
Influência do revestimento super-hidrofóbico na resistência à corrosão em liga de Alumínio 5052

Daiana Guerra Sacilotto¹, Jane Zoppas Ferreira²

Abstract

The use of superhydrophobic surfaces has been emphasizing in recent years due to some properties that these coatings present, among them self-cleaning, anti-freeze, anti-adherent and anti-corrosion. In this work super-hydrophobic surfaces were developed using stearic acid and 5052 aluminum alloy as substrate. The solution was prepared using 1% stearic acid (SA) in ethanolic solution. Substrates of original aluminum and sandblasted with alumina particles were used in this study to verify the influence of roughness on the coating properties. The deposition of the film was performed by immersion using the dip-coating equipment. The samples were characterized using contact angle (AC), electrochemical impedance spectroscopy (EIS) and optical profilometry technique. The contact angle analysis showed that the lower wettability of the surface is provided using the sandblasted substrate (158.9°) and it has higher electrochemical impedance when compared to the original aluminum without / with stearic acid.

Keywords: Superhydrophobic coating, Contact angle, Corrosion, Stearic Acid.

Resumo

O emprego de superfícies super-hidrofóbicas vem se destacando acentuadamente nestes últimos anos devido a algumas propriedades que estes revestimentos apresentam, entre os quais a auto-limpeza, anti-gelo, anti-aderente e anti-corrosão. Neste trabalho superfícies super-hidrofóbicas foram desenvolvidas utilizando ácido esteárico e liga de alumínio 5052 como substrato. A solução foi preparada utilizando 1% de ácido esteárico (SA) em solução etanólica. Substratos de alumínio original e jateado com partículas de alumina foram utilizados neste estudo a fim de verificar a influência da rugosidade nas propriedades do revestimento. A deposição do filme foi realizada por imersão utilizando o equipamento de dip-coating. As amostras foram caracterizadas utilizando as técnicas de ângulo de contato (CA), espectroscopia de impedância eletroquímica (EIE) e perfilometria ótica. A análise de ângulo de contato mostrou que a menor molhabilidade da superfície é proporcionada utilizando o substrato jateado (158,9°) e o mesmo apresenta maior impedância eletroquímica quando comparado com o alumínio original sem/com ácido esteárico.

Palavras-chave: Revestimento super-hidrofóbico, Ângulo de contato, Corrosão, ácido esteárico

¹Doutoranda-estudante – LACOR / PPGE3M / UFRGS - Universidade Federal do Rio Grande do Sul.

²Professora Doutora-Docente – LACOR/ PPGE3M / UFRGS - Universidade Federal do Rio Grande do Sul.

Introdução

A molhabilidade de uma superfície, geralmente, é classificada em hidrofílica e hidrofóbica. Superfícies com caráter hidrofílico são facilmente molhadas quando em contato com a água ou soluções aquosas devido ao baixo ângulo de contato (CA), menor que 90° , formado entre a gota de água e a superfície do substrato. Ao contrário, superfícies hidrofóbicas apresentam ângulos de contato superiores a 90° e, conseqüentemente, a água é facilmente repelida da superfície quanto maior o ângulo de contato. Dois parâmetros influenciam no desenvolvimento de superfícies hidrofóbicas: a rugosidade do substrato e a composição química (1)(2). As propriedades que estes revestimentos proporcionam têm despertado a atenção de muitas pesquisas acadêmicas e industrial. Dentre as principais propriedades, destacam-se: auto-limpeza (3)(4), anti-gelo (5)(6), anti-aderente (7), anti-corrosão (8)(9) e separação de água – óleo no tratamento de efluentes (10)(11).

Existem dois modelos teóricos que descrevem a influência da rugosidade do substrato em relação a hidrofobicidade de uma superfície: de Wenzel (12) e Cassie – Baxter (13). Wenzel menciona que a partícula de água interage entre as ranhuras superficiais proporcionadas pela rugosidade, enquanto que o modelo de Cassie – Baxter menciona que devido a presença de ar entre os picos e vales, a superfície não é completamente molhada pela água, sendo assim, repelida mais facilmente da superfície. Entretanto, a rugosidade superficial obtida utilizando processos manuais se ausenta da rugosidade regular, ou seja, não há controle eficaz da distância entre os picos e vales e do tamanho destes. Este estado conhecido como Efeito Pétala, ou ainda, como fase de transição entre os modelos de Wenzel e Cassie – Baxter descreve que a gota forma ângulos de contato superiores à 90° , porém possuem alto ângulo de histerese ou se adesão ao substrato. Este efeito deve-se a heterogeneidade da rugosidade que apresenta micro e nanoestruturas, aumentando a impregnação da gota ao substrato (14).

Neste trabalho foi desenvolvido o revestimento super-hidrofóbico utilizando ácido esteárico sobre liga de alumínio 5052. O processo de jateamento foi realizado, em algumas peças, para verificar o efeito da rugosidade na molhabilidade. A resistência à corrosão foi analisada através do ensaio de espectroscopia de impedância eletroquímica. A molhabilidade e a morfologia superficial foram analisadas utilizando as técnicas de ângulo de contato e perfilometria ótica. Os resultados obtidos foram comparados com amostra de alumínio sem revestimento a fim de comprovar a eficiência do revestimento desenvolvido.

Metodologia

Chapas de liga de alumínio 5052 (7 cm x 4 cm) foram utilizadas como substrato. O processo de jateamento com partículas de óxido de alumina 50 μm foi realizado, em algumas amostras, para a obtenção da rugosidade superficial utilizando o equipamento Basic Master - Renfert. No processo de limpeza os substratos foram desengraxados utilizando o desengraxante alcalino comercial Saloclean 667N. Em seguida, as amostras foram imersas na solução de ácido esteárico, a qual foi preparada utilizando 1% de ácido esteárico (SA - Aldrich Chemistry) em etanol (99%), com agitação magnética, durante 30 minutos. Para a deposição do filme, foi utilizada a técnica de imersão por dip-coating (Elevador de Discos MA 765

Marconi), onde a amostra permaneceu imersa na solução por 3 minutos. Em seguida, o filme foi curado a 80 °C, em estufa previamente aquecida, por 1 h.

A análise do ângulo de contato (CA), gotas de água de 3 μL foram depositadas utilizando o equipamento Drop Shape Analyzer – DSA30 – Krüss. Os resultados apresentados foram obtidos através da média calculada do ângulo de contato de 5 gotas em cada corpo de prova da triplicata. O ensaio de perfilometria ótica permitiu analisar superficialmente a rugosidade obtida pelo processo de jateamento e comparar com as amostras sem tratamento para o aumento da rugosidade. Este ensaio foi realizado utilizando o perfilmetro ótico – Bruker.

O ensaio de espectroscopia de impedância eletroquímica foi realizado utilizando o potenciostato Autolab PGSTAT 302 da marca Ecochemie e uma célula convencional de três eletrodos, sendo o eletrodo de referência de Ag/AgCl saturado e o contra-eletrodo de platina. As medidas foram feitas em potencial de circuito aberto (OCP) em solução de NaCl 0,1 mol/L (pH 6,0), a temperatura ambiente, com exposição de uma área de 0,6 cm^2 do eletrodo de trabalho. O sinal senoidal utilizado foi de 10 mV e a faixa de frequência variou de 10^5 a 10^{-1} Hz. As amostras foram monitoradas em 2 h após contato com o eletrólito de NaCl utilizando o software NOVA. Os resultados das amostras fabricadas foram comparados com o substrato de alumínio 5052 como recebido da empresa, sem revestimento.

Resultados e discussão

A fim de verificar o caráter hidrofóbico das amostras fabricadas, na combinação de superfícies com/sem rugosidade e na presença do ácido esteárico, foram realizados ensaios de ângulo de contato como apresentados na figura 1.

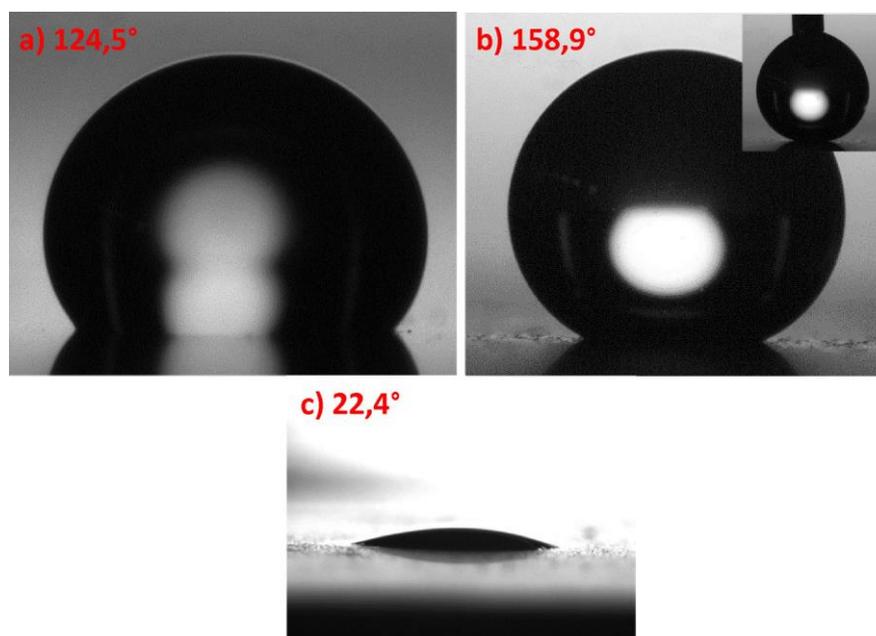


Figura 1 - Ângulo de contato das amostras (a) sem tratamento para o aumento da rugosidade revestida com ácido esteárico (SSJ-SA), (b) superfície com jateamento revestida com ácido esteárico (SCJ-SA) e (c) superfície sem tratamento e sem deposição de revestimento (SSJ-SR).

Comparando as imagens das superfícies com ácido esteárico (a) e (b) com a superfície (c) sem revestimento, observa-se que há uma diferença significativa na molhabilidade da superfície quando da presença do ácido esteárico, indicando que a presença de um material de baixa energia livre superficial torna a superfície hidrofóbica. A amostra (a), fabricada a partir do ácido esteárico com a superfície sem tratamento para aumento da rugosidade superficial, apresentou ângulo de contato de $124,5^\circ$, enquanto que, a amostra (b) que foi tratada superficialmente com o jateamento apresentou ângulo de contato de $158,9^\circ$ mostrando caráter super-hidrofóbico. Esta influência da rugosidade sobre o ângulo de contato é baseada nas teorias de Wenzel e Cassie-Baxter (12)(13). A teoria de Wenzel menciona que o líquido entra em contato com toda a superfície rugosa, ou seja, a gota preenche todas as cavidades presentes na superfície enquanto que o modelo de Cassie-Baxter define que a superfície não é completamente molhada pelo líquido devido a presença de ar entre as depressões (picos e vales) da superfície apresentando, assim, maior ângulo de contato. Assim, a combinação da rugosidade com a baixa energia livre superficial do ácido esteárico tornam-se ideais para o desenvolvimento de superfícies super-hidrofóbicas (15).

A Figura 2 mostra as imagens de perfilometria ótica para as superfícies sem/com jateamento.

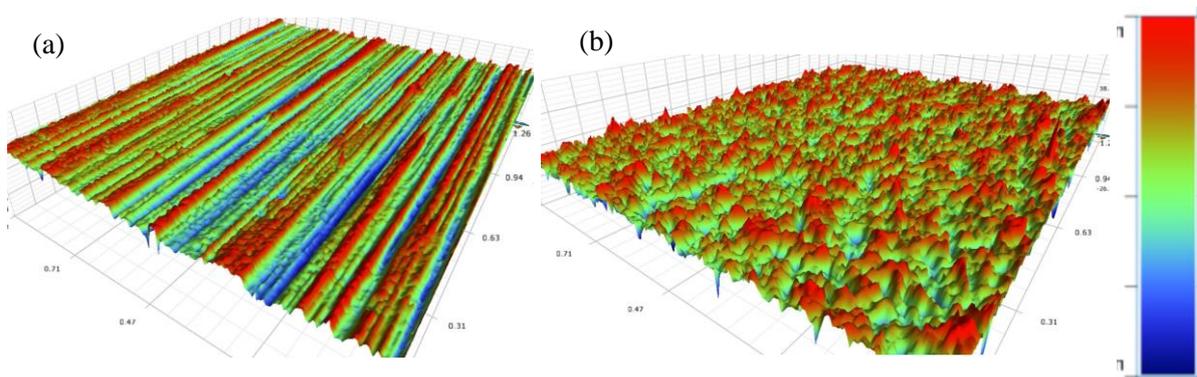


Figura 2 - Perfilometria ótica da amostra (a) sem jateamento superficial (b) com jateamento.

A escala de cores exibida ao lado das imagens representa a profundidade entre os picos e as depressões da rugosidade presente na superfície, onde as regiões vermelhas representam os picos e as regiões que apresentam coloração azul escura, as depressões. Analisando desta forma, a superfície (a) sem jateamento apresenta-se mais irregular que a superfície (b) jateada devido a presença de vales extremamente profundos e picos distribuídos heterogeneamente em toda a superfície. Nota-se que a superfície da amostra (a) apresenta certa rugosidade proveniente do próprio processo de fabricação do alumínio. Enquanto que a superfície (b) apresenta rugosidade mais intensa, com picos e vales definidos, abrangendo toda a superfície da amostra de forma homogênea devido o processo de jateamento. Neste caso, a superfície jateada se aproxima da teoria de Cassie-Baxter favorecendo que o líquido, quando em contato com a superfície, permaneça apoiado nos picos enquanto que o vale é preenchido pelo ar presente no meio.

O estudo de Espectroscopia de Impedância Eletroquímica (EIE) foi realizado para avaliar o desempenho da resistência à corrosão, do revestimento desenvolvido sobre liga de alumínio 5052, utilizando o ácido esteárico e comparando o comportamento com a amostra de alumínio sem revestimento, como apresenta a figura 3.

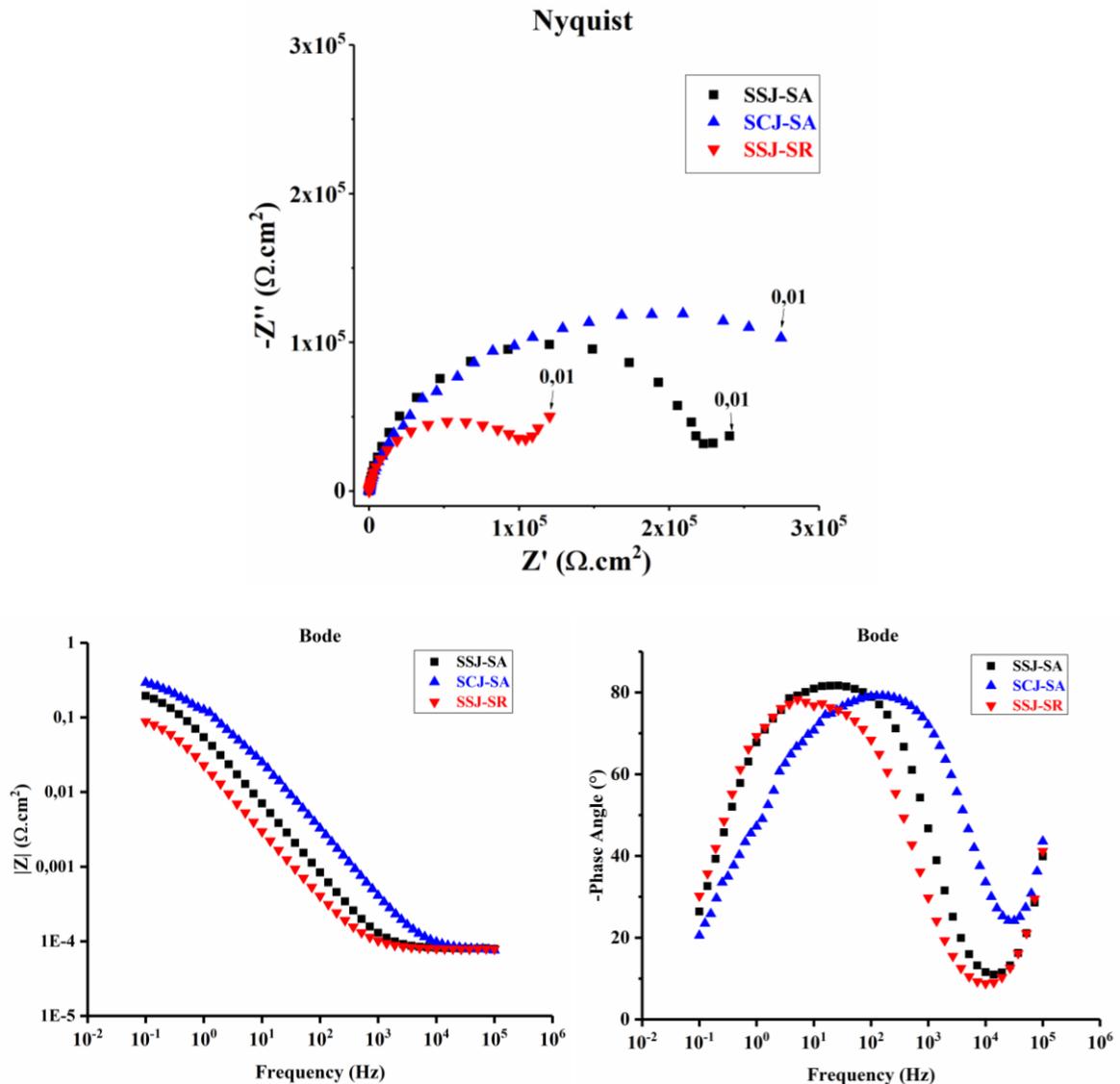


Figura 3 - Espectroscopia de Impedância Eletroquímica das amostras de alumínio com superfície lisa revestida com ácido esteárico (SSJ-SA), superfície jateada revestida com ácido esteárico (SCJ-SA) e Alumínio sem jateamento e revestimento (SSJ-SR) após 2 h de imersão em solução de NaCl 0,1M.

Observando o gráfico de Nyquist conclui-se que a amostra de alumínio SSJ-SR apresenta menor resistência total comparando com as demais amostras estudadas. Este comportamento ocorre porque o óxido de alumínio apresenta em sua superfície poros, de formato hexagonal, além da ausência de revestimento, favorecendo o molhamento da superfície pela solução de cloreto de sódio tornando-a mais suscetível a desenvolver processos corrosivos. No entanto, a resistência à corrosão para as amostras que possuem revestimento hidrofóbico mostra-se superior devido à inibição do contato da superfície do substrato com a solução presente no meio, ou seja, a resistência aumenta conforme maior ângulo de contato, como está evidenciado entre as amostras SSJ-SA e SCJ-SA. Neste caso, a amostra jateada, que apresentou ângulo de contato de $158,9^\circ$ apresenta maior resistência total que a amostra sem jateamento, ângulo de $124,5^\circ$.

O gráfico de Bode mostra que o ângulo teta (ou ângulo de fase) para as três amostras estudadas apresentam comportamentos similares, porém, a frequência em que ocorre cada reação é distinta, resultante da diferença na molhabilidade da superfície. Se analisados na frequência de 1Hz, tem-se que a amostra SSJ-SR possui propriedades menos capacitiva e uma menor impedância que as amostras SSJ-SA e SCJ-SA, que apresentaram maiores ângulos de contato, respectivamente, oferecendo maior proteção ao substrato. O comportamento das amostras com revestimento hidrofóbico em frequência média é atribuído a presença do filme de ácido esteárico, enquanto que, a amostra SSJ-SR apresenta a interação que ocorre com o óxido de alumínio e a solução eletrolítica. Contudo, a resistência anticorrosiva do ácido esteárico torna-se limitada quando em contato com soluções por tempo prolongado, como apresenta a figura 4, após 96h de imersão em solução de NaCl.

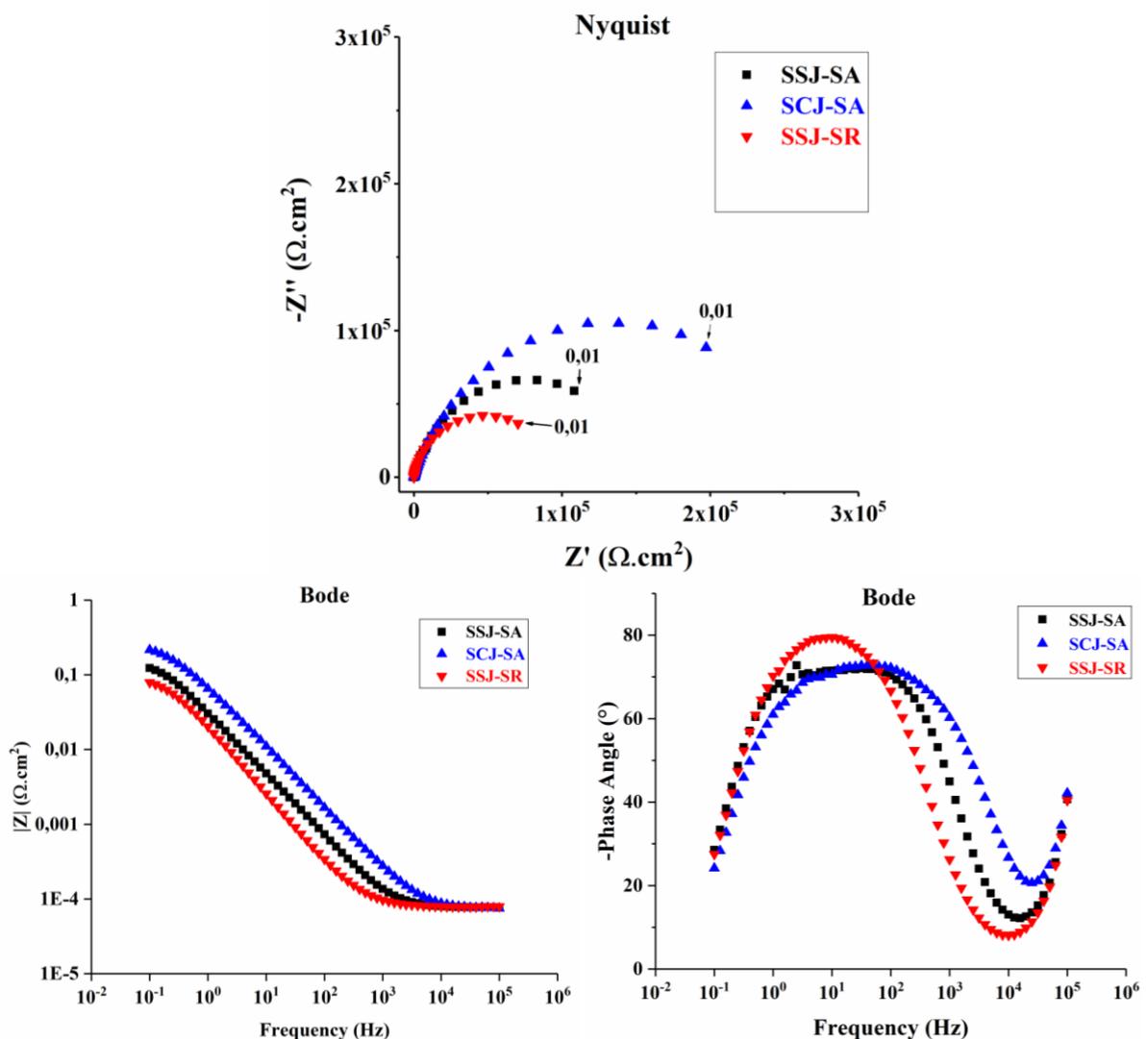


Figura 4 - Espectroscopia de Impedância Eletroquímica das amostras de alumínio com superfície lisa revestida com ácido esteárico (SSJ-SA), superfície jateada revestida com ácido esteárico (SCJ-SA) e Alumínio sem jateamento e revestimento (SSJ-SR) após 96 h de imersão em solução de NaCl 0,1M.

Observa-se que a resistência real da amostra SCJ-SA a decresceu após 94 h de imersão. Realçando este comportamento, a amostra SSJ-SA passou a apresentar a metade da resistência mostrada em 2 h, ou seja, no momento inicial do revestimento em contato com a solução o desempenho protetor oferecido pelo ácido esteárico, efeito barreira da propriedade hidrofóbica, mostrou-se eficaz. Porém, ocorre uma degradação rápida do revestimento favorecendo que os íons Cl^- ataquem o substrato mais facilmente devido ao aumento da molhabilidade superficial. Zhang e colaboradores (16) mencionam que o tempo de imersão durante a deposição do revestimento é um fator essencial para o aumento da espessura e adesão do revestimento, conseqüentemente, a durabilidade e a funcionalidade do filme hidrofóbico serão eficazes por maior tempo, aumentando a resistência à corrosão.

Conclusões

O revestimento hidrofóbico mostrou-se eficiente protetor contra corrosão para o substrato de alumínio 5052, em um momento inicial de interação com a solução eletrolítica de NaCl, devido ao efeito barreira proporcionado pelo revestimento. Porém, o ácido esteárico apresenta uma rápida degradação em meio salino, mostrando-se pouco protetor para aplicações a longo prazo. Uma fácil metodologia foi desenvolvida para a preparação da solução e deposição do filme. A análise de ângulo de contato permite concluir que as amostra sem revestimento demonstrou comportamento de superfície hidrofílica, porém, quando da presença de revestimento, uma notável diferença no ângulo de contato pode ser observada, atingindo ângulo de $158,9^\circ$. O substrato jateado apresenta maior ângulo de contato que o substrato liso ($124,5^\circ$). Desta forma, conclui-se que o filme obtido, através da utilização do ácido esteárico, possui grande potencial para o desenvolvimento de revestimentos super-hidrofóbicos com baixo custo, ressaltando a resistência anticorrosiva limitada nas condições avaliadas neste trabalho.

Referências Bibliográficas

- (1) DORRER, C.; RÜHE, J. Superaerophobicity: Repellence of Air Bubbles from Submerged, Surface-Engineered Silicon Substrates. **Langmuir**, v. 28, n. 42, p. 14968–14973, out. 2012.
- (2) BHARATHIDASAN, T.; KUMAR, S. V.; BOBJI, M. S.; CHAKRADHAR, R. P. S.; BASU, B. J. Effect of wettability and surface roughness on ice-adhesion strength of hydrophilic, hydrophobic and superhydrophobic surfaces. **Applied Surface Science**, v. 314, p. 241–250, set. 2014.
- (3) FENG, L.; ZHU, Y.; WANG, J.; SHI, X. One-step hydrothermal process to fabricate superhydrophobic surface on magnesium alloy with enhanced corrosion resistance and self-cleaning performance. **Applied Surface Science**, v. 422, p. 566–573, nov. 2017.
- (4) KUMAR, D.; WU, X.; FU, Q.; HO, J. W. C.; KANHERE, P. D.; LI, L.; CHEN, Z. Hydrophobic sol-gel coatings based on polydimethylsiloxane for self-cleaning applications. **Materials & Design**, v. 86, p. 855–862, dez. 2015.
- (5) WANG, Z.-J.; KWON, D.-J.; LAWRENCE DEVRIES, K.; PARK, J.-M. Frost formation and anti-icing performance of a hydrophobic coating on aluminum. **Experimental Thermal and Fluid Science**, v. 60, p. 132–137, jan. 2015.
- (6) FENG, L.; ZHANG, H.; MAO, P.; WANG, Y.; GE, Y. Superhydrophobic alumina surface based on stearic acid modification. **Applied Surface Science**, v. 257, n. 9, p. 3959–3963, fev. 2011.
- (7) FENG, L.; LI, S.; LI, Y.; LI, H.; ZHANG, L.; ZHAI, J.; SONG, Y.; LIU, B.; JIANG, L.; ZHU, D. Super-hydrophobic surfaces: from natural to artificial. **Advanced materials**, v. 14, n. 24, p. 1857–1860, 2002.
- (8) CUI, L.-Y.; LIU, H.-P.; ZHANG, W.-L.; HAN, Z.-Z.; DENG, M.-X.; ZENG, R.-C.; LI, S.-Q.; WANG, Z.-L. Corrosion resistance of a superhydrophobic micro-arc oxidation coating on Mg-4Li-1Ca alloy. **Journal of Materials Science & Technology**, v. 33, n. 11, p. 1263–1271, nov. 2017.
- (9) ALONSO FRANK, M.; MELTZER, C.; BRAUNSCHWEIG, B.; PEUKERT, W.; BOCCACCINI, A. R.; VIRTANEN, S. Functionalization of steel surfaces with organic acids: Influence on wetting and corrosion behavior. **Applied Surface Science**, v. 404, p. 326–333, maio 2017.
- (10) LU, X.; PENG, Y.; GE, L.; LIN, R.; ZHU, Z.; LIU, S. Amphiphobic PVDF composite membranes for anti-fouling direct contact membrane distillation. **Journal of Membrane Science**, v. 505, p. 61–69, maio 2016.
- (11) ZHU, X.; LOO, H.-E.; BAI, R. A novel membrane showing both hydrophilic and oleophobic surface properties and its non-fouling performances for potential water treatment applications. **Journal of Membrane Science**, v. 436, p. 47–56, jun. 2013.
- (12) WENZEL, R.N. Resistance of solid surfaces to wetting by water. **Ind. Eng. Chem.**, v.28, p.988–994, 1936.
- (13) CASSIE, A.B.D.; BAXTER, S. Wettability of porous surfaces. **Trans. Faraday Soc**, v.40, p.546–551, 1944.

- (14) FENG, L.; ZHANG, Y.; XI, J.; ZHU, Y.; WANG, N.; XIA, F.; JIANG, L. Petal Effect: A Superhydrophobic State with High Adhesive Force. **Langmuir**, v. 24, n. 8, p. 4114–4119, abr. 2008.
- (15) KHALIFEH, S.; BURLEIGH, T. D. Super-Hydrophobic Stearic Acid Layer Formed on Anodized High Purified Magnesium for Improving Corrosion Resistance of Biodegradable Implants. **arXiv preprint arXiv:1706.09508**, 2017.
- (16) ZHANG, Y.; TANG, S.; HU, J.; LIN, T. Formation mechanism and corrosion resistance of the hydrophobic coating on anodized magnesium. **Corrosion Science**, v. 111, p. 334–343, out. 2016.