + 2\text{e} \rightleftharpoons \text{Cu}^\circ$	+0,34
-0,80	$\text{Ag}^+ + \text{e} \rightleftharpoons \text{Ag}^\circ$	+0,80
-0,85	$\text{Hg}^{2+} + 2\text{e} \rightleftharpoons \text{Hg}^\circ$	+0,85
-1,07	$\text{Br}_2 + 2\text{e} \rightleftharpoons 2\text{Br}^-$	+1,07
-1,36	$\text{Cl}_2 + 2\text{e} \rightleftharpoons 2\text{Cl}^-$	+1,36
-1,50	$\text{Au}^{3+} + 3\text{e} \rightleftharpoons \text{Au}^\circ$	+1,50
-2,87	$\text{F}_2 + 2\text{e} \rightleftharpoons 2\text{F}^-$	+2,87

Fonte: [27]

Quanto maior for o potencial de redução, maior será a energia necessária para causar a ionização do composto. Através desses potenciais podemos classificar a “nobreza” dos metais, representando que um metal mais nobre (com maior potencial de redução) não será oxidado por íon de um metal menos nobre. De maneira análoga, um metal menos nobre sempre será oxidado por íons de um metal mais nobre.

3.10.3 Revestimento de Cobre por Simples Troca

Exatamente como mencionado no exemplo da lâmina de zinco, o revestimento de cobre por imersão é um processo de simples troca envolvendo dois íons:

O cátion, formado por íons Cu^{2+} , geralmente provenientes do composto CuSO_4 que se dissocia em solução aquosa.

O ânion, formado por qualquer metal menos nobre que o cobre, como por exemplo, o ferro em estado sólido.

O processo de deposição de uma fina camada de cobre sobre o ferro se dará de forma espontânea porque o ferro possui um potencial de oxidação maior que o do cobre.

O revestimento por imersão costuma ser um processo bastante barato, sendo possível de recobrir toda a superfície de geometrias bastante complexas em um curto período de tempo, porém esse processo costuma apresentar uma espessura limitada da camada formada, com dimensões médias de apenas 1 μm . Não apenas esta limitação, mas essas camadas formadas por imersão costumam ter baixa aderência ou má formação.

Esse método apresenta bons resultados apenas para metais muito nobres, como ouro e prata por exemplo, não sendo capaz de recobrir de forma satisfatória qualquer metal com outro apenas pela dinâmica da eletroquímica. (Brinda; White, 2008)

Para que o processo de revestimento por imersão se dê de forma satisfatória, alguns requisitos devem ser cumpridos:

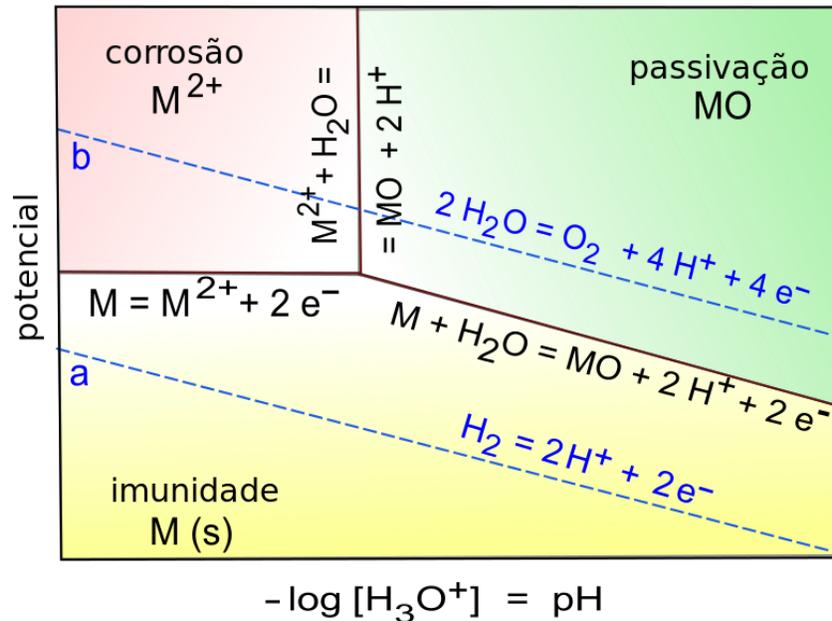
- O eletrólito deve ser dissolvido na solução sem a formação de compostos insolúveis, sais, óxidos ou qualquer outro composto que possa vir a interferir no contato entre os íons envolvidos no processo;
- O ataque dos íons em solução na peça metálica não pode ser muito agressivo, caso contrário não haverá a formação de uma camada contínua sobre a peça, gerando um consumo contínuo do metal base e sem a formação da camada desejada;
- O metal nobre deve ser depositado a uma taxa que possa formar uma estrutura organizada e homogênea na superfície do metal base;
- A força eletromotriz das reações não pode ocorrer de maneira muito rápida, de modo que os itens 2 e 3 possam ser garantidos. (Srinivasan, 1988)

Como nem sempre essas cinéticas das reações ocorrem da forma que gostaríamos, cientistas buscaram meios de controlar essas reações para favorecer termodinamicamente a obtenção dos compostos desejados. Uma das ferramentas mais utilizadas para prever a formação destes compostos é o diagrama de Pourbaix.

3.10.4 Diagrama de Pourbaix

Condições teóricas de formação de íons podem ser determinadas através do diagrama de Pourbaix. O diagrama de Pourbaix, também conhecido como diagrama potencial/pH, é uma representação gráfica das possíveis fases de equilíbrio estáveis de um sistema eletroquímico. As linhas representam as fronteiras entre as áreas de estabilidade das várias espécies iônicas de um determinado elemento. O diagrama de Pourbaix pode assim ser interpretado como um diagrama de fase comum. Assim como os diagramas de fase na metalurgia, esses diagramas não dizem respeito às taxas de reação ou efeitos cinéticos do processo.

Figura 20 – Diagrama de Pourbaix de um metal genérico



Fonte: [28]

Para entender de maneira simplificada o diagrama, ele pode ser representado em 3 regiões principais:

- **Corrosão** – Na região compreendida pela cor vermelha é onde a fase mais estável são os íons em solução, tornando a oxidação do metal um processo termodinamicamente favorável.

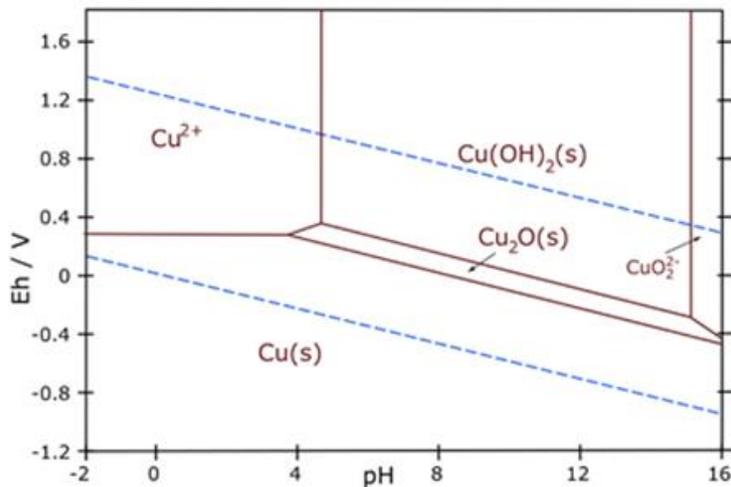
- Passividade – Na região de passivação, a termodinâmica indica que as fases mais estáveis serão óxidos metálicos insolúveis. Esses óxidos podem formar uma camada bem aderida e recobrindo todo o material, como a alumina ou o óxido de cromo formado em aços inoxidáveis, de modo que formem uma camada protetora no material metálico.

Porém estes óxidos formados nem sempre possuem uma boa aderência no material base, podendo sofrer deslocamento e causando uma corrosão sucessiva do metal base. Além disso, esses óxidos formados também podem ser porosos, não sendo capaz de formar uma camada contínua para recobrir e proteger o metal base.

- Imunidade – Nessa região a fase mais estável, termodinamicamente falando, é o próprio metal em seu estado elementar. Sob essas condições de imunidade, o material não sofre corrosão.

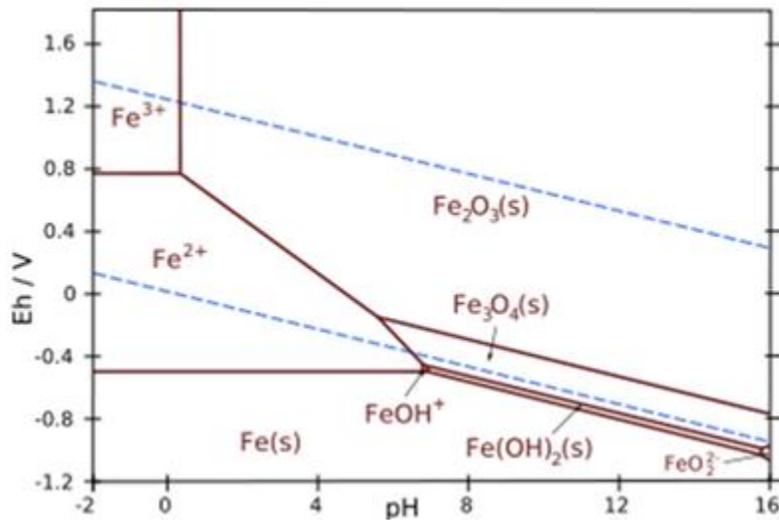
Como o intuito desse trabalho é o recobrimento de cobre em ferro, precisamos analisar os diagramas de Pourbaix destes dois elementos, de modo a verificar qual região é a mais favorável termodinamicamente para formar os compostos de interesse.

Figura 21 – Diagrama de Pourbaix para o cobre



Fonte: [29]

Figura 22 – Diagrama de Pourbaix para o ferro



Fonte: [30]

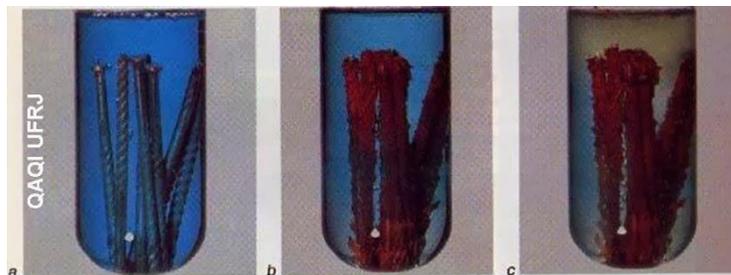
Para que o processo de deposição por imersão forme uma camada aderente e bem organizada, alguns requisitos devem ser cumpridos, lembrando:

“O metal nobre deve ser depositado a uma taxa que possa formar uma estrutura organizada e homogênea na superfície do metal base

A força eletromotriz das reações não pode ser muito alta, de modo que os itens 2 e 3 possam ser garantidos.”

É observado na prática que a deposição do cobre em ferro não atende a esses requisitos. A taxa de deposição do cobre ocorre de maneira irregular, gerando uma superfície irregular e com péssima aderência.

Figura 23 – Experimento mostrando a deposição de cobre em parafusos de ferro com o passar do tempo



Fonte: [31]

reação de simples troca entre o ferro e cobre, tornando o processo de recobrimento termodinamicamente favorável.

Segundo Srinivasan (1988), a adição de ácido sulfúrico (H_2SO_4) e ácido tartárico ($C_4H_6O_6$) na solução aquosa de sulfato de cobre ($CuSO_4$) é capaz de alterar o potencial de ionização da solução e o pH para a região de interesse, resultando na deposição de uma camada superficial de cobre com alta aderência, formada de maneira organizada e com manutenção do brilho característico.

4. METODOLOGIA

Nesta seção serão apresentados os materiais utilizados para a preparação dos corpos de prova, para a deposição do cobre, para a formação da camada protetora e bem como os procedimentos de caracterização das superfícies obtidas.

A escolha do aço baixo carbono se deu por ser o metal mais utilizado na indústria, com aplicações em larga escala e baixo valor agregado. O revestimento de cobre foi escolhido pela sua capacidade de ser depositado sobre o ferro de maneira simples e eficaz, além de capacitar a formação de uma camada orgânica repelente à água. O ácido mirístico foi escolhido por ser proveniente de fontes naturais, com baixo custo e ótimos resultados na formação de uma camada com baixa energia superficial.

4.1 Materiais Utilizados

O metal utilizado para fabricação inicial dos corpos de prova foi uma barra de aço 1020 com diâmetro de 1" (1 polegada), disponível no acervo de materiais do Laboratório de Processos de Fabricação da UFSC Blumenau. A composição química do aço segue os padrões internacionais SAE.

Tabela 3 – Composição química padrão do aço SAE 1020

Aço SAE	%C	%Mn	%Si	%P (máx)	%S (máx)	%Fe
1020	0,23	0,45	0,21	0,04	0,05	Sobra

Fonte: [32]

O sulfato de cobre pentahidratado ($\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$) foi solubilizado em água deionizada para fornecer íons Cu^{2+} e permitir a deposição de cobre sobre o aço.

O ácido tartárico ($\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_6$) foi utilizado em conjunto com o ácido sulfúrico (H_2SO_4) na solução de sulfato de cobre como reguladores de pH e do potencial de ionização da solução.

O ácido nítrico (HNO_3) foi utilizado para ativação de superfície do cobre, criando um padrão geométrico mais refinado na superfície do material.

O ácido mirístico ($C_{14}H_{28}O_2$) foi utilizado como precursor da camada hidrofóbica, sendo solubilizado em álcool etílico (C_2H_5OH) com pureza mínima de 99%.

O sulfato de cobre, ácido mirístico, ácido tartárico e o álcool 99% foram comprados com recursos do próprio estudante. Todos os materiais foram comprados na loja Metrológica, localizada em Blumenau – SC. Os demais materiais foram disponibilizados pela UFSC Blumenau.

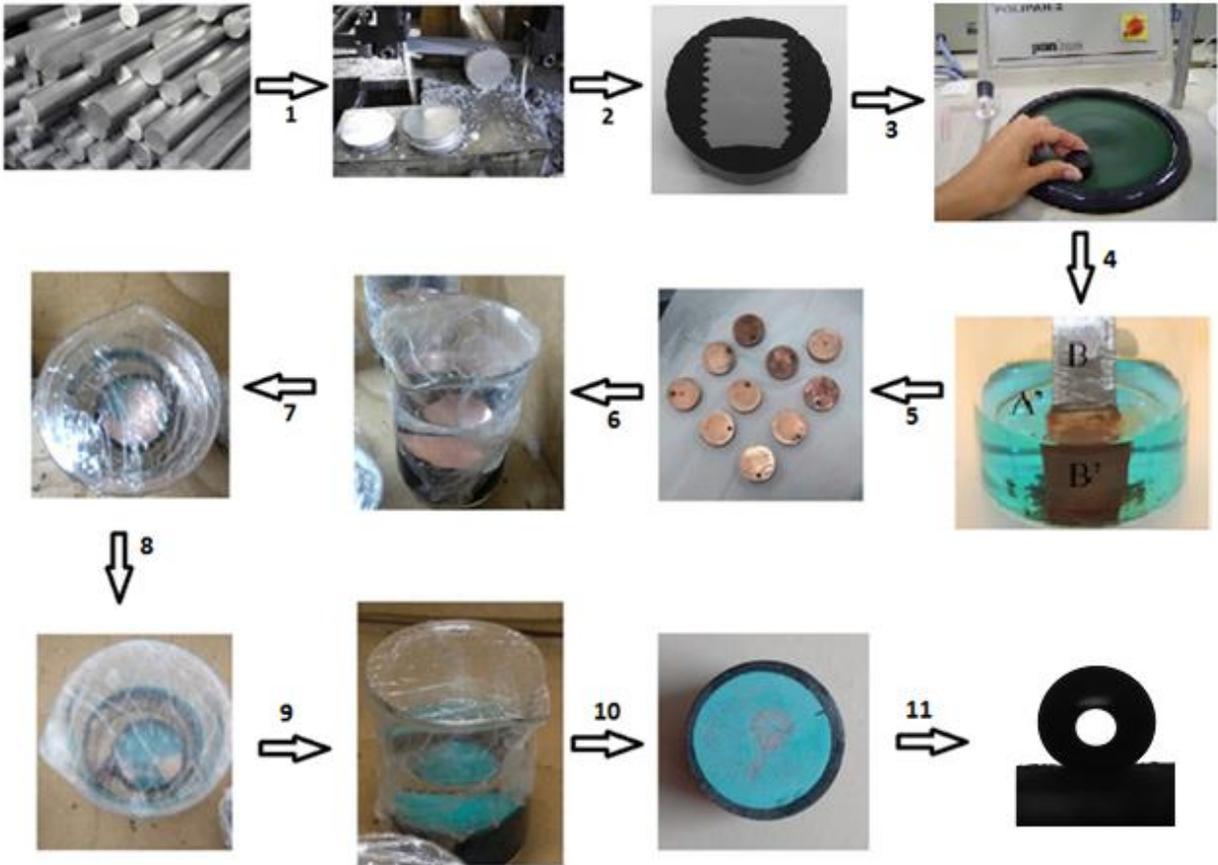
4.2 Métodos e Procedimentos

4.2.1 Resumo Sobre os Processos Realizados

A fim de analisar a formação de uma camada hidrofóbica, diferentes parâmetros foram variados, desde fatores como a luminosidade de exposição das amostras, a preparação inicial de superfície do aço, a temperatura e as concentrações das soluções de ácido mirístico e como esses fatores influenciaram na formação e no resultado final da camada protetora.

Para avaliar as propriedades das superfícies obtidas, foram realizadas análises visuais em todas as amostras, medidas de ângulo de contato com o auxílio de um goniômetro em alguns lotes ensaiados e para a amostra que apresentou comportamento superhidrofóbico foi realizada a obtenção de imagens por MEV, a fim de analisar a geometria superficial da camada formada. Para facilitar a compreensão do processo aplicado, abaixo é apresentado de maneira simplificada um diagrama esquemático da metodologia realizada para obtenção desta camada orgânica sobre o substrato metálico do ferro.

Figura 25 – Passo-a-passo das etapas realizadas para preparação dos corpos de prova estudados



Fonte: O Autor, 2020

Onde:

- 1 – A etapa 1 consiste no corte da barra de aço em pequenas “bolachas”
- 2 – A etapa 2 é o embutimento das amostras
- 3 – A etapa 3 representa o lixamento das amostras
- 4 – A etapa 4 representa a formação da camada de cobre sobre o ferro pelo processo de deposição por simples troca
- 5 – A etapa 5 é simplesmente a secagem das amostras e preparação da solução orgânica
- 6 – Na etapa 6 as amostras são submersas em aproximadamente 30 mL da solução dentro de um Becker recoberto com um filme plástico
- 7 – A etapa 7 representa a amostra submersa após 24h
- 8 – A etapa 8 são mais 24h, totalizando 2 dias

9 – Após mais 24h a etapa 9 representa o tratamento por 3 dias

10 – Mais um dia se passa na etapa 10, e totalizando 96h de tratamento a amostra foi removida da solução

11 – A última etapa 11 do processo é a caracterização e avaliação da camada formada

4.2.2 Preparação Inicial dos Corpos de Prova de Aço Baixo Carbono

As amostras foram cortadas por um disco abrasivo de corte, com espessura de aproximadamente 15mm e posteriormente embutidas com baquelite.

Os primeiros corpos de prova não passaram pelo processo de embutimento, porém logo nos primeiros ensaios foi possível perceber a dificuldade de manusear as amostras para submergir e imergir nas soluções de maneira simplificada. Portanto foi optado por acrescentar a etapa de embutimento no processo.

O embutimento a quente utilizou baquelite como material de enchimento, com pressão de 100 kgf/cm² por 5 minutos a uma temperatura de 180°C.

4.2.3 Preparação das Superfícies

Todas as amostras sofreram o processo de lixamento a úmido, inicialmente com as lixas de 320# até 1200# e depois, para as diferentes baterias de experimento se utilizou outras granulometrias mais grosseiras, de 80# até 320#.

Posteriormente ao lixamento, foi utilizado uma pisseta para lavar todas as amostras com água deionizada e álcool etílico 70%. Após a aplicação do álcool as amostras foram secas em jato de ar quente.

4.2.4 Procedimento de Deposição de Cobre Sobre a Superfície do Aço

Para a formação de uma camada de cobre aderente e homogênea, todos os ensaios foram utilizando uma solução em água deionizada composta de CuSO₄ pentahidratado na concentração de 100 g/L, H₂SO₄ na concentração de 35 g/L e C₄H₆O₆ (ácido tartárico) na concentração de 80g/L a 25°C.

Com a utilização de uma seringa, foram acrescentados cerca de 3 mL da solução em um vidro relógio. A amostra embutida então foi submersa na solução de sulfato de cobre por cerca de apenas 1 segundo, sendo removida logo em seguida e prosseguindo

para lavagem. Foi utilizado uma pisseta para lavar todas as amostras com água deionizada e álcool etílico 70%. Após a aplicação do álcool as amostras foram secas em jato de ar quente.

Figura 26 – Amostras de aço baixo carbono recobertas por cobre



Fonte: O Autor, 2020

Nas primeiras amostras também havia sido realizado um furo para que fosse possível pendurar as amostras por um fio de nylon e submergir nas soluções sem a necessidade de tocar diretamente na amostra. A ideia logo foi descartada, pois durante a secagem o fio de nylon foi deteriorado pela temperatura do secador. Surgiu a ideia de utilizar um fio metálico ou outros materiais, porém esses componentes poderiam influenciar no resultado das reações químicas e do resultado obtido.

Portanto optou-se pelo processo de embutimento, garantindo um material quimicamente inerte e de fácil manuseio.

4.2.5 Ativação dos Substratos Metálicos e Criação do Padrão de Rugosidade

Logo após o processo de recobrimento com cobre, algumas amostras sofreram o tratamento de ativação de superfície, a fim de criar uma configuração de rugosidade favorável à formação da camada hidrofóbica.

Uma das maneiras de formar esse padrão de rugosidade é promover um ataque com ácido por certo tempo, de modo que aconteça uma corrosão controlada da superfície.

Seguindo a recomendação de Liu et al. (2006) e Kosev et al. (2010), para as amostras de cobre, a ativação consiste em imergir os corpos de prova por 30 segundos em solução de 7,0 mol/L de ácido nítrico (HNO_3).

Posteriormente, após imersos nas respectivas soluções de ativação, foi utilizado uma pisseta para lavar as amostras que foram ativadas com água deionizada e álcool etílico 70%. Após a aplicação do álcool as amostras foram secas em jato de ar quente.

4.2.6 Formação e Crescimento da Camada Orgânica à Base de Miristatos

As amostras recobertas com cobre foram colocadas individualmente em beakers de vidro de 50 mL, sendo preenchidos com aproximadamente 30 mL da solução orgânica e então tampados com plástico filme para evitar a volatilização do álcool, que acarretaria em uma alteração da concentração da solução.

Ao longo dos ensaios foram avaliadas soluções com 0,06 mol/L, 0,08 mol/L e 0,1 mol/L de concentração de ácido mirístico. Todas as soluções foram mantidas em 25°C e as amostras foram submersas por diferentes períodos de tempo.

Figura 27 – Amostra submersa em solução de ácido mirístico



Fonte: O Autor, 2020

Durante uma tentativa de alterar a temperatura para avaliar a influência deste parâmetro, foi possível observar que para temperaturas acima de 45°C havia a formação de um óxido em suspensão na solução, posteriormente vindo a decantar no fundo do Becker. Para não abranger muito o objeto de estudo, optou-se por trabalhar com as soluções em 25°C.

Figura 28 –Óxidos decantados no fundo do Becker e sobre a amostra, sem a formação de uma camada protetora sobre a peça



Fonte: O Autor, 2020

4.2.7 Técnicas de Caracterização

A fim de avaliar e caracterizar a formação da película hidrofóbica sobre o corpo-de prova, três conjuntos principais de ensaios foram realizados:

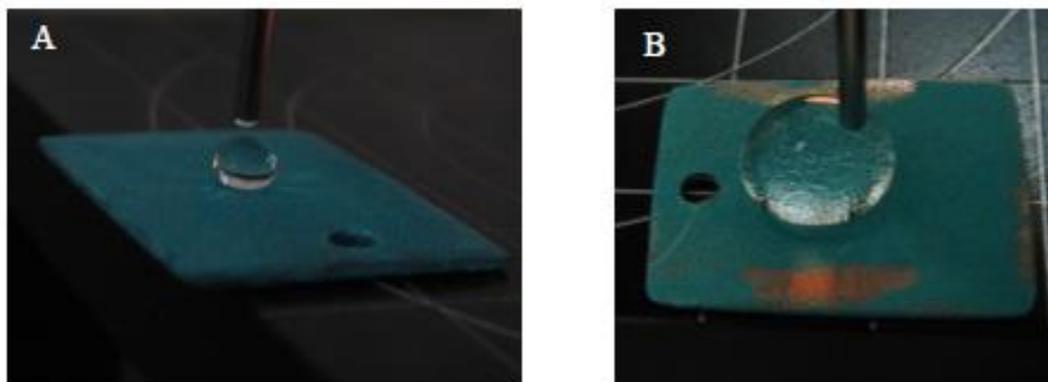
- Análise visual da formação da camada orgânica protetora
- Avaliação da molhabilidade da camada formada através de medições do ângulo de contato
- Obtenção de imagens de MEV da superfície da camada hidrofóbica

4.2.7.1 Análise Visual da Formação de Camada

O critério utilizado foi baseado em acompanhar, a olho nu, a formação da camada hidrofóbica a fim de determinar o tempo mínimo onde era observado o aparecimento de pontos esverdeados sobre o substrato. (Figura 29)

Além de observar o tempo em que a camada era formada, a análise visual também permitiu verificar a homogeneidade dessa camada formada ao longo da superfície da amostra. Na figura 29 é possível verificar visualmente a camada esverdeada formada, assim também como sua baixa molhabilidade.

Figura 29 – Comportamento da água sobre uma superfície de cobre após ser tratada por 10 dias em solução de 0,06 mol/L de ácido mirístico



Fonte: Passadore, 2013

A análise visual também foi bastante útil para uma avaliação qualitativa das camadas formadas durante os experimentos realizados. A preparação das amostras é relativamente simples e rápida, porém as medições de ângulo de contato dependiam da disponibilidade dos laboratórios da UFSC, não sendo possível ensaiar na mesma velocidade em que os corpos de prova eram testados. A análise visual foi essencial para identificar quais parâmetros do processo estavam trazendo resultados promissores de hidrofobicidade e quais estavam agindo na contramão do intuito da pesquisa, mesmo sem medições quantitativas dos resultados obtidos.

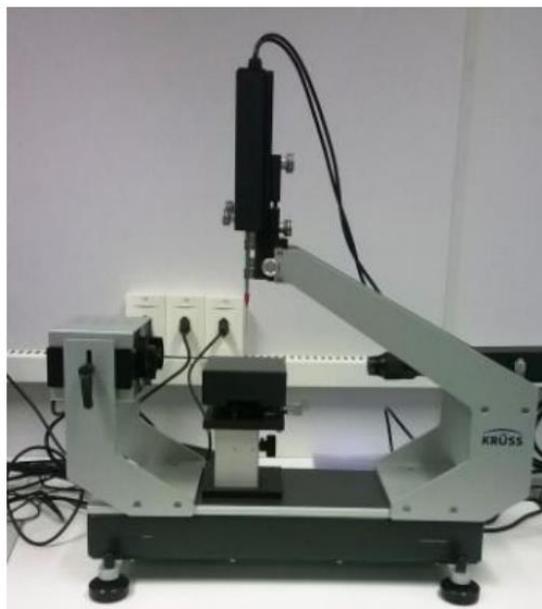
4.2.7.2 Caracterização da Camada Formada pelo Método *Sessile Drop*

A fim de avaliar toda a extensão da área onde a película hidrofóbica foi formada, três medidas de ângulos de contato foram realizadas em cada corpo de prova, posteriormente calculando o valor médio desses ângulos medidos.

Em todos os ensaios, o volume da gota de água foi de 5 μL . O equipamento utilizado foi goniômetro Drop Shape Analyzer DSA25 da KRÜSS. As medidas foram

realizadas com água deionizada e o método utilizado foi o da gota séssil (*sessile drop* – SD). O equipamento utilizado faz parte do acervo do LabMat da UFSC e pode ser visualizado na figura 30.

Figura 30 – Goniômetro Drop Shape Analyzer DSA25 da KRÜSS



Fonte: Giseli Contri, 2015

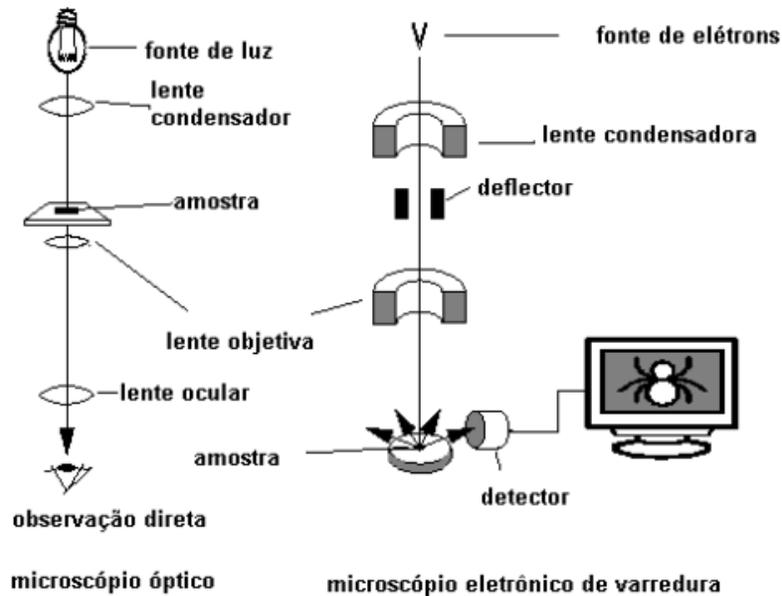
4.2.7.3 Caracterização Morfológica da Camada Protetora por MEV

O microscópio eletrônico de varredura (MEV) é um tipo de microscópio eletrônico, capaz de produzir imagens de alta resolução sobre a morfologia de uma superfície, possibilitando a caracterização de materiais em escala micrométrica e nanométrica.

O princípio de um microscópio eletrônico de varredura consiste em utilizar um feixe de elétrons de pequeno diâmetro para explorar a superfície da amostra, ponto a ponto, por linhas sucessivas e transmitir o sinal do detector a uma tela, cuja varredura está perfeitamente sincronizada com aquela do feixe incidente. (figura 31) (Devadid et al., 2007)

Os tipos de sinais produzidos pela interação entre o feixe de elétrons e a amostra são principalmente os elétrons secundários, os elétrons retroespalhados, responsáveis pela formação da imagem, fornecendo a morfologia da superfície estudada.

Figura 31 - Esquema de comparação entre microscópio óptico e microscópio eletrônico de varredura.



Fonte: Devadid, 2007

As imagens de microscopia eletrônica de varredura (MEV) foram realizadas no com o microscópio JEOL JSM-6390LV Scanning Electron Microscope (MEV) no Laboratório Central de Microscopia Eletrônica (LCME).

4.8 Ensaios Realizados

4.8.1 Primeira Bateria de Ensaios

A primeira bateria de ensaios consistiu na preparação de 16 amostras, sendo 4 para o lixamento na granulometria de 320, 4 amostras para a lixa 400, 4 amostras para a lixa 600 e 4 amostras para a lixa 1200.

Todas as amostras foram recobertas com cobre logo após o lixamento pelo processo de simples troca, conforme descrito no item 3.10.2.

Para cada uma das quatro granulometrias de lixamento, duas amostras foram ativadas superficialmente com ácido nítrico em concentração de 7 mol/L por 30s e as outras duas mantiveram a geometria original do cobre depositado.

Todas as amostras foram imersas em solução de 0,06 mol/L por 7 dias.

4.8.2 Segunda Bateria de Ensaio

De acordo com os resultados do primeiro ensaio, a segunda bateria de testes focou em materiais em um padrão de lixamento mais grosseiro, alterando a granulometria para valores de lixas 80, 120 e 320.

A fim de avaliar a influência da concentração de ácido mirístico da solução, foram realizados ensaios para concentrações de 0,06, 0,08 e 0,1 mol/L.

Nessa etapa foram avaliados 2 corpos de prova para cada situação específica de granulometria e concentração da solução, totalizando 18 amostras. Todas as amostras foram imersas nas soluções por 7 dias.

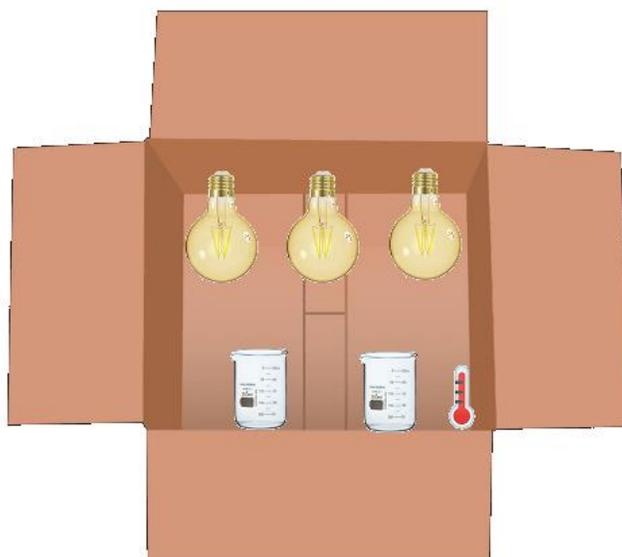
4.8.3 Terceira Bateria de Ensaio

Durante as baterias de testes anteriores foi possível perceber uma diferença entre as amostras que estavam mais expostas à luz e as amostras que ficavam em locais mais escuros. Essa hipótese já havia sido mencionada por Passadore (2013), que realizou uma pesquisa bastante similar, porém sem estudos sobre essa influência, apenas mencionando o fato como um padrão observado.

Portanto a terceira bateria de ensaios focou em avaliar se realmente havia alguma influência da luz sobre o processo de formação da camada hidrofóbica.

Para realização deste ensaio foi montada uma caixa de papelão de aproximadamente 40 cm de largura, 30 cm de altura e 20 cm de profundidade. Foram instaladas 3 lâmpadas incandescentes de 40W de potência e também foi mantido um termômetro dentro da caixa para que a temperatura fosse monitorada, conforme desenho esquemático abaixo.

Figura 32 – Desenho esquemático das amostras dentro da caixa com 3 lâmpadas



Fonte: O Autor, 2020

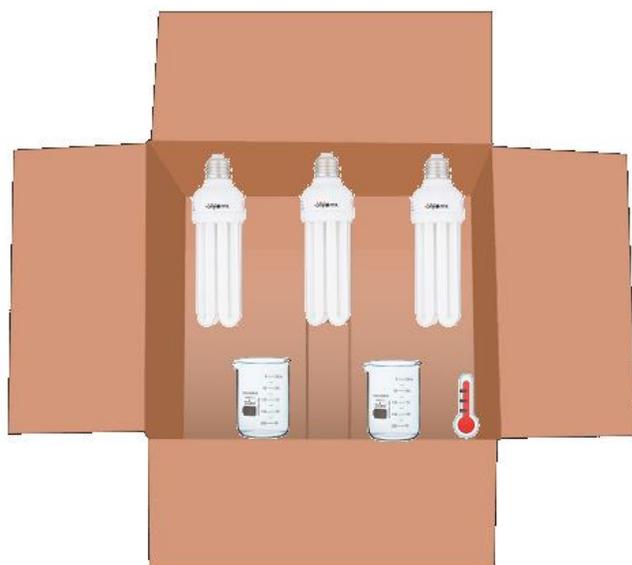
Para os ensaios foram preparadas 6 amostras que seriam divididas nas seguintes configurações, 2 amostras seriam tratadas durante 5 dias sob o efeito de 3 lâmpadas acesas, posteriormente 2 amostras seriam tratadas durante 5 dias sob o efeito de 1 lâmpada, e as 2 últimas amostras seriam tratadas no escuro.

Todas as amostras foram lixadas a úmido com granulometria 120, recobertas com cobre e tratadas em solução etélica de 0,06 mol/L de ácido mirístico.

Conforme mencionado anteriormente, com o aumento da temperatura durante os ensaios com as lâmpadas foi possível observar a formação de algum óxido de cobre decantando no fundo do becker e impedindo a formação da camada hidrofóbica. A temperatura para 1 lâmpada foi medida em torno de 45°C, enquanto para 3 lâmpadas foi verificada uma temperatura média em torno de 60°C.

Portanto as amostras foram descartadas e fabricadas novas 4 amostras. As lâmpadas foram substituídas por lâmpadas fluorescentes “frias” de 9 W de potência e tonalidade 4000 K, conforme o desenho esquemático abaixo.

Figura 33 – Desenho esquemático das amostras dentro da caixa com 3 lâmpadas fluorescentes



Fonte: O Autor, 2020

Da mesma maneira que a primeira tentativa, 2 amostras foram ensaiadas com 3 lâmpadas, 2 amostras com 1 lâmpada e as últimas 2 amostras no escuro. A temperatura média foi verificada em torno de 25°C.

Abaixo é apresentada a tabela 4, para simplificar visualmente as alterações feitas entre as baterias de ensaios.

Tabela 4 – Tabela com as principais informações sobre as diferentes baterias de ensaio

Bateria de ensaios	Amostra	Granulometria da lixa utilizada	Ativação de superfície	Concentração de ácido mirístico	Tempo de imersão	Luminosidade
1	1	320	Sim	0,06 mol/l	7 dias	Sem controle
	2	320	Não	0,06 mol/l	7 dias	Sem controle
	3	400	Sim	0,06 mol/l	7 dias	Sem controle
	4	400	Não	0,06 mol/l	7 dias	Sem controle
	5	600	Sim	0,06 mol/l	7 dias	Sem controle
	6	600	Não	0,06 mol/l	7 dias	Sem controle
	7	1200	Sim	0,06 mol/l	7 dias	Sem controle
	8	1200	Não	0,06 mol/l	7 dias	Sem controle
2	1	80	Não	0,06 mol/l	7 dias	Sem controle
	2	80	Não	0,08 mol/l	7 dias	Sem controle
	3	80	Não	0,1 mol/l	7 dias	Sem controle
	4	120	Não	0,06 mol/l	7 dias	Sem controle
	5	120	Não	0,08 mol/l	7 dias	Sem controle
	6	120	Não	0,1 mol/l	7 dias	Sem controle
	7	320	Não	0,06 mol/l	7 dias	Sem controle
	8	320	Não	0,08 mol/l	7 dias	Sem controle
	9	320	Não	0,1 mol/l	7 dias	Sem controle
3	1	120	Não	0,06 mol/l	5 dias	Escuro
	2	120	Não	0,06 mol/l	5 dias	1 lâmpada
	3	120	Não	0,06 mol/l	5 dias	3 lâmpadas

Fonte: O Autor, 2020

5. RESULTADOS OBTIDOS

5.1 Primeira Bateria de Ensaio

Por uma análise visual, preliminarmente foi possível observar que todas as amostras tiveram a formação de uma película esverdeada a partir do quarto dia. Ao final do sétimo dia todas estavam completamente recobertas pela camada esverdeada.

As amostras que foram lixadas com granulometrias mais grosseiras tiveram a formação da camada em um tempo um pouco mais curto, além de que obtiveram resultados levemente superiores de hidrofobicidade.

A ativação do substrato de cobre com ácido nítrico apresentou diferença significativa apenas para as lixas de granulometria 1200, porém mesmo assim foram os piores resultados obtidos.

Os resultados apresentados representam a média aritmética dos ângulos de contato que foram medidos.

Tabela 5 – Resultados obtidos da primeira bateria de ensaios

Lixa	Sem Ativação	Com Ativação
320	149 ± 1,4°	141 ± 2°
400	142 ± 1,7°	140 ± 7,7°
600	117 ± 6,6°	120 ± 9,9°
1200	95 ± 1,6°	118 ± 1,5°

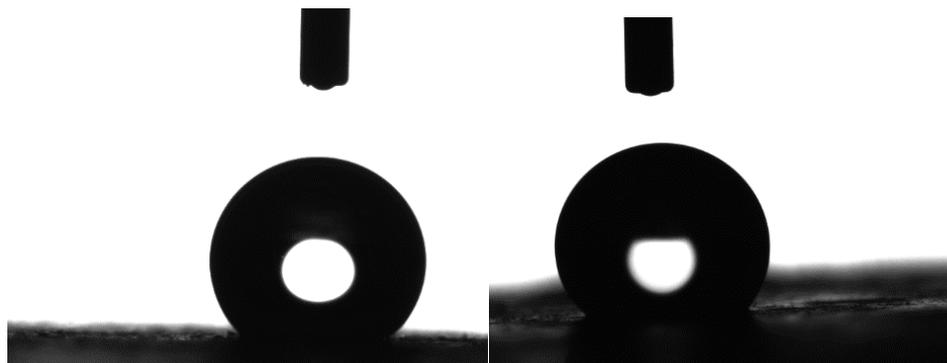
Fonte: O Autor, 2020

Figura 34 – Gota de água sobre as superfícies lixadas com granulometria 320 e (a) sem ativação da superfície do cobre e (b) com ativação de superfície



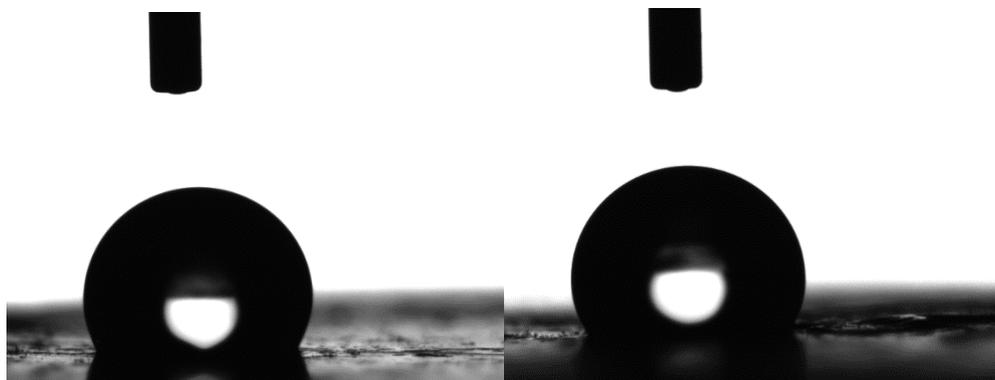
Fonte: O Autor, 2020

Figura 35 – Gota de água sobre as superfícies lixadas com granulometria 400 e (a) sem ativação da superfície do cobre e (b) com ativação de superfície



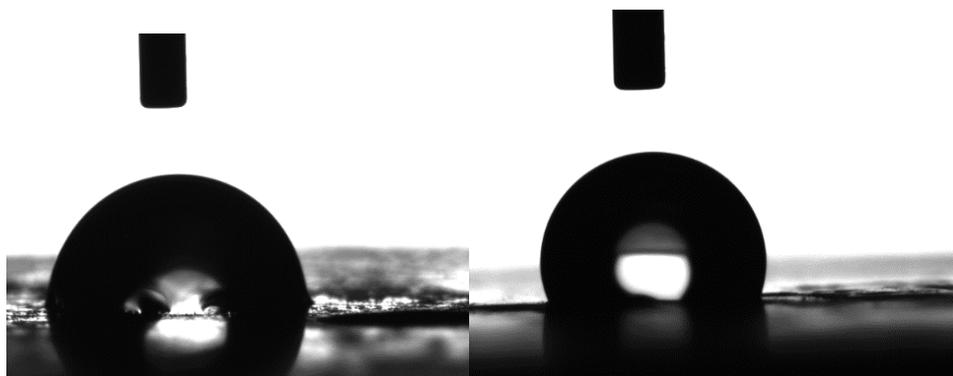
Fonte: O Autor, 2020

Figura 36 – Gota de água sobre as superfícies lixadas com granulometria 600 e (a) sem ativação da superfície do cobre e (b) com ativação de superfície



Fonte: O Autor, 2020

Figura 37 – Gota de água sobre as superfícies lixadas com granulometria 1200 e (a) sem ativação da superfície do cobre e (b) com ativação de superfície



Fonte: O Autor, 2020

De acordo com os resultados obtidos, foi possível observar que a ativação do substrato do cobre não se mostrou efetiva para situações em que o ferro havia sido lixado com granulometrias mais grosseiras.

Também foi possível observar resultados mais promissores de formação da camada hidrofóbica para as amostras que sofreram o processo de lixamento com granulometria 320.

5.2 Segunda Bateria de Ensaios

A segunda bateria de testes não passou por análises de ângulo de contato ou caracterização superficial utilizando qualquer equipamento. Porém pelo método de análise visual foi possível verificar algumas diferenças.

Tabela 6 – Resultados obtidos da segunda bateria de ensaios

Granulometria /Concentração	0,06 mol/l	0,08 mol/l	0,1 mol/l
80	Formação da camada hidrofóbica de maneira não homogênea	Formação da camada hidrofóbica de maneira não homogênea	Formação da camada hidrofóbica de maneira não homogênea
120	Formação da camada hidrofóbica em um período de tempo mais curto que para lixa 320	Formação da camada hidrofóbica em um período de tempo mais curto que para lixa 320	Formação da camada hidrofóbica em um período de tempo mais curto que para lixa 320
320	Comportamento semelhante ao primeiro ensaio	Comportamento semelhante ao primeiro ensaio	Comportamento semelhante ao primeiro ensaio

Fonte: O Autor, 2020

Para o lixamento com granulometria de mesh 80, a camada se formou de maneira não homogênea, enquanto algumas regiões da amostra apresentavam uma camada bastante esverdeada, outras regiões mantinham o cobre praticamente todo descoberto de uma camada protetora.

Para as lixas com granulometria mesh 320, obtivemos resultados bastante similares aos do primeiro ensaio, sem uma mudança perceptível entre as diferentes concentrações.

As amostras lixadas com granulometria 120 mesh apresentaram os melhores resultados, com o início da formação da camada hidrofóbica sobre o cobre já no segundo dia de tratamento e apresentando uma superfície completamente recoberta no final do quinto dia de tratamento.

De maneira geral, pelo método de análise visual foi possível observar que não houve uma diferença significativa para as diferentes concentrações testadas.

De acordo com os resultados gerais obtidos, optou-se por focar em materiais lixados com mesh 120 e concentração de ácido mirístico em 0,06 mol/L.

5.3 Terceira Bateria de Ensaio

Por uma análise visual, preliminarmente foi possível observar que as amostras que ficaram no escuro tiveram início do aparecimento dos miristatos esverdeados no terceiro dia, não sendo capaz de recobrir toda a superfície das amostras no final do quinto dia.

Para as amostras que ficaram sob o efeito de 1 lâmpada foi possível observar os primeiros pontos esverdeados após cerca de 40h de imersão, com um recobrimento total da superfície ao término de 120h de tratamento.

As amostras que ficaram sob o efeito das 3 lâmpadas tiveram o surgimento dos primeiros pontos esverdeados cerca de 30h após o início da imersão, obtendo um recobrimento total da superfície após 96h de tratamento.

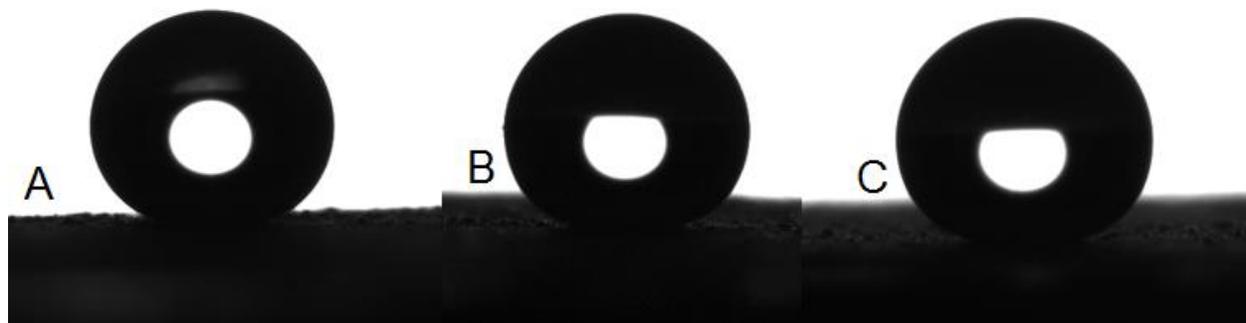
Abaixo são apresentados os resultados de ângulo de contato obtido após 5 dias de tratamento.

Tabela 7 – Resultados obtidos da terceira bateria de ensaios

Nº de lâmpadas	Ângulo de contato
0	138,8 ± 11,5°
1	142,6 ± 10,6°
3	152 ± 5,3°

Fonte: O Autor, 2020

Figura 38 – Gota de água sobre a superfície tratada durante 5 dias em 0,06 mol/L de ácido mirístico (a) no escuro, (b) sob o efeito de 1 lâmpada e (c) sob o efeito de 3 lâmpadas



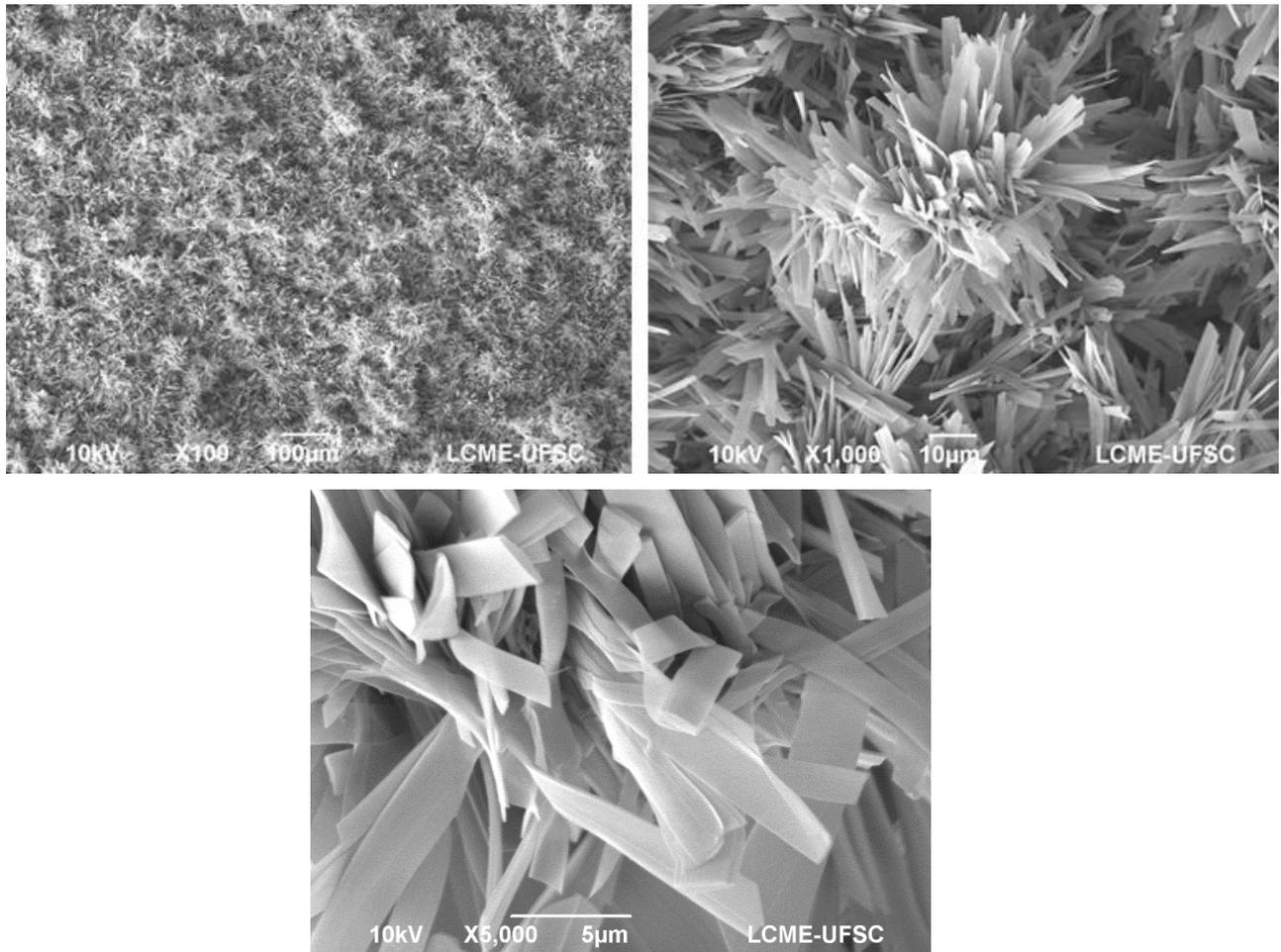
Fonte: O Autor, 2020

De acordo com os resultados obtidos, foi possível observar que a luminosidade realmente tem uma influência na formação da camada hidrofóbica, agindo de maneira positiva neste processo. Para as amostras que sofreram o tratamento com as 3 lâmpadas foi possível verificar que a superfície do cobre estava totalmente recoberta de miristatos no final do quarto dia de tratamento (96 horas).

Considerando o resultado de ângulo de contato de 152° , essa superfície que sofreu o tratamento sob o efeito de 3 lâmpadas durante 5 dias é classificada como superhidrofóbica.

Para essa amostra que apresentou comportamento superhidrofóbico, foi realizada uma caracterização de superfície através de imagens de MEV.

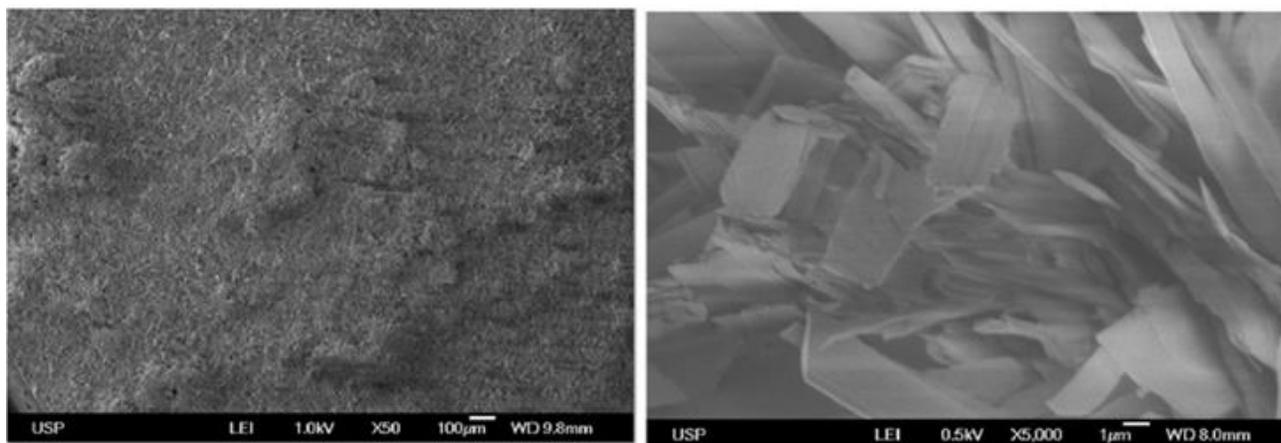
Figura 39 – Imagem de MEV da superfície formada com ampliação de (a) 100x, (b) 1000x e (c) 5000x



Fonte: O Autor, 2020

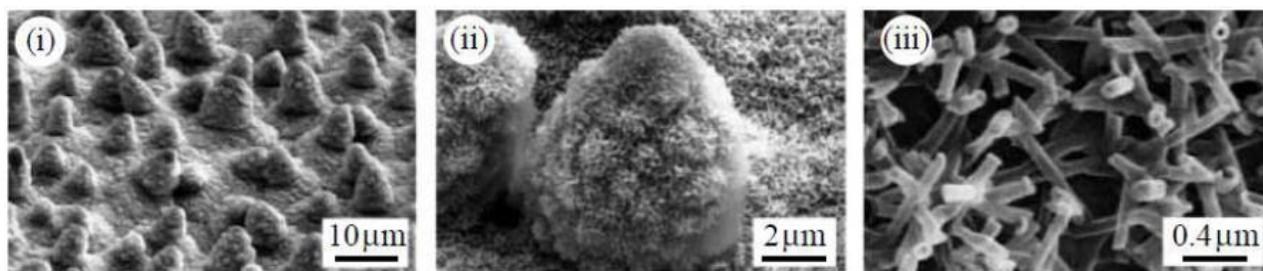
Pelas presença de áreas mais claras e escuras, é possível verificar que há um padrão na escala macro da rugosidade, preenchido por vários elementos de escala nanométrica pelos microristas formados, exatamente como a geometria das superfícies da flor de lótus, e também como observado por outras pesquisas sobre o mesmo tema (figuras 40 e 41).

Figura 40 – Imagem de MEV da superfície formada pelos estudos de Passadore (2013) com ampliação de (a) 50x e (b) 5000x



Fonte: Passadore, 2013

Figura 41 - (i) Imagem microscópica da superfície da folha da *Nelumbo nucifera* (Lótus); (ii) micropapila; (iii) cristais de cera epicuticular sobre a superfície



Fonte: Bhushan, 2009.

Pela análise dessas imagens, é possível concluir que a formação desta camada ocorreu conforme o esperado, explicando seu comportamento superhidrofóbico.

6. CONCLUSÕES

Os resultados obtidos e as observações realizadas neste trabalho permitem concluir que é possível formar uma camada superhidrofóbica à base de miristatos em substratos de aço carbono recobertas com cobre.

O resultado de superhidrofobicidade, com ângulo de contato médio medido em 152° foi obtido para as seguintes configurações de ensaio:

- Lixamento – Utilizando abrasivos de granulometria 120
- Deposição de cobre – Solução com $5\text{H}_2\text{O}\cdot\text{CuSO}_4$ na concentração de 100 g/L, H_2SO_4 na concentração de 35 g/L e $\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_6$ na concentração de 80 g/L a 25°C .
- Ativação de superfície – Sem ativação
- Solução orgânica – Ácido mirístico em concentração de 0,06 mol/L solubilizado em álcool etílico de pureza mínima 99%
- Temperatura – 25°C
- Luminosidade – 3 lâmpadas frias de 9 W tonalidade 4000 K a aproximadamente 20cm de distância da superfície
- Tempo de imersão – 120 horas de tratamento

Para lixamentos mais grosseiros ou mais refinados foi observado uma menor homogeneidade da formação da camada esverdeada, levando mais tempo para recobrir a superfície por inteira.

A ativação de superfície não se mostrou eficiente para o cobre depositado pelo método de simples troca sobre aço.

Para os valores testados, a alteração da concentração de ácido mirístico na solução orgânica não apresentou diferenças significativas.

Temperaturas acima de 45°C alteram a tendência termodinâmica da formação dos miristatos na solução orgânica, resultando em uma deposição de óxidos no fundo do becker.

Conforme já havia sido levantada a hipótese por Passadore (2013), talvez a conclusão mais surpreendente tenha sido comprovar o efeito positivo da luminosidade sobre os resultados obtidos, fato que até então não havia sido mencionado pela literatura. Essa nova descoberta abre portas para uma série de novos estudos envolvendo estes materiais.

7. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Diante dos resultados obtidos neste trabalho e da necessidade da maior compreensão sobre os parâmetros que afetam a formação desta camada de miristatos, propõe-se como trabalhos futuros:

- Investigar como radiações eletromagnéticas de outras faixas de frequência se comportam sobre a formação dos miristatos
- Avaliar a possibilidade de aplicação do processo diretamente em amostras em aço baixo carbono, buscando algum catalisador (químico ou por emissão de radiação) que possa favorecer termodinamicamente a formação de um miristato de ferro estável e protetor
- Realizar a caracterização da camada de cobre formada antes do tratamento com ácido mirístico, a fim de compreender melhor os resultados obtidos após o tratamento e propor possíveis melhorias
- Avaliar a resistência à corrosão da camada formada em ambientes neutros e agressivos

8. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] PASSADORE, Juliana De Almeida. Estudo E Caracterização De Filmes Hidrofóbicos e Sua Utilização Como Tratamento Anticorrosivo Para Metais. 2013. Dissertação (Mestrado Em Engenharia Química) - Escola Politécnica, Universidade De São Paulo, São Paulo, 2013.
- [2] https://www.youtube.com/watch?v=YI5iLwZ_2ko – Acessado em 20/11/2020
- [3] ROBERT J. DANIELLO, NICHOLAS E. WATERHOUSE, AND JONATHAN P. ROTHSTEIN. 2009. Drag Reduction in Turbulent Flows Over Superhydrophobic Surfaces. *Physics Of Fluids* 21, 085103; <https://doi.org/10.1063/1.3207885>.
- [4] Li Q., Zhang Y., Wang X. Spray-Coated Superhydrophobic Surfaces With Wear-Resistance, Drag-Reduction And Anti-Corrosion Properties. 2017. *Colloids And Surfaces A: Physicochemical And Engineering Aspects* Volume 514, Pages 236-242.
- [5] QI, D. Et Al. Simple Approach to Wafer-Scale Self-Cleaning Antireflective Silicone Surfaces. 2009. *Langmuir*, V. 25, N.14, P. 7769-7772.
- [6] JINDASUWAN, S. Et Al. Surface Characteristics Or Water-Repellent Polyetiletrolyte Multilayer Films Containing Various Silica Contents. 2009. *Thin Solid Films*, V.517, N.17, P.5001-5005.
- [7] HOZUMI, A. Et Al. Preparation Of Transparent Water-Repellent Films By Radio-Frequency Plasma-Enhanced Chemical Vapour Deposition. 1997. *Journal Of Materials Science*, V.32, P. 4253-4259.
- [8] LI, S.; ZHANG, S.; WANG, X. Fabrication Of Superhydrophobic Cellulose-Based Materials Through A Solution-Immersion Process. 2008. *Langmuir*, V.24, N.10, P.5585-5590.
- [9] HUANG, F Et Al. Surface Functionalization Of Silk Fabric By PTFE Sputter Coating. 2007. *Journal Materials Science: Polymer Fibers*, V.42, P.8025-8028.

[10] ZIMMERMANN, J. Et Al. A Simple One-Step Approach To Durable And Robust Superhydrophobic Textiles. 2008. *Advanced Functional Materials*, V.18, N.22, P.3662-3669.

[11] <https://www.lme.com/> – Acessado em 20/11/2020

[12] BHUSHAN, B.; JUNG, Y. C. Natural And Biomimetic Artificial Surfaces For Superhydrophobicity, Self-Cleaning, Low Adhesion, And Drag Reduction. 2011. *Process In Materials Science*, V.56, N.1, P.1-108.

[13] BUSH J. W. M.; HU D.; PRAKASH M. The Integument Of Water Walking Arthropods: Form And Function. *Advances In Insect Physiology*, V. 34, 2008, P. 117–92.

[14] QUÈRÈ, D. Wetting And Roughness. *Annual Review Of Materials Research*, V. 38, 2008, P. 71-99.

[15] BARTHLOTT W.; NIENHUIS C. Purity Of The Sacred Lotus, Or Escape From Contamination In Biological Surfaces. *Planta*, V. 202, 1997, P 1-8. Karthick E Maheshwari, 2008.

[16] <https://www2.sorocaba.unesp.br/gpm/angulo%20cont%20energia%20superf.htm> – Acessado em 20/11/2020

[17] WENZEL R. Resistance Of Solid Surfaces To Wetting By Water. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 1936. V. 28, P. 988 – 994.

[18] https://en.wikipedia.org/wiki/Sessile_drop_technique – Acessado em 20/11/2020

[19] https://en.wikipedia.org/wiki/Wilhelmy_plate#/media/File:Wilhelmy_plate.svg – Acessado em 20/11/2020

[20]

https://en.wikipedia.org/wiki/Du_No%C3%BCy_ring_method#/media/File:Ptirgyuru.jpg – Acessado em 20/11/2020

- [21] MOTTA F. V.; BALESTRA R. M.; RIBEIRO S.; TAGUCHI S. P. Wetting Behaviour Of Sic Ceramics. Part I E2O3/Al2O3 Additive System. Material Letters, V. 58, 2004, P. 2805-2809.
- [22] NUNES, B.M.F. Funcionalização De Superfícies De Silício Por Radiação Laser E Implantação Iônica: Estudo Da Molhabilidade. 2008. 66. Dissertação De Mestrado Engenharia De Materiais- Universidade Técnica De Lisboa, Lisboa ,2008.
- [23] CASSIE A. B. D.; BAXTER S. Wettability Of Porous Surfaces. Transactions Of The Farady Society, V. 40, 1944, P. 546-551. Zhang Et Al., 2007)
- [24] PEREIRA, A. P. Et Al. Efeito Lotus. 2010. 20. Mestrado Integrado Em Engenharia Química. Universidade Do Porto, Faculdade De Engenharia, 2010.
- [25] FERREIRA, L. M. V., Revestimentos Hidrofóbicos, Tese De M.Sc., Universidade Nova De Lisboa, Lisboa, 2013.
- [26] <https://quimicaensinada.blogspot.com/2014/03/reacao-de-simples-troca-ou-de.html> – Acessado em 20/11/2020
- [27] <http://educacao.globo.com/quimica/assunto/eletroquimica/pilhas.html> – Acessado em 20/11/2020
- [28] https://pt.wikipedia.org/wiki/Diagrama_de_Pourbaix – Acessado em 20/11/2020
- [29] <https://pt.wikipedia.org/wiki/Ficheiro:Cu-pourbaix-diagram.svg> – Acessado em 20/11/2020
- [30] <https://pt.wikipedia.org/wiki/Ficheiro:Fe-pourbaix-diagram.svg> – Acessado em 20/11/2020
- [31] <https://quimicaensinada.blogspot.com/2014/03/reacao-de-simples-troca-ou-de.html> – Acessado em 20/11/2020
- [32] <http://revistas.newtonpaiva.br/inc/inc-0108-efeito-da-taxa-de-resfriamento-na-constituicao-da-perlita-e-nas-propriedades-mecanicas-de-acos-comuns/> – Acessado em 20/11/2020

- [33] L. Feng, S. Li, Y. Li, H. Li, L. Zhang, J. Zhai, Y. Song, B. Liu, L. Jiang, And D. Zhu, "Super-Hydrophobic Surfaces: From Natural To Artificial," *Advanced Materials*, Vol. 14, No. 24, Pp. 1857–1860, Dec. 2002.
- [34] LI X.; REINHOUDT D.; CREGO-CALAMA M. What Do We Need For A Super Hydrophobic Surface? A Review On The Recent Progress In The Preparation Of Super Hydrophobic Surface. *Chemical Society Reviews*, V. 36, 2007, P. 1350-1368.
- [35] P. W. R. Furstner, W. Barthlott, C. Neinhuius, "Wetting And Self-Cleaning Properties Of Artificial Superhydrophobic Surfaces," *Langmuir*, Vol. 21, P. 956, 2005.
- [36] D. Z. Xinjian Feng , Lin Feng , Meihua Jin , Jin Zhai , Lei Jiang, "Reversible Super-Hydrophobicity To Super-Hydrophilicity Transition Of Aligned Zno Nanorod Films," *Journal Of The American Chemical Society*, Vol. 126, P. 62, 2004.
- [37] And C. C. P. N. J. Shirtcliffe , G. Mchale , M. I. Newton, "Intrinsically Superhydrophobic Organosilica Sol–Gel Foams," *Langmuir*, Vol. 19, P. 5626, 2003.
- [38] R. E. C. And M. F. R. Lei Zhai , Fevzi Ç. Cebeci, "Stable Superhydrophobic Coatings From Polyelectrolyte Multilayers," *Nano Letters*, Vol. 4, P. 1349, 2004.
- [39] H. S. U. Yong Cheol Honga, Corresponding Author Contact Information, Soon Cheon Choa, Dong Hun Shinb, Suck Hyun Leea, "A Facile Method For The Fabrication Of Super-Hydrophobic Surfaces And Their Resulting Wettability," *Scripta Materialia*, Vol. 59, Pp. 776–779, 2008.
- [40] Lian, Z., Xu, J., Wang, Z. Et Al. Biomimetic Superlyophobic Metallic Surfaces: Focusing On Their Fabrication And Applications. *J Bionic Eng* 17, 1–33 (2020). <https://doi.org/10.1007/S42235-020-0002-Y>.
- [41] S. R. Coulson , I. S. Woodward, "Ultralow Surface Energy Plasma Polymer Films," *Chemistry Of Materials*, Vol. 12, P. 2031, 2000.
- [42] Electrospinning Superhydrophobic And Antibacterial PS/MWNT Nanofibers Onto Multilayer Gas Barrier Films Brylee David B. Tiu Hang N. Nguyen Debora F. Rodrigues

Rigoberto C. Advincula First Published: 17 August 2017
<https://doi.org/10.1002/Masy.201600138>.

[43] Caldoná, E.B., Sibaen, J.W., Tactay, C.B. Et Al. Preparation Of Spray-Coated Surfaces From Green-Formulated Superhydrophobic Coatings. *SN Appl. Sci.* 1, 1657 (2019). <https://doi.org/10.1007/S42452-019-1510-4>.

[44] YE et. Al, Simple Spray Deposition Of A Water-Based Superhydrophobic Coating With High Stability For Flexible Applications, 2017.

[45] SCHWARZT D. K. Mechanisms And Kinetics Of Self-Assembly Monolayer Formation. *Annual Review Of Physical Chemistry*, V. 52, 2001, P. 107-137.

[46] TAO, Y. T. Structural Comparison Of Self-Assembly Monolayers Of N-Alkanoic Acids On The Surfaces Of Silver, Copper And Aluminum. *Journal Of The American Chemical Society*, V. 115, 1993, P. 4350-4358.

[47] LIU T.; CHEN S.; CHENG S.; TIAN J.; CHANG X.; YIN Y. Corrosion Behavior Of Superhydrophobic Surface On Copper In Seawater. *Electrochimica Acta*, V. 52, 2006, P. 8003-8007.

[48] ZHU H.; CHEN S.; CHEN Y.; ZHU Z.; YIN Y. Investigation Of The Corrosion Resistance Of N-Tetradecanoic Acid And Its Hybrid Film With Bis-Silane On Copper Surface In Seawater. *Journal Of Molecular Structure*, V. 928, 2009, P. 40-45.

[49] LIU T.; YIN Y.; CHEN S.; CHANG X.; CHENG S. Super-Hydrophobic Surfaces Improve Corrosion Resistance Of Copper In Seawater. *Electrochimica Acta*, V. 52, 2006, P. 3709-3713.

[50] MILOSEV I.; KOSEV T.; MARJAN B. The Formation Of Hydrophobic And Corrosion Resistant Surfaces On Copper And Bronze By Treatment In Myristic Acid. *Journal Of Applied Electrochemistry*, V. 40, 2010, P. 1317-1323.

[51] FENG, L.; ZHANG, Y.; CAO, Y.; YE, X.; JIANG, L. The Effect Of Surface Microstructures And Surface Compositions On The Wettability Of Flower Petals. *Soft Matter*, V. 7, 2011, P. 2977 – 2980.

[52] SRINIVASAN K. N. Et Al., Immersion Copper Coating Of Steel. Central Electrochemical Research Institute, 1988, P. 315 – 317.

[53] DEDAVID, B.A., GOMES, C.I., MACHADO, G. Microscopia Eletrônica De Varredura - Aplicações E Preparação De Amostras, EPIPUCRS, 2007.