



## Processos ecoamigáveis de fabricação de superfícies super-hidrofóbicas em alumínio

Sara Luiza Petry<sup>1</sup>, Otávio Luis Barreiros<sup>2</sup>, Júlia Thais Decker<sup>3</sup>,  
Eduardo Luis Schneider<sup>4</sup>, Lisete Cristine Scienza<sup>5</sup>

<sup>1</sup>Universidade Federal do Rio Grande do Sul (saraluzapetry@gmail.com)

<sup>2</sup>Universidade Federal do Rio Grande do Sul (luisotaviobarreiros@gmail.com)

<sup>3</sup>Universidade Federal do Rio Grande do Sul (juliadecker@gmail.com)

<sup>4</sup>Universidade Federal do Rio Grande do Sul (prof.eduardo@ufrgs.br)

<sup>5</sup>Universidade Federal do Rio Grande do Sul (lisete.scienza@ufrgs.br)

### Resumo

Superfícies super-hidrofóbicas existem na natureza, seja em plantas ou animais, e devido às suas propriedades autolimpantes, anticorrosivas e anticongelantes, entre outras, vêm sendo sinteticamente produzidas por diferentes técnicas nos mais variados materiais. Tratamentos químicos têm sido considerados pela sua simplicidade, versatilidade e baixo custo, que, dependendo das substâncias empregadas e/ou produzidas, podem ser facilmente enquadrados como tecnologias limpas de tratamento de superfícies metálicas. Neste trabalho, processos ecoamigáveis de fabricação de superfícies super-hidrofóbicas (SHS) foram aplicados em alumínio AA1100 H14 e avaliados através de medidas de ângulo de contato (CA). O melhor resultado foi obtido empregando um tratamento de superfície de duas etapas, considerando o uso de água em ebulição e uma solução aquosa de dimetilformamida e ácido esteárico, o qual possibilitou atingir um CA > 150°, caracterizando a super-hidrofobicidade da superfície.

Palavras-chave: Superfícies super-hidrofóbicas. Alumínio. Tratamento de superfície.

Área Temática: Tecnologias Ambientais.

## Ecofriendly superhydrophobic surface manufacturing processes on aluminium

### Abstract

*Superhydrophobic surfaces exist in nature, whether in plants or animals, and due to their self-cleaning, anticorrosive and antifreeze properties, among others, they have been synthetically produced by different techniques on the most varied materials. Chemical treatments have been considered for their simplicity, versatility and low cost, which, depending on the used/produced substances, can be easily classified as clean technologies for the treatment of metallic surfaces. In this work, environmentally friendly superhydrophobic surface (SHS) fabrication processes were applied to aluminium AA1100 H14 and evaluated by means of contact angle (CA) measurements. The best result was obtained with a two stages surface treatment considering the use of boiling water and an aqueous solution of dimethylformamide and stearic acid, which made it possible to reach CA > 150°, characterizing the superhydrophobicity of the metal surface.*

*Key words: Superhydrophobic surfaces. Aluminum. Surface treatment.*

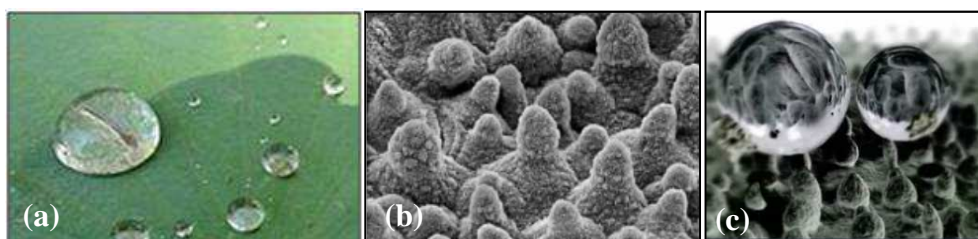
*Theme Area: Environmental technologies.*



## 1 Introdução

Na natureza, os principais objetivos das camadas super-hidrofóbicas em plantas, insetos e animais, são evitar o acúmulo de água, ter baixa adesão a substâncias estranhas e, às vezes, desencorajar o crescimento microbiano, possibilitando a sua sobrevivência no meio ambiente usando várias estratégias (NGUYEN-TRI et al., 2019). Estas estratégias incluem, por exemplo, as propriedades autolimpantes observadas em plantas (*nelumbo nucifera*, *senecio cineraria cirrus*, *strelitzia reginae*, *asparagus setceus*, *salvinia biloba*, *salvinia molesta*), animais capazes de escalar superfícies verticais ou caminhar sobre a água, as propriedades antirreflexo dos olhos da mariposa e antiembaçante dos olhos de mosquitos, a cor estrutural das asas de borboleta para afastar predadores e o poder bactericida das asas da cigarra (DARMANIN et al., 2013). Talvez a folha de lótus (*nelumbo nucifera*), Figura 1, seja o modelo mais conhecido pela sua extraordinária repelência à água e estabilidade, cuja estrutura de papiloses em micro/nanoescala é capaz de reter uma grande quantidade de ar, diminuindo consideravelmente a área de superfície que entra em contato com a água (RAM et al., 2019).

Figura 1- (a) Gota d'água sobre uma folha de lótus, (b) imagem de microscopia eletrônica de varredura de papiloses na folha de lótus e (c) gotas d'água sobre as papiloses. (Adaptado de ENSIKAT et al., 2011)



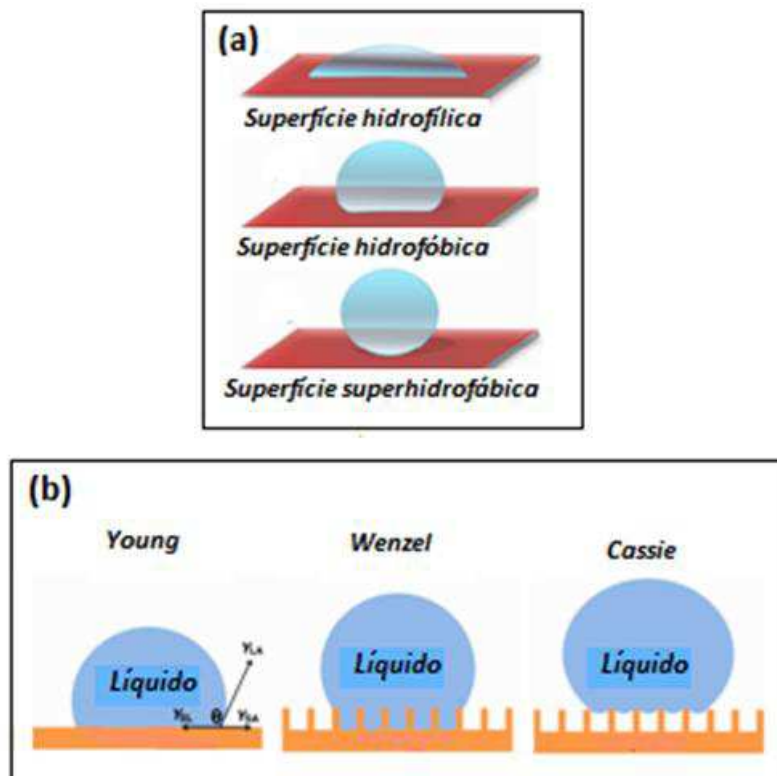
Assim, inspirado na natureza, a ideia básica para gerar superfícies super-hidrofóbicas artificiais é criar nano-/microasperidades, juntamente com modificação da composição química das superfícies (redução da energia livre) (MANOHARAN, 2019). As propriedades de superfície de materiais super-hidrofóbicos estão atraindo cada vez mais atenção e têm sido estudadas para aplicações potenciais como autolimpeza, baixa adesão, antimanchas, redução de arraste, antigelo e antiembaçamento (RYUS-AYRA et al., 2019).

Superfícies super-hidrofóbicas (SHS) podem ser produzidas em diferentes materiais, tais como tecidos, vidros, metais, nanotubos de carbono, semicondutores, polímeros, etc. (CHEN et al., 2017). Os metais são materiais de engenharia muito importantes e insubstituíveis em muitos campos industriais. As ligas de alumínio e de ferro são as mais utilizadas a nível industrial; na construção civil, na indústria automotiva e aeroespacial, entre outras. Desta forma, com o recurso exclusivo de repelência à água das SHS, elas também são capazes de reduzir a deterioração de superfícies metálicas causada pela corrosão em meio aquoso. Ao reduzir a área e o tempo de contato com a água, ou ainda formar películas de barreira de ar adicionais, as SHS podem minimizar a interação entre substratos metálicos e espécies aquosas corrosivas, proporcionando excelente desempenho anticorrosivo (ZHANG et al., 2016).

O parâmetro mais útil usada para classificar materiais super-hidrofóbicos é o ângulo de contato (CA), designado por  $\theta$ , entre a superfície do material e uma gota de água; um  $CA > 150^\circ$  caracteriza um comportamento super-hidrofóbico,  $90^\circ < CA < 150^\circ$  um comportamento hidrofóbico e  $CA < 90^\circ$  uma superfície hidrofílica, como ilustra a Figura 2(a) (LATTHE et al., 2014). A super-hidrofobicidade em superfícies sólidas pode ser explicada pelos modelos de Young, Wenzel e Cassie (ou ambos), como ilustrado na Figura 2(b) (ZHANG et al., 2016).



Figura 2 - (a) Ilustração representativa de uma superfície hidrofílica, hidrofóbica e super-hidrofóbica (Adaptado de LATTHE, 2014); e (b) ilustração dos modelos de Young, Wenzel e Cassie para uma superfície super-hidrofóbica (Adaptado de ZHANG et al., 2016)



Atualmente, há uma infinidade de métodos para fabricar SHS, como corrosão química, sol-gel, anodização, molde, deposição de vapor, gravação a laser, eletrodeposição, etc. Esses métodos visam a construção de estruturas rugosas e de baixa energia superficial na superfície do substrato, que são duas condições necessárias para que a superfície permaneça super-hidrofóbica (LIU et al., 2022).

Buscando a facilidade, versatilidade, custo atraente e sem o uso de equipamentos sofisticados, métodos químicos vem sendo considerados na obtenção de SHS em ligas de alumínio. Embora muitos destes métodos empregam substâncias perigosas, tóxicas, poluentes (compostos de flúor, álcalis e ácidos fortes) ou de custo elevado (compostos à base de silanos), vários pesquisadores (CHEN et al, 2017; ESCOBAR et al., 2014; FENG et al., 2016; LOMGA et al., 2017; ZHU et al., 2018) têm proposto processos considerados "verdes", ou seja, compatíveis com o meio ambiente. No presente estudo, alguns métodos empregados foram adaptados dos métodos descritos na literatura com o objetivo de selecionar o método mais promissor para a obtenção de SHS em na liga de alumínio comercial AA1100 H14.

## 2 Materiais e Métodos

### 2.1 Materiais

O Quadro 2 especifica os materiais e equipamentos empregados no estudo.



Quadro 2 - Materiais e equipamentos utilizados

<b>Substrato:</b> Chapas de alumínio comercial AA1100 H14(3,6 cm x 6,2 cm, x 0,1 cm)	
<b>Reagentes - Marca</b>	<b>Equipamentos - Marca/modelo</b>
Etanol absoluto p.a. - Neon Acetona p.a. – Química Moderna Ácido esteárico p.a. - Dinâmica Ácido láurico p.a. - Dinâmica N,N, Dimetilformamida p.a. - Neon Ácido clorídrico 37% p.a. – Neon Hidróxido de sódio p.a. - Neon N,N, Dimetilformamida p.a. - Neon	Banho-maria Inovamaq Banho ultrassônico - Bumafer (30-50W) Microscópio Digital - Vedo VD3035 Agitador/aquecedor magnético - SH-2 Estufa - SSA SolidSteel Minibalança digital- Newcalox ( $\pm 0,001$ g) Secador ar quente/frio - Sonar SN 3800

## 2.2 Métodos

### 2.2.1 Tratamento do substrato

As etapas empregadas nos diferentes tratamentos testados estão descritas a seguir:

a) Método I (baseado em ZHU et al., 2018)

As amostras do substrato foram lixadas com lixas de granulometrias de #600 e #1000 e desengraxadas em banho ultrassônico com acetona e etanol, por 2 min cada, repetindo o processo duas vezes. As amostras foram imersas em solução de tratamento (30 mL etanol + 30 mL de água DI + 0,100 g de ácido esteárico), em banho-maria a 60°C e sob agitação magnética por 60, 120 e 180 min. Após o tempo de imersão se completar, as amostras foram enxaguadas em ultrassom com água deionizada (DI) e etanol, por 1 minuto cada, na potência de 30 W, repetindo o processo duas vezes. A secagem foi realizada sob fluxo de ar frio e realizada a medida do ângulo de contato.

b) Método II (baseado em CHEN et al., 2017)

As amostras foram lixadas utilizando lixas de granulometrias de #600, #1000 e #1500, nesta ordem, sendo apenas uma face de cada amostra foi lixada, deixando a outra parte intacta. Foi preparada uma solução contendo 75 mg de ácido esteárico dissolvidos em 20 mL de água e aquecida em banho-maria à temperatura de 75°C. Após a dissolução completa, foi adicionado 0,5 mL de uma solução de ácido clorídrico 0,3 M. As amostras foram imediatamente submersas nesta solução onde permaneceram por 75 minutos em 75°C. Após este tempo, uma das amostras foi enxaguada em etanol e outra em água, seguindo-se para secagem em um fluxo de ar quente ( $\pm 70^\circ\text{C}$ ) por cerca de 3 min. Após a secagem mediu-se de ângulo de contato.

d) Método III (baseado em LOMGA et al., 2017)

As amostras foram lixadas com lixas de #320, #600 e #1000, sendo posteriormente desengraxadas em banho ultrassônico com acetona e etanol, nesta ordem, durante 2 min cada, repetindo este processo por três vezes. Após o desengraxe, as amostras foram lavadas com água DI, a fim de remover resíduos de solvente, e então em solução de NaOH 8 g/L, por 1 h. Em sequência, as amostras foram enxaguadas em banho ultrassônico, intercalando acetona e



etanol, durante 2 min, repetindo o processo três vezes, e então foram imersas em solução de ácido láurico (ou ácido esteárico) e etanol, concentração de 40 g/L, durante 30 min. Para avaliar o efeito do processo de secagem, uma das amostras foi seca sob fluxo de ar frio e a outra em estufa a 80°C durante 1 h, sendo medido o ângulo de contato.

e) Método IV (baseado em ESCOBAR e LLORCA-ISERN, 2014)

Uma das faces de cada amostra foi lixada utilizando lixas de granulometrias de #220, #400, #600 e #1200, e então desengraxadas por imersão em etanol e água, em banho ultrassônico, por 10 min cada. Após o banho ultrassônico, as amostras foram secas em fluxo de ar frio. Com as amostras secas foram imersas em solução de 30% HCl em etanol + 30 g/L de ácido láurico durante 10 min a 50°C. As amostras foram enxaguadas em etanol e água DI secas em estufa durante 30 min a 80°C. O ângulo de contato foi medido após 24 h de exposição ao ar.

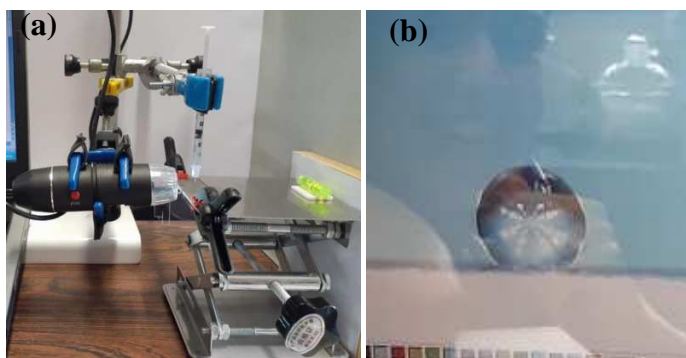
f) Método V (baseado em FENG et al., 2016)

Amostras foram lixadas utilizando papéis de granulometrias de #600, #1000 e #1500, nesta ordem; apenas uma face de cada amostra foi lixada, deixando a outra parte intacta. Em banho ultrassônico, as amostras foram desengraxadas durante 10 minutos em imersões de etanol, acetona e água DI, nesta ordem, uma vez para cada solvente. Após o desengraxe, as amostras foram imersas em água fervente durante 5 minutos. A solução de tratamento foi 1:1 de água e dimetilformamida com a adição de 10 mmol de ácido esteárico. As soluções foram mantidas a uma temperatura de 65°C por cerca de 8 h e em temperatura ambiente no restante do tempo, sendo as amostras retiradas após 18 h de imersão. A solução 1:1 de etanol e dimetilformamida foi usada para o enxague. A secagem foi feita em estufa a 80°C por 1 h, seguindo-se para a medição do ângulo de contato.

### 2.2.2 Medidas de ângulo de contato estático

Neste ensaio, uma gota de água deionizada ( $\pm 2 \mu\text{L}$ ) foi colocada na superfície das amostras e o seu ângulo de contato ( $\theta$ ) foi medido com a finalidade de avaliar o grau de hidrofobicidade das superfícies tratadas. As imagens foram captadas por meio de um aparato (Figura 3) desenvolvido no LAMATES/UFRGS e medidas com o *software* Measurement. Foram efetuadas cerca de seis medidas em três diferentes pontos das amostras, sendo apresentados os valores médios obtidos.

Figura 3 -(a) Aparato desenvolvido no LAMATES/UFRGS e (b) exemplo de imagem capturada na tela do computador para as medidas de ângulo de contato





## 2 Resultados

Os valores médios dos ângulos de contato obtido pelos diferentes métodos testados são apresentados no Quadro 3.

Quadro 3 - Resultados dos diferentes tratamentos efetuados

Método	Variações	$\theta$ (°)	Observações
I	Tempo de imersão - 60 minutos	121,8	Aspecto da solução a frio: leitoso (emulsão) Aspecto da solução aquecida: o ácido graxo fundido permaneceu sobrenadante (Figura 4).
	Tempo de imersão - 120 minutos	113,6	
	Tempo de imersão - 180 minutos	114,2	
II	Enxague em etanol - face lixada	97,9	Superfície com manchas esbranquiçadas. A solução permaneceu com ácido graxo sobrenadante mesmo quando aquecida, que solidificou ao resfriar(Figura 5).
	Enxague em etanol - face não lixada	68,9	
	Enxague em água DI - face lixada	75,7	
	Enxague em água DI - face não lixada	59,3	
III	<i>Com ácido láurico:</i>		Solução monofásica de ácido graxo em etanol.
	Secagem com secador - face lixada	99,6	
	Secagem com secador - face não lixada	82,1	
	Secagem em estufa - face lixada	107,8	
	Secagem em estufa - face não lixada	97,3	
	<i>Com ácido esteárico:</i>		
	Secagem com secador - face lixada	101,6	
	Secagem com secador - face não lixada	109,0	
Secagem em estufa - face lixada	78,9		
Secagem em estufa - face não lixada	99,5		
IV	Sem variações.	< 10	As amostras reagiram violentamente nesta solução, com grande liberação gasosa, o que turvou e alterou a cor da solução, bem como o aspecto final da amostra(Figura 6). Houve espalhamento da gota d'água na superfície impossibilitando sua medição.
V	Face lixada	155,5*	*Melhor resultado obtido. Imagens da gota d'água sobre a superfície são mostradas na Figura 7.
	Face não lixada	139,2	
	Face lixada sem enxague	104,9	

Figura 4 - Aspecto da solução de ácido esteárico em água do tratamento pelo Método I: (a) a temperatura ambiente, (b) aquecida a 60 °C, e (c) após esfriar na temperatura ambiente

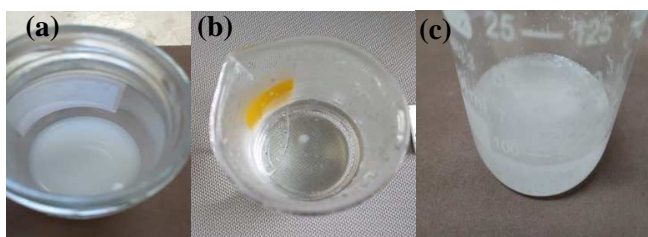


Figura 5 - Aspecto visual (a) da superfície da amostra, (b) da solução aquecida a 75°C, (c) da solução na temperatura ambiente após o tratamento pelo Método II e (d) ácido esteárico solidificado

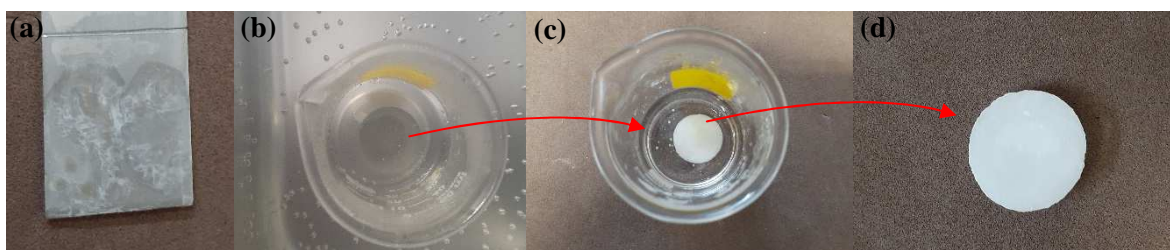




Figura 6 - Aspecto (a) da amostra e (b) da solução após o tratamento pelo Método IV

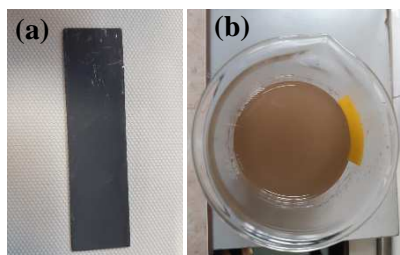
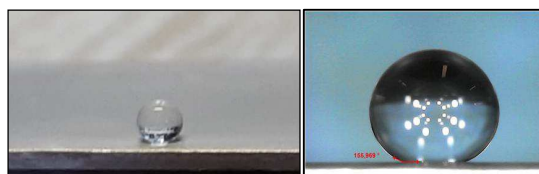


Figura 7 - Imagens de uma gota d'água sobre a superfície tratada pelo Método V



Os métodos químicos apresentam variáveis importantes de serem consideradas no processo. Tais variáveis incluem aspectos relacionados à natureza do substrato metálico, soluções empregadas, temperatura e tempo de tratamento das etapas do processo, procedimentos de enxague e secagem, entre outros. A análise dos resultados permite inferir que o uso de soluções aquosas de ácidos graxos (esteárico ou láurico) possibilita a formação de emulsões durante o preparo, e a separação de fases (a oleosa permanece sobrenadante) durante o tratamento em temperatura igual ou acima de 65°C. Como consequência obtém-se amostras com manchas superficiais esbranquiçadas, oriundas da remoção incompleta do ácido graxo excedente na operação de enxague. A não uniformidade da superfície acarreta variações no grau de hidrofobicidade das amostras. O lixamento da superfície é capaz de promover microasperidades que, de uma maneira geral, parece favorecer a hidrofobicidade. Assim como o emprego de ácido esteárico aparenta ser mais efetivo que o ácido láurico, o qual exige o uso em maior concentração. Os processos que envolvem o uso de soluções fortemente ácidas, à base de HCl, ou alcalinas, à base de NaOH, promovem severo ataque químico na superfície, visto que o alumínio é rapidamente atacado nestes meios, o que acaba alterando o aspecto final da amostra, podendo comprometer o sua comercialização e uso.

O tratamento baseado no processo de Feng et al. (2016), Método V, foi o único que apresentou a obtenção de uma superfície super-hidrofóbica, com  $\theta > 150^\circ$ . Também mostrou ser o mais amigável ao meio ambiente por empregar solução aquosa, sem o uso de substâncias tóxicas ou perigosas. Evidentemente a análise por técnicas microscópicas, espectroscópicas e eletroquímicas, entre outras, devem ser empregadas a fim de caracterizar a superfície obtida.

### 3 Conclusão

Superfícies super-hidrofóbicas, com ângulo de contato superfície/água de 155°C, foram obtidas em alumínio AA100 H14 empregando um método simples de duas etapas considerando água em ebulição e uma solução aquosa contendo dimetilformamida e ácido esteárico a 65°C. O método não requer equipamentos sofisticados, nem tampouco requer ou produz substâncias tóxicas perigosas ou poluentes, capazes de causar efeitos prejudiciais à saúde humana e ao meio ambiente, sendo, por isto, considerado um processo ecoamigável de tratamento de superfícies metálicas.



## Referências

- CHEN, C.; et al. "A green one-step fabrication of superhydrophobic metallic surfaces of aluminum and zinc". **Journal of Alloys and Compounds**, v. 711, 2017, p. 506 - 513.
- DARMANIN, T.; et al. "Superhydrophobic surfaces by electrochemical processes". **Advanced Materials**, v. 25, 2013, p. 1378–1394.
- ESCOBAR, A.M.; LLORCA-ISERN, N. "Superhydrophobic coating deposited directly on aluminum". **Applied Surface Science**, v. 30, 2014, p. 774–782.
- ENSIKAT, H.J.; et al. "Superhydrophobicity in perfection: the outstanding properties of the lotus leaf". **Beilstein Journal of Nanotechnology**, v. 2, 2011, p. 152–161.
- FENG, L.; et al. "Facile formation of superhydrophobic aluminum alloy surface and corrosion-resistant behavior". **Applied Physics A**, 2016, p. 164-165.
- LATTHE, S.; et al. "Superhydrophobic Surfaces Developed by Mimicking Hierarchical Surface Morphology of Lotus Leaf". **Molecules**, v. 19, 2014, p. 4256-4283.
- LIU, W.; et al. "Investigation on the differences of surface cleaning properties of series of superhydrophobic aluminum alloys". **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 651, 2022, p. 1-12.
- LOMGA, J.; et al. "Fabrication of durable and regenerable superhydrophobic coatings with excellent self-cleaning and anti-fogging properties for aluminium surfaces". **Journal of Alloys and Compounds**, v. 702, 2017, p. 161-170.
- MANOHARAN, K.;BHATTACHARYA, S. "Superhydrophobic surfaces review: Functional application, fabrication techniques and limitations". **Journal of Micromanufacturing**, v. 2, n. 1, 2019, p. 59–78.
- NGUYEN-TRI, P.;et al. "Recent progress in the preparation, properties and applications of superhydrophobic nano-based coatings and surfaces: A review". **Progress in Organic Coatings**, v. 132, 2019, p. 235–256.
- RAN, M.; WENYUE ZHENG, W.; WANG, H. "Fabrication of superhydrophobic surfaces for corrosion protection: a review". **Materials Science and Technology**, 2019, p. 1 - 14.
- RIUS-AYRA, O.; et al. "Robust and superhydrophobic coating highly resistant to wear and efficient in water/oil separation". **Surface & Coatings Technology**, v.364, 2019, p. 330–340.
- ZHANG, D.; WANG, L.; Qian, H.;Li, X.. "Superhydrophobic surfaces for corrosion protection: a review of recent progresses and future directions". **Journal of Coatings Technology and Research**, v. 13, n. 1, 2016, p. 11–29.
- ZHU, J. "A novel fabrication of superhydrophobic surfaces on aluminum substrate". **Applied Surface Science**, v. 447, 2018, p. 363–367.