



EMPREGO DE ÁCIDO LÁURICO NA OBTENÇÃO DE SUPERFÍCIES SUPER-HIDROFÓBICAS NAS LIGAS AA1100 E AA3105

Jose, E. M.¹; Petry, S. L.¹; Possani, G. K.²; Schneider, E. L.^{1,2} e
Scienza, L. C.^{1,2*}

¹ Departamento de Engenharia de Materiais, Escola de Engenharia, Universidade Federal do Rio Grande do Sul (UFRGS)

² Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais (PPGE3M - UFRGS)

UFRGS-Campus do Vale. Av: Bento Gonçalves, 9500, Porto Alegre-RS, 91509-900.

*lisete.scienza@ufrgs.br

RESUMO

Para atender à necessidade de componentes metálicos com melhor desempenho e vida útil, tecnologias têm sido desenvolvidas na obtenção de superfícies super-hidrofóbicas. Neste estudo, para criar micro rugosidade associada à redução da energia livre em superfície de ligas de alumínio (AA100 e AA3105), foi empregado um método químico de duas etapas, compreendendo ataque em solução alcalina e imersão em solução etanólica contendo ácido láurico. A caracterização das superfícies incluiu medidas de ângulo de contato, microscopia eletrônica de varredura, ensaios de autolimpeza, de fluutuabilidade e polarização potenciodinâmica em solução salina. Os resultados obtidos indicaram que somente a liga AA3105 adquiriu características super-hidrofóbicas (ângulo de contato de $152 \pm 1^\circ$), autolimpante e com boa fluutuabilidade em água. Constatou-se a presença de cavidades, orifícios e fissuras na superfície, elevação do potencial de pite e redução nas densidades de corrente. Concluiu-se que é possível obter superfícies superhidrofóbicas, autolimpantes e anticorrosivas em certas ligas de alumínio através de um método químico simples e *ecofriendly*.

Palavras-chave: ácido láurico, ligas de alumínio, superfícies super-hidrofóbicas, corrosão.

INTRODUÇÃO

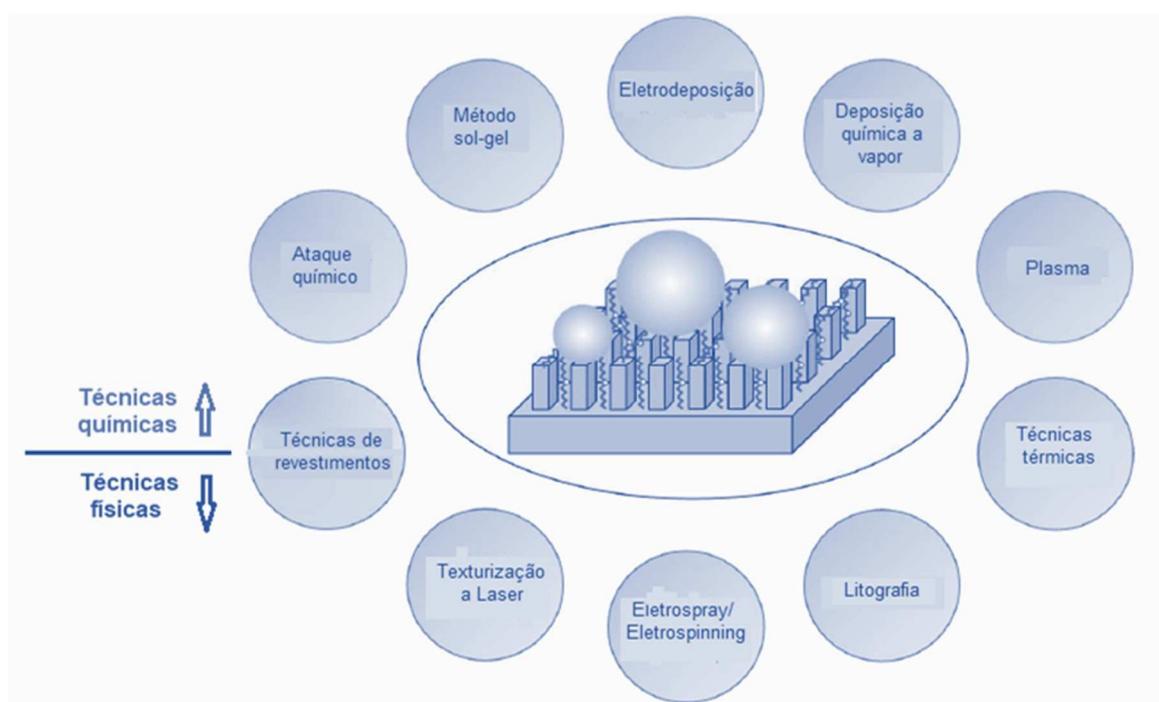
O aço e o alumínio são metais propensos à corrosão, o que é um problema significativo que o mundo da ciência e da engenharia enfrenta hoje uma vez que peças e componentes fabricados com estes metais são encontrados em praticamente todos os setores industriais, incluindo transporte (automotivo, aeroespacial, marítimo), construção (estradas, habitações, edifícios), médico (implantes biomédicos, cirurgia reconstrutiva e próteses) e de defesa (jatos, tanques, mísseis, munições e armas de fogo) (1). No caso do alumínio e suas ligas sua ampla aplicação é justificada por algumas de suas propriedades como baixa densidade, alta plasticidade e elevada condutividade térmica e elétrica, além de um custo relativamente baixo. No entanto, esses metais são quimicamente ativos em ambientes agressivos de elevada umidade, de modo que o desenvolvimento de tecnologias capazes de fabricar superfícies de substrato de alumínio com excelente capacidade de repelir a água uma solução atraente e eficaz contra a corrosão (2).

Revestimentos hidrofóbicos e super-hidrofóbicos são uma classe de revestimentos baseados na capacidade de repelir umidade, água e soluções aquosas. Esses revestimentos podem ser criados com o encapsulamento de espécies funcionais, mudanças estruturais na camada mais externa do revestimento, com a formação de camadas hierárquicas, ou alterando a composição química geral do revestimento. O “efeito folha de lótus” é um dos efeitos naturais mais eficazes superfícies super-hidrofóbicas (SHS), e isso pode ser artificialmente produzido através de várias rotas (1).

Geralmente, superfícies com ângulo de contato com a água (WCA) maior que 150° e um ângulo de deslizamento (SA) menor que 10° são definidas como SHS (2). A alteração da molhabilidade da superfície metálica de hidrofílica a superhidrofóbica, minimiza a área de contato entre a solução e o substrato, e as correntes de corrosão são drasticamente reduzidas em ambientes corrosivos, tornando-se eficazes na prevenção da corrosão (3). Adicionalmente, controlar a umidade das superfícies é uma questão relevante para muitas áreas da tecnologia, pois além de repelir a água e mitigar a corrosão aquosa, as SHS podem apresentar outras propriedades de interesse como flutuabilidade, autolimpeza e anticongelamento, bem como dificultar a aderência de microrganismos como bactérias (4)(5).

As técnicas para fabricar SHS podem ser divididas em duas categorias: fabricar uma superfície rugosa a partir de um material de baixa energia superficial e modificar uma superfície rugosa com um material de baixa energia superficial (4). Em outras palavras, a super-hidrofobicidade é determinada pela superfície de baixa energia e rugosidade em escala micro/nanométrica. Desta forma as SHS artificiais são comumente obtidas construindo uma estrutura hierárquica em uma superfície baixa energia, ou com a fixação de materiais de baixa energia de superfície em uma superfície rugosa (2). Frazan et al. (6) resumiu as diferentes técnicas de fabricação das SHS como mostrado na Figura 1. Os métodos químicos mais comuns são ataque químico, síntese hidrotérmica, processamento sol-gel e método eletroquímico, podendo empregar uma ou mais etapas (2).

Figura 1 - Visão geral das técnicas de fabricação das SHS.
(Adaptado de Frazan et al. (6)).



No presente estudo, um procedimento químico de duas etapas, baseado no método proposto por Xie e Li (7) para obtenção de superfícies super-hidrofóbicas, foi efetuado nas ligas AA1100 e AA3105 e avaliado por diferentes técnicas.

MATERIAIS E MÉTODOS

Materiais

Os reagentes químicos utilizados no estudo foram: ácido láurico p.a. (Dinâmica), cloreto de sódio p.a. (Anidrol), etanol absoluto (Neon) e hidróxido de sódio p.a. (Neon). As amostras testadas foram chapas de alumínio das ligas AA1100 H14, e AA3105 H16, cortadas nas dimensões de 20 mm x 50 mm x 0,8 mm, cuja química nominal é apresentada na Tabela 1.

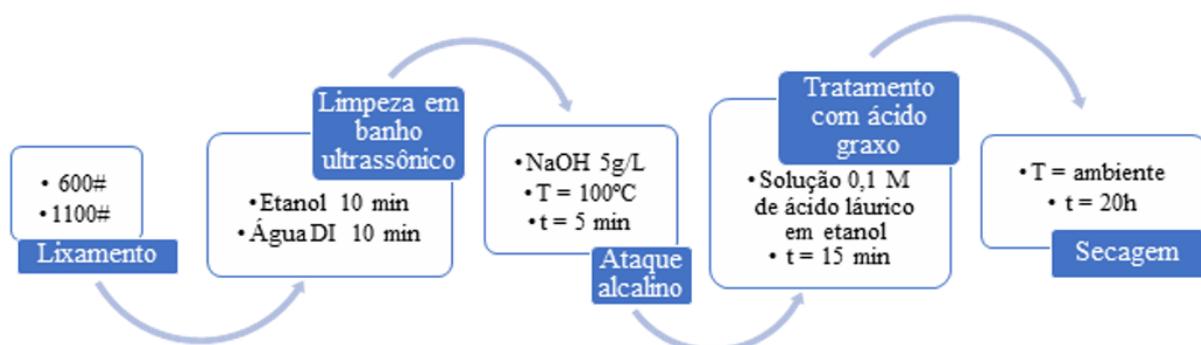
Tabela 1. Composição química nominal, características e aplicações das ligas de alumínio.

Liga	Composição (% massa)
AA1100	99 Al (min.); 1,0 Si+Fe; 0,05-0,20 Cu; 0,05 Mn; 0,10 Zn; 0,15 outros.
AA3105	96,25 Al (min.); 0,60 Si; 0,70 Fe; 0,30 Cu; 0,30-0,80 Mn; 0,20-0,80 Mg; 0,40 Zn; 0,15 outros.

Preparação das amostras

As amostras foram submetidas a um processo para criar rugosidade (lixamento e ataque químico) seguido de tratamento para abaixamento da energia livre de superfície com ácido láurico, como especificado na Figura 2.

Figura 2 - Sequência e condições do tratamento efetuado nas ligas de alumínio.



Ensaio de caracterização

Para a determinação da hidrofobicidade da superfície através da medida do ângulo de contato (θ), foi empregado um dispositivo acoplado a um microscópio digital Vedo VD3035. Uma gota de água deionizada ($\pm 2 \mu\text{L}$) foi colocada na superfície das amostras e o seu ângulo de contato medido com o *software*

Measurement, sendo apresentados os valores médios obtidos para seis medidas em três diferentes locais das amostras.

Para observar as variações morfológicas na superfície das amostras, foram conduzidas análises por microscopia eletrônica de varredura (MEV) em um microscópio Zeiss EVO MA10, com voltagem de 10 kV. As amostras receberam um fino revestimento de ouro antes de serem analisadas.

Ainda visando analisar a capacidade de repelir a água, foi realizado o ensaio de fluatibilidade, comparando com o comportamento das amostras sem tratamento (apenas lixadas e desengraxadas) e das amostras tratadas. Para isto foi utilizada uma placa de Petry contendo água deionizada onde a amostra foi cuidadosamente posicionada horizontalmente. A permanência da amostra na superfície indica a sua capacidade de flutuação. Posteriormente as amostras foram impulsionadas para submersão a fim de avaliar se emergiam novamente.

A capacidade de autolimpeza é uma das características esperadas de ser alcançada com uma superfície super-hidrofóbica. Para analisar esse fenômeno, foi conduzido um teste de sujidade. Para esse ensaio, foi usado pó de giz sobre a superfície das amostras, posicionadas no recipiente com uma leve inclinação, e aplicado um jato de água nas amostras como o auxílio de uma seringa.

A resistência à corrosão das amostras foi investigada através de curvas de polarização potenciodinâmicas (PDC) empregando um potenciostato/galvanostato Metrohm μ Stat-i 400s e uma célula eletroquímica de três eletrodos, sendo a amostra o eletrodo de trabalho, Ag/AgCl o eletrodo de referência e um fio de platina o contra eletrodo. O volume de solução de NaCl 3,5%(m/v) comportado pela célula era de 100 mL e a área de teste da amostra limitada em 0,61 cm². Os ensaios foram conduzidos em triplicatas, à temperatura ambiente, sem agitação e sob aeração natural, na faixa de potencial de -1,6 V a -0,4 V, com varredura de 0,01 V/s.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

As Figuras 3 e 4 mostram a morfologia da superfície e o ângulo de contato obtidos após o tratamento. Para ambas as ligas o tratamento efetuado proporcionou aumento do ângulo de contato em relação à amostra sem tratamento (apenas lixada e desengraxada), a qual apresentou ângulo médio em torno de 75°. A liga AA1100 permaneceu hidrofílica pois seu ângulo de contato foi inferior a 90°, já a AA3105 atingiu a super-hidrofobicidade, com ângulo de contato superior a 150°.

Figura 3 – Imagem de MEV (à esquerda) e do ângulo de contato (à direita) da liga AA1100 tratada.

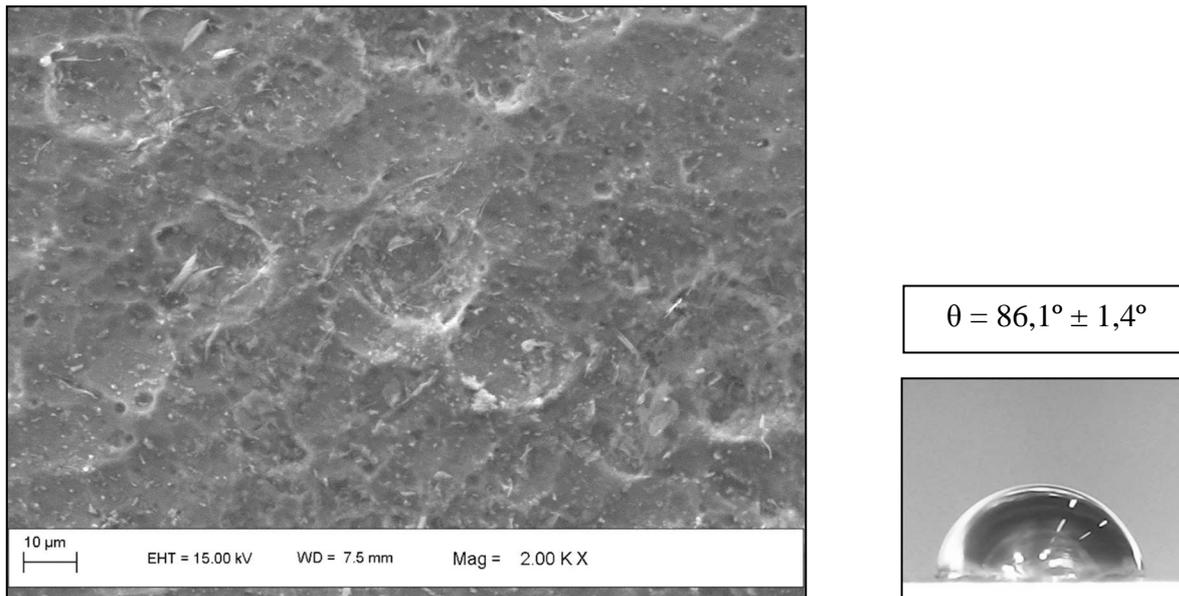
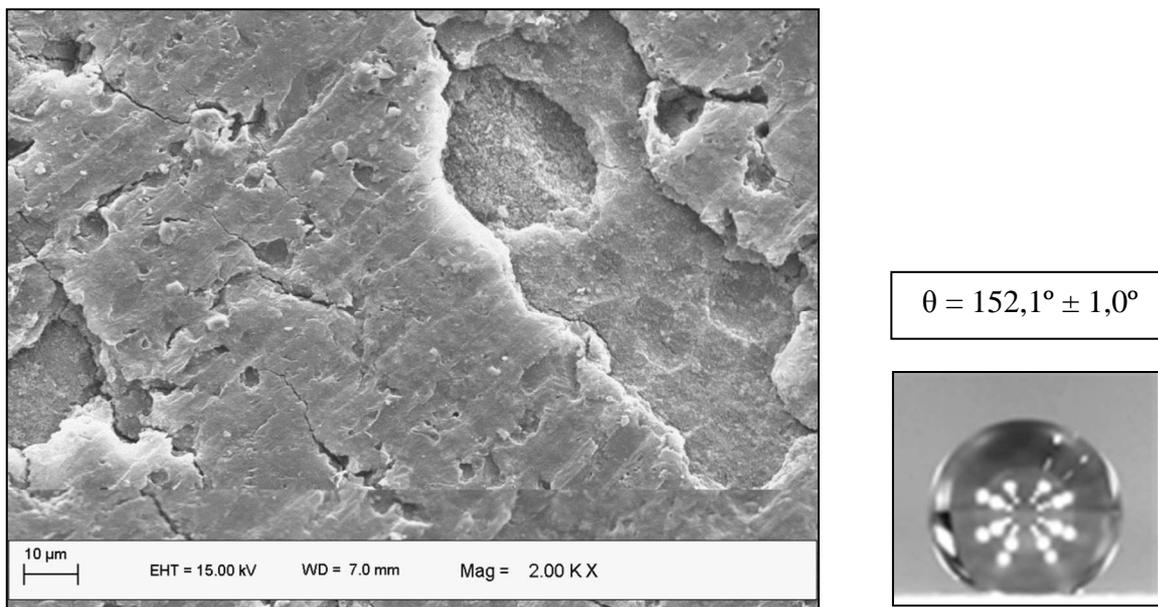


Figura 4 – Imagem de MEV (à esquerda) e do ângulo de contato (à direita) da liga AA3105 tratada.



As superfícies das amostras ficaram bastante atacadas devido à etapa de ataque alcalino, onde o hidróxido de sódio atuou criando uma rugosidade superficial. Macroscopicamente, a AA3105 apresentou uma superfície aparentemente mais atacada, de forma não uniforme com aparência em linhas, possivelmente seguindo a

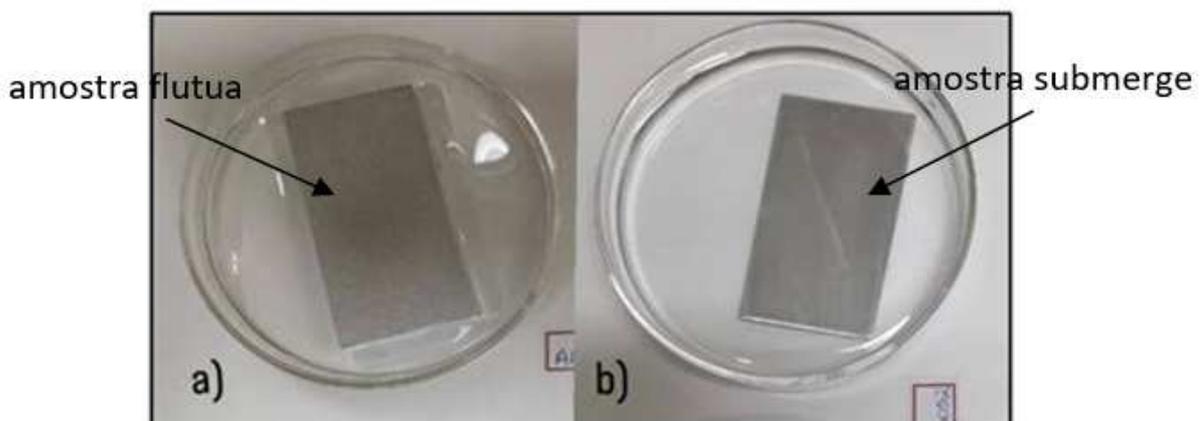
direção do lixamento. Diferentemente da AA1100, a imagem de MEV para a AA3105 mostra uma superfície irregular, com fissuras, orifícios e cavidades de formatos e tamanhos diversos. Tais micro irregularidades possibilitam uma maior rugosidade superficial, o que contribui para o aumento da hidrofobicidade da superfície metálica.

As Figuras 5 e 6 mostram o resultado do ensaio para avaliar a capacidade de flutuar em água.

Figura 5 – Ensaio de flutuabilidade das amostras AA1100: (a) amostra tratada e (b) amostra sem tratamento.



Figura 6 – Ensaio de flutuabilidade das amostras AA3105: (a) amostra tratada e (b) amostra sem tratamento.



Como é possível constatar, as amostras tratadas flutuaram na água, enquanto as sem tratamento afundaram completamente. É importante salientar que após serem forçadas a submergirem, mesmo as amostras tratadas não voltaram a flutuar novamente, permanecendo no fundo do recipiente, indicando possível perda da super-hidrofobicidade.

A fim de explorar a eficácia da autolimpeza da superfície da amostra, uma pequena quantidade de água deionizada foi jateada sobre a superfície posicionada levemente inclinada contendo pó de giz, sendo os resultados mostrados nas Figuras 7 e 8.

Figura 7 – Aspecto das amostras da liga AA1100 tratada (à esquerda) e sem tratamento (à direita): (a) antes e (b) após o ensaio de autolimpeza. Nota-se que em (b) uma película de água com pó de giz permanece sobre a superfície.

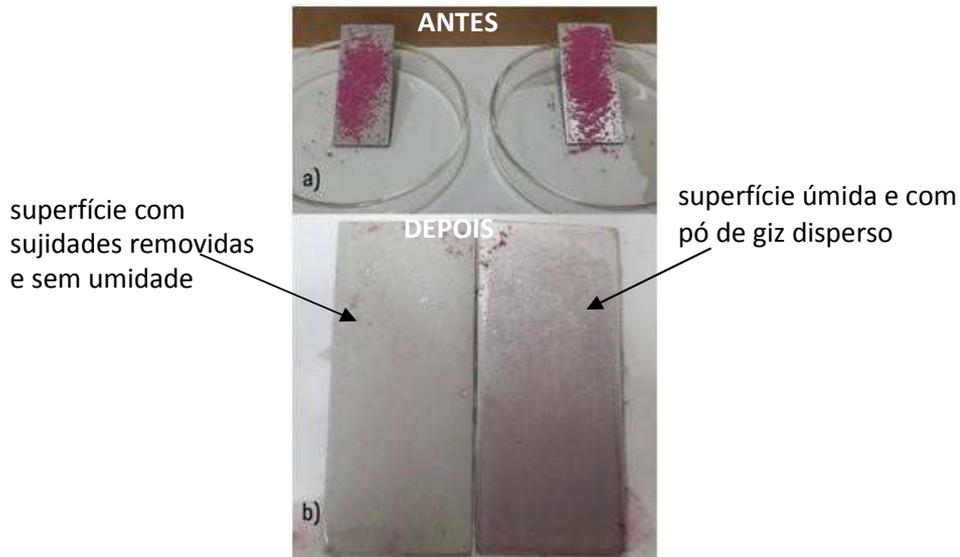


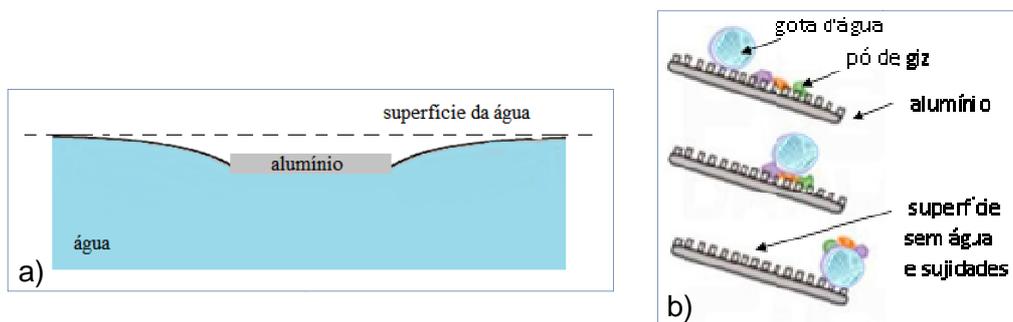
Figura 8 – Aspecto das amostras da liga AA3105 tratada (à esquerda) e sem tratamento (à direita): (a) antes e (b) após o ensaio de autolimpeza. Nota-se que em (b) uma película de água com pó de giz permanece sobre a superfície.



Os resultados mostraram que as ligas AA1100 e AA3105 tratadas demonstraram boas características de autolimpeza, removendo totalmente as sujidades (pó de giz) e mantendo a superfície isenta de umidade. Nas amostras sem tratamento a superfície permaneceu molhada e com resíduos de pó de giz.

A Figura 9 representa os fenômenos observados nos ensaios para avaliação das propriedades de fluatibilidade e de autolimpeza. As amostras tratadas flutuaram na água e o pó de giz foi rapidamente removido da superfície que também repeliu a água, demonstrando um desempenho favorável de autolimpeza. O “efeito lótus” é o nome dado a este fenômeno (8), e seu modelo pode ser representado pela Figura 9(b). A existência deste efeito pode proteger eficazmente a superfície da peça em ambientes de trabalho adversos. Diferentemente das ligas não tratadas, as quais submergiram em água e o pó de giz (material particulado) permaneceu na superfície das amostras.

Figura 9 - Representação dos efeitos observados nos ensaios (a) de fluatibilidade e (b) de autolimpeza, para as ligas de alumínio tratadas.



O ensaio de polarização potenciodinâmica foi realizado para avaliar o efeito de proteção à corrosão proporcionado pelo tratamento efetuado nas ligas de alumínio em solução de NaCl 3,5%(m/v) e mostrado nas Figuras 10 e 11. Para ambas as ligas tratadas, foi observado redução nos valores de densidade de corrente, restringindo as reações anódicas e catódicas do processo corrosivo. Em relação às amostras sem tratamento, a elevação do potencial de corrosão (E_{corr}) e do potencial de pite (E_p) foi constatado para AA1100, enquanto para AA3105 houve um deslocamento do E_{corr} para valores mais negativos (ativos), mas também com uma pequena elevação do E_p . O deslocamento do E_{corr} para valores mais anódicos e redução nos valores de densidade de corrente é o comportamento esperado quando

obtem-se um revestimento super-hidrofobico. Contudo, em nosso estudo, a AA3105 mostrou um comportamento adverso com relação ao E_{corr} . Evidentemente, a influencia da composicao e microestrutura das ligas em estudo teve efeito marcante no resultado e, embora o tratamento efetuado não tenha tornado a superficie da liga AA1100 super-hidrofobica, a tendencia termodinamica a corroer e a cinetica da corrosao foram visivelmente reduzidas.

Figura 10 - Curvas de polarizacao potenciodinamicas em NaCl 3,5%(m/v) para a liga AA1100 tratada e sem tratamento.

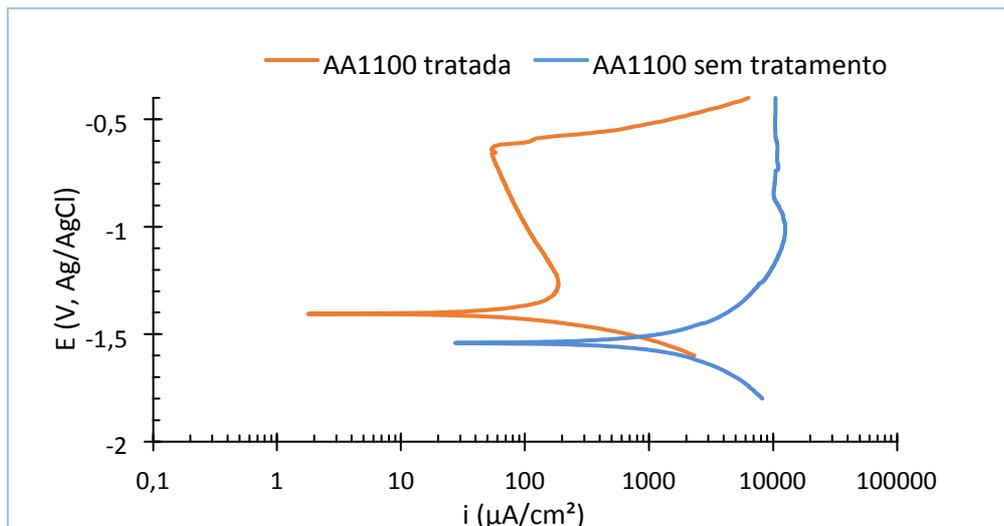
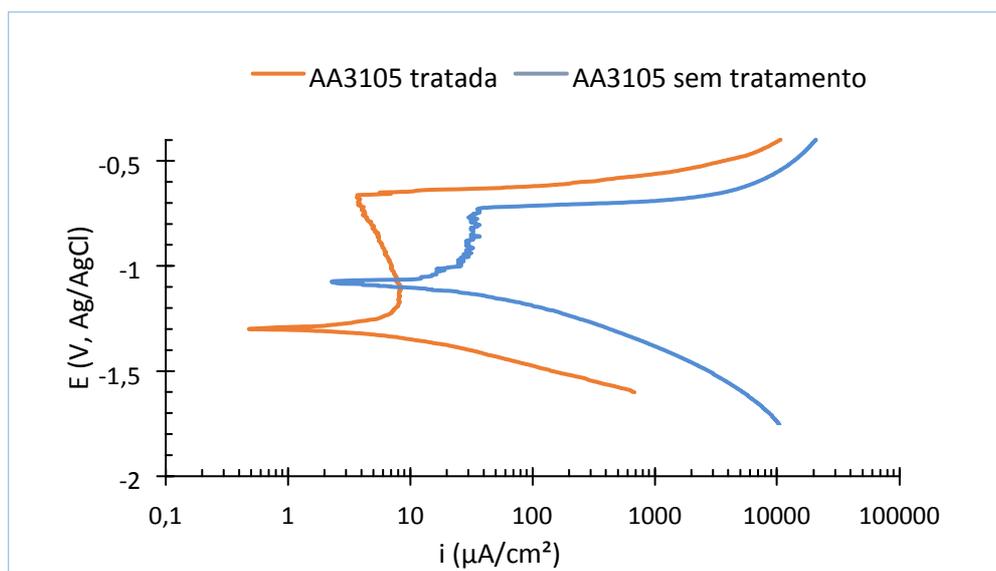


Figura 11 - Curvas de polarizacao potenciodinamicas em NaCl 3,5%(m/v) para a liga AA3105 tratada e sem tratamento.



CONCLUSÃO

A composição e microestrutura das ligas de alumínio afetam de forma significativa a resposta ao tratamento selecionado para fabricar SHS nestas ligas. Este efeito já fica evidente pelo aspecto macroscópico da superfície após o tratamento, além das demais características morfológicas constatadas na microscopia eletrônica. O tratamento efetuado proporcionou a obtenção de SHS para a liga AA3105 ($\theta > 150^\circ$), mas não para a liga de alumínio comercial (AA1100). Contudo, melhorias na capacidade de autolimpeza, flutuabilidade em água e resistência à corrosão em solução de NaCl foram obtidas para as duas ligas investigadas.

Certamente ainda são necessários estudos futuros a fim de aumentar da estabilidade das SHS, sua resistência mecânica e *scale-up*. Alternativamente, funcionalidades de *self-healing* e/ou inibidores de corrosão podem ser introduzidos para o projeto de superfícies super-hidrofóbicas inteligentes que podem reparar seu desempenho anticorrosivo de forma autônoma ou com mínima intervenção externa.

AGRADECIMENTOS

Os autores são gratos ao apoio financeiro recebido da FAPERGS, através do Edital PqG 05/19/2551-0001881-9, a CAPES/PROEX 23038.00341/2019-71 e ao CNPq pelas bolsas de iniciação científicas, e aos laboratórios LACER e LAPOL da UFRGS por disponibilizarem sua infraestrutura para a realização das análises de microscopia eletrônica.

REFERÊNCIAS

1. MANOJ, A.; RAMACHANRAN, R.; MENEZES, P. L. Self-healing and superhydrophobic coatings for corrosion inhibition and protection. THE INTERNATIONAL JOURNAL OF ADVANCED MANUFACTURING TECHNOLOGY, v. 106, p. 2119, 2020. doi.org/10.1007/s00170-019-04758-z.
2. XIAO, X; XIE, W.; Ye, Z. Preparation of corrosion-resisting superhydrophobic surface on aluminium substrate. SURFACE ENGINEERING, v. 35:5, p. 411, 2019. Doi.org/10.1080/02670844.2018.1433775.
3. PANDA, B. Corrosion resistant superhydrophobic aluminum alloy: A review. IOP CONFERENCE SERIES: MATERIALS SCIENCE AND ENGINEERING, v. 1017, p. 012008, 2021. doi:10.1088/1757-899X/1017/1/012008.

4. MA, M.; HILL, R. M. Superhydrophobic surfaces. *CURRENT OPINION IN COLLOID & INTERFACE SCIENCE*, v. 11, p. 193, 2006. Doi: 10.1016/j.cocis.2006.06.002
5. SILVA, R. G. C.; MALTA, M. I. C.; CARVALHO, L. P.; SILVA, J. J.; SILVA FILHO, W. L. C.; OLIVEIRA, S. H.; ARAUJO, E. G.; URTIGA FILHO, S. L.; VIEIRA, M. R. S. Low-cost superhydrophobic coating on aluminum alloy with self-cleaning and repellency to water-based mixed liquids for anti-corrosive applications. *SURFACE AND COATINGS TECHNOLOGY*, v. 457, p. 129293, 2023. doi.org/10.1016/j.surfcoat.2023.129293.
6. FARZAN, M., BEITOLLAHPOOR, M.; SOLOMON, S.; ASHBAUGH, H. S.; PESIKA, N. S. Advances in the fabrication and characterization of superhydrophobic surfaces inspired by the Lotus leaf. *BIOMIMETICS*, v. 7, p. 196, 2022. doi.org/10.3390/biomimetics7040196.
7. XIE, D.; LI, W. A novel simple approach to preparation of superhydrophobic surfaces of aluminum alloys. *APPLIED SURFACE SCIENCE*, v. 258, p. 1004, 2011. doi: 10.1016/j.apsusc.2011.07.104.
8. LUO, T.; XU, P.; GUO, C. Controllable construction and corrosion resistance mechanism of durable superhydrophobic micro-nano structure on aluminium alloy surface. *SUSTAINABILITY*, v. 15, p. 10550, 2023. doi.org/10.3390/10.3390/su151310550.

USE OF LAURIC ACID IN OBTAINING SUPERHYDROPHOBIC SURFACES IN AA1100 AND AA3105 ALLOYS

ABSTRACT

To meet the need for metallic components with better performance and service life, technologies have been developed to obtain superhydrophobic surfaces. In this study, in order to create micro roughness associated with a reduction in free energy on the surface of aluminum alloys (AA100 and AA3105), a two-step chemical method was used, comprising conditioning in an alkaline solution and immersion in an ethanolic solution of lauric acid. Surface characterization included contact angle measurements, scanning electron microscopy, self-cleaning tests, buoyancy tests and potentiodynamic polarization in saline solution. The results showed that only the AA3105 alloy had superhydrophobic characteristics (contact angle of $152\pm 1^\circ$), was self-cleaning and had good buoyancy in water. The presence of cavities, pits and cracks on the surface, increased pitting potential and reduced current densities were found. It was concluded that it is possible to obtain superhydrophobic, self-cleaning and anti-corrosive surfaces on certain aluminum alloys using a simple and environmentally friendly chemical method.

Keywords: lauric acid, aluminum alloys, superhydrophobic surfaces, corrosion.